

Rafael Levi Coelho

**Síntese, Caracterização e Estudo de Novos Cristais Líquidos
Curvados e/ou Policatenares derivados de Chalcona e Cianopiridina**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Coelho, Rafael Levi

Síntese, Caracterização e Estudo de Novos Cristais Líquidos Curvados e/ou Policatenares derivados de Chalcona e Cianopiridina / Rafael Levi Coelho ; orientador, Hugo Alejandro Gallardo - Florianópolis, SC, 2016.
186 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências


1. Química. 2. Cristais Líquidos. 3. Cianopiridina. 4. Luminescência. I. Gallardo, Hugo Alejandro . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

Rafael Levi Coelho


**Síntese, Caracterização e Estudo de Novos Cristais Líquidos
Curvados e/ou Policatenares derivados de Chalcona e Cianopiridina**

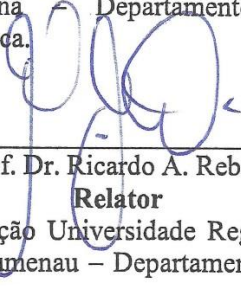
Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
**Doutor em Química no Programa de Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.**


Florianópolis, 12 de agosto de 2016.



Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

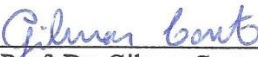
Banca Examinadora:

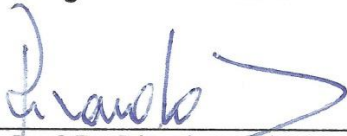

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina - Departamento de
Química.


Prof. Dr. Ricardo A. Rebelo
Relator
Fundação Universidade Regional
de Blumenau - Departamento de
Química.


Prof. Dra. Juliana Echer
Universidade Federal de Santa
Catarina - Departamento de
Física.


Prof. Dr. Antônio L. Braga
Universidade Federal de Santa
Catarina - Departamento de
Química.


Prof. Dr. Gilmar Conte
Universidade de Estado de Santa
Catarina - Departamento de
Engenharia Ambiental.


Prof. Dr. Ricardo J. Nunes
Universidade Federal de Santa
Catarina - Departamento de
Química.

Este trabalho é dedicado a minha família, minha noiva Andreia, minha enteada/filha Pâmela e meus queridos pais Sérgio e Ondina, bem como aos meus colegas de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Com muito carinho e respeito ao meu orientador e amigo professor Hugo Gallardo, que ao longo de todo o doutorado tem me orientado com conhecimentos e conselhos, sempre com muita compreensão.

Aos professores e colegas de trabalho do departamento de física, Ivan Helmuth Bechtold e Marta Elisa Rosso Dotto, pelos conselhos, votos de confiança e pela sabedoria que me fez crescer e amadurecer enquanto acadêmico.

Aos professores e funcionários da Pós-graduação em química da UFSC, professores, Ademir Neves, Antônio Luiz Braga, Faruk Nome, Luiz Madureira, Miguel Soriano, Vanderlei Machado, bem como os secretários da pós-graduação, Jadir e Graça, e demais professores por todo apoio e conhecimento transmitido.

Ao relator, professor Ricardo A. Rebelo, pelas correções e considerações realizadas neste trabalho, que certamente enriqueceram não só o conteúdo do mesmo quanto o meu conhecimento.

À minha família, principalmente minha noiva Andréia que sempre com muito amor e compreensão esteve ao meu lado em momentos de muita alegria, e por vezes de tristeza durante as dificuldades que enfrentei ao longo do doutorado. Assim como meus pais, Sérgio e Ondina, que certamente sempre estiveram juntos comigo participando ativamente de minha vida.

Aos meus grandes amigos e colegas de laboratório, que alegraram muito os meus dias de pesquisa, principalmente quando tudo dava errado. Molin, Frizon, Ratto, Hugo Braga, Patricia (Japa), Eduard, Dani, Behamand, Edivandro (Didi), Saúl, Marli, Juliana, Alana, Danilo, Paola, Priscila, Renato. Bem como aos demais colegas da pós Celso, Adriana, Welman, Jamal, Subal, Tales, José, Ismael, Latino, Juliano, dentre outros tantos.

À central de análises, ao departamento de química da UFSC, e ao CEBIME pelas análises realizadas.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

À CAPES, CNPq e ao INCT/Catalise pelo suporte financeiro.

Vencer a si próprio é a maior das vitórias.

(Platão)

RESUMO

Nesta tese são descritas a síntese, a caracterização e os estudos das propriedades térmicas, mesomórficas e ópticas de três novas séries de compostos curvados e policatenares curvados derivadas de chalcona e cianopiridina. Os compostos sintetizados tiveram suas estruturas e purezas confirmadas através de técnicas espectroscópicas de IV, RMN ^1H e ^{13}C , ponto de fusão e espectrometria de massas. As propriedades térmicas e mesomórficas foram investigadas por MOLP, DSC, TGA e DRX. Simultaneamente as propriedades fotofísicas foram estudadas em solução através de espectroscopia de absorção UV-vis e emissão de fluorescência. As moléculas alvo foram divididas em três séries de compostos, de acordo com a anisometria empregada. Desta forma um estudo sistemático do efeito das modificações estruturais sobre as propriedades térmicas, mesomórficas e fotofísicas dos materiais pode ser aprofundado. Foram sintetizados e estudados nove compostos inéditos, em estruturas policatenares curvadas e/ou curvadas alongadas objetivando-se obter cristais líquidos com mesomorfismo colunar, ou mesofases altamente organizadas e polares para as estruturas alongadas. Destes, quatro apresentaram comportamento líquido cristalino conforme esperado com mesomorfismo colunar hexagonal (Col_h) à temperatura ambiente e ainda mesofases do tipo banana. Todos os compostos apresentaram boa estabilidade térmica, decompondo-se acima de 260 °C. Cinco dos compostos finais apresentaram fluorescência na região do azul (371 – 372 nm) e bons rendimentos quânticos entre 18 e 27%. A alteração da anisometria pouco influenciou nas propriedades ópticas, fazendo com que o heterociclo cianopiridina entre unidades π -conjugadas, seja uma boa alternativa para a construção de novos materiais líquido cristalinos luminescentes.

Palavras-chave: Cristais líquidos, Cianopiridina, Luminescência.

ABSTRACT

In this thesis are described the synthesis, characterization and study of thermal, mesomorphic and optical properties of three new series of bent-shaped and polycatenar bent-shaped compounds derived from chalcone and cyanopyridine. The synthesized compounds had their structures and purity confirmed by spectroscopic techniques IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR, melting point and HRMS. The thermal and mesomorphic properties were investigated by MOLP, DSC, TGA and XRD. Simultaneously the photophysical properties of some compounds were studied in solution by UV-vis absorption and emission spectroscopy. Target compounds were divided in three series, according to anisometry used. Thus the systematic study of the effect of structural changes on the thermal, mesomorphic and photophysical properties of materials can be further investigated. Nine new compounds were synthesized and studied, in polycatenar bent-shaped and /or bent-shaped elongated, in order to obtain compounds forming columnar phases, or with highly organized and polar phases. Of these, four compounds showed liquid crystalline behavior as expected with columnar phases (Col_h) at room temperature and *banana* phases. All compounds exhibited high thermal stability above 260 °C. Five of the final compounds showed fluorescence in the blue region (371 – 372 nm) and good quantum yields between 18 and 27 %. The alteration of anisometry, had little influence on the optical properties, causing the cyanopyridine heterocycle among π -conjugated units is a good alternative to building new liquid crystalline luminescent materials.

Keywords: Liquid crystals, Cyanopyridine, Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura molecular do benzoato de colesterila e exemplos de texturas colestéricas, <i>oily streaks</i> à esquerda e <i>fingerprint</i> à direita. ⁶	34
Figura 2.	Exemplos de moléculas anfifílicas (a), representação genérica de um anfifílico (b), organização micelar (c); mesofase hexagonal (d); mesofase lamelar (e). ⁵	37
Figura 3.	Representação estrutural (a), e esquemática (b), de um CLC.	39
Figura 4.	Texturas características das mesofases esmética (Sm, <i>focal conic</i>), nemática (N, <i>schilieren</i>) e colestérica (Ch, <i>cholesteric polygonal fingerprint</i>). ⁶	40
Figura 5.	Ilustração organizacional em camadas nas mesofases SmA (a) e SmC (b). ²	41
Figura 6.	Ilustrações organizacionais das moléculas nas mesofases nemática (a) e colestérica (b). ²	42
Figura 7.	Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos, derivados de benzeno-hexa-alcanoatos. ²⁴	43
Figura 8.	Representação estrutural de um trifenileno líquido cristalino discótico.	44
Figura 9.	Ilustração das moléculas ou unidades mesogênicas (a), coluna plástica (b), coluna helicoidal (c), coluna desordenada (d) ou coluna ordenada (e) em arranjo estrutural das mesofases Col _h , Col _r e Col _{ob}	45
Figura 10.	Ilustração organizacional de moléculas discóticas em mesofases N _D (a); N _D * (b); N _C (c) e N _L (d). ^{33, 34}	46
Figura 11.	Exemplos de texturas colunares. ⁶	46
Figura 12.	CL que apresentam mesofases colunares em <i>designs</i> , <i>star shaped</i> (a); ³⁶ <i>butterfly-shaped</i> (b); ³⁷ <i>half disk shaped</i> (c); ³⁹ <i>policatenar</i> (d) ⁴¹ e <i>bent-shaped</i> (e). ⁴²	47

Figura 13. Modelo esquemático de cristal líquido fasmídico ou policatenar, Hexacatenar (a), Tetracatenar (b).	48
Figura 14. Séries relatadas por Alstermark e colaboradores ⁴⁷ em mesógenos bifurcados policatenares, com mesofases SmC, Col _{ob} , Col _h Cub e N em duas séries.	49
Figura 15. Série de cristais líquidos policatenares sintetizada por Yang e colaboradores com as diferentes conformações adotadas pela molécula em (a) e (b), e em (c) duas moléculas formando um disco seguindo a conformação (a). ⁴⁴	50
Figura 16. Estruturas hexacatenares sintetizadas por Tsai e colaboradores e proposta de arranjo discótico. ⁴³	50
Figura 17. Cristal líquido curvado e representação esquemática com indicação da direção de polarização pelo vetor diretor (P).....	52
Figura 18. Representação esquemática do arranjo molecular SmCP em arranjos ferroelétrico e antiferroelétrico.....	52
Figura 19. Representação esquemática da orientação média das moléculas em relação ao plano das camadas (k), e o sentido do eixo polar (P), através das rotações horária ou anti-horária de (n) em direção a (k), estabelecendo quiralidade (-) em (a) e (+) em (b).	53
Figura 20. Diferentes arranjos Col _r para mesofases tipo banana B ₁	54
Figura 21. Exemplos de formas anisométricas não convencionais, como metalomesógenos (a), ⁶⁰ dímeros (b), ⁶² em forma de anel (c), ⁶¹ em forma de cone (d). ⁶³	55
Figura 22. Diagrama de Perrin-Jablonski.	56
Figura 23. Séries relatadas por Doshi e colaboradores com mesomorfismo Sm e N (a), ⁷² SmA e N (b e d), ^{74, 75} e N (c e e). ^{22, 76}	59

Figura 24. Série de estruturas sintetizadas por Lim e colaboradores apresentando mesofases SmA, monotrópicas e enantiotrópicas. ⁷⁷	59
Figura 25. Série de moléculas sintetizadas por Kotadiya e Bhoya com mesofases esmétricas e nemáticas. ¹⁹	60
Figura 26. Séries sintetizadas por Ahipa e colaboradores e suas respectivas temperaturas de transição de fase (a), ⁸¹ (b), ⁸⁴ e (c). ⁸⁵	61
Figura 27. Séries propostas de novos compostos curvados e policatenares com potencial atividade mesomórfica e ou luminescente.....	65
Figura 28. Espectro de RMN ¹ H da chalcona intermediária 3 , em DMSO- <i>d</i> ₆ (400 MHz).....	70
Figura 29. Espectro de RMN ¹³ C da chalcona intermediária 3 , em DMSO- <i>d</i> ₆ (100 MHz).....	71
Figura 30. Espectro de RMN ¹ H do intermediário cianopiridina 4 em CDCl ₃ com gotas de DMSO- <i>d</i> ₆ (400 MHz).....	73
Figura 31. Espectro de RMN ¹³ C da cianopiridina intermediária 4 , em CDCl ₃ com gotas de DMSO- <i>d</i> ₆ (100 MHz).....	74
Figura 32. Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr do intermediário alquilado 7a	76
Figura 33. Espectro de RMN ¹ H do ácido carboxílico terminal 8a em CDCl ₃ (200 MHz).....	78
Figura 34. Espectro de RMN ¹ H do ácido carboxílico alongado 9 em CDCl ₃ com gotas de DMSO- <i>d</i> ₆ (200 MHz).....	80
Figura 35. Espectro de RMN ¹ H do intermediário ácido 14 em CDCl ₃ com gotas de DMSO- <i>d</i> ₆ (200 MHz).....	82
Figura 36. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos dos espectros de RMN ¹ H dos compostos 15d e 8d em CDCl ₃ (400 e 200 MHz, respectivamente).....	85

Figura 37. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final 15a em CDCl_3 (400 MHz).	86
Figura 38. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C para o éster final 15a em CDCl_3 (100 MHz).	87
Figura 39. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final 15b em CDCl_3 (200 MHz).	88
Figura 40. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final 15c em CDCl_3 (400 MHz).	89
Figura 41. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final 16a em CDCl_3 (400 MHz).	91
Figura 42. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C do éster final 16a em CDCl_3 (100 MHz).	92
Figura 43. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final 16b em CDCl_3 (400 MHz).	93
Figura 44. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final 16c em CDCl_3 (200 MHz).	94
Figura 45. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final 16d em CDCl_3 (400 MHz).	95
Figura 46. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final 17a em CDCl_3 (400 MHz).	98
Figura 47. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C do éster final 17a em CDCl_3 (400 MHz).	99

Figura 48. Espectro de RMN ^1H do éster final 17b em CDCl_3 (400 MHz).....	100
Figura 49. Micrografias de texturas Col_h formadas após o resfriamento para 15c : a. Textura <i>fan-shaped</i> focal cônica a 30,2 °C; b. Textura pseudo focal cônica <i>fan-shaped</i> a 36.5 °C. Ampliação 20x.....	103
Figura 50. DSC do éster 15c , corrida 1 em azul e corrida 2 em preto à taxas de 10 °C min^{-1}	104
Figura 51. Micrografias de texturas pseudo focal cônicas Col_h formadas após o resfriamento para 16c : a. a 39,2 °C; b. a 38,8 °C. Ampliação 20x.....	105
Figura 52. DSC do éster final 16c da segunda corrida em uma taxa de 10 °C min^{-1}	106
Figura 53. Micrografias de texturas formadas após o resfriamento para 17a : a. Aparecimento de mesofase B (179 °C); b. Crescimento da textura de mesofase B (172 °C); c. Textura <i>fan-like</i> em aquecimento, mesofase B (173 °C); d. Textura <i>fan-like</i> em aquecimento, mesofase B (155 °C). Ampliação 20x.....	107
Figura 54. DSC do éster final 17a na segunda corrida em uma taxa de 10 °C min^{-1}	108
Figura 55. Micrografias de texturas <i>fan-like</i> de mesofase B para 17b : a. em (171 °C), no aquecimento; b. em (152 °C), no resfriamento. Ampliação 20x	109
Figura 56. DSC do éster final 17b na segunda corrida em uma taxa de 10 °C min^{-1}	109
Figura 57. Difratogramas de raios X: a. Difratograma de 15c a 35 °C; b. Difratograma de 16c a 25 °C, ambos em mesofase Col_h	111
Figura 58. Representação esquemática de diferentes conformações adotadas pelos cristais líquidos na organização sugerida para o composto 16c em meio	

	disco com duas moléculas por disco em um padrão de empacotamento hexagonal.....	113
Figura 59.	Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio com concentração de 1×10^{-5} M, para os compostos da Série 15	114
Figura 60.	Espectros de absorção e emissão em solução de clorofórmio em concentração de 1×10^{-5} M, para os compostos da Série 16	115
Figura 61.	Espectros de absorção e emissão em solução de clorofórmio em concentração de 1×10^{-5} M, para os compostos da Série 17	116
Figura 62.	Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário 8b em CDCl_3 (200 MHz).....	171
Figura 63.	Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário 8c em CDCl_3 (200 MHz).....	171
Figura 64.	Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário 8d em CDCl_3 (200 MHz).....	172
Figura 65.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 15b em CDCl_3 (100 MHz).....	172
Figura 66.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 15c em CDCl_3 (100 MHz).....	173
Figura 67.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 16b em CDCl_3 (100 MHz).....	173
Figura 68.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 16c em CDCl_3 (100 MHz).....	174
Figura 69.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 16d em CDCl_3 (100 MHz).....	174
Figura 70.	Espectro de RMN ^{13}C do éster final 17b em CDCl_3 (100 MHz).....	175
Figura 71.	Espectro de massas do éster final 15a	175
Figura 72.	Espectro de massas do éster final 15b	176
Figura 73.	Espectro de massas do éster final 15c	176
Figura 74.	Espectro de massas do éster final 16a	177

Figura 75. Espectro de massas do éster final 16b	177
Figura 76. Espectro de massas do éster final 16c	178
Figura 77. Espectro de massas do éster final 16d	178
Figura 78. Espectro de massas do éster final 17a	179
Figura 79. Espectro de massas do éster final 17b	179
Figura 80. Termograma de DSC do éster final 15a	180
Figura 81. Termograma de DSC do éster final 15b	180
Figura 82. Termograma de DSC do éster final 16a	181
Figura 83. Termograma de DSC do éster final 16b	181
Figura 84. Termograma de DSC do éster final 16d	182
Figura 85. Termograma de TGA do éster final 15a	182
Figura 86. Termograma de TGA do éster final 15b	183
Figura 87. Termograma de TGA do éster final 15c	183
Figura 88. Termograma de TGA do éster final 16a	184
Figura 89. Termograma de TGA do éster final 16b	184
Figura 90. Termograma de TGA do éster final 16c	185
Figura 91. Termograma de TGA do éster final 16d	185
Figura 92. Termograma de TGA do éster final 17a	186
Figura 93. Termograma de TGA do éster final 17b	186

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema I.	Séries sintetizados por Kozhevnikov e colaboradores, (a.) série de ciano 1,2,4-triazinas com comportamento monotrópico e (b.) série de cianopiridinas sintetizada através de Diels-Alder reversa, com comportamento enantiotrópico. ⁷⁸ 63
Esquema II.	Esquema da retróssíntese de obtenção das Séries 15 , 16 e 17 67
Esquema III.	Rota sintética convergente para as Séries 15 , 16 e 17 68
Esquema IV.	Síntese da <i>trans</i> -1,3- <i>bis</i> (4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona 3 69
Esquema V.	Mecanismo proposto para a síntese de 3-ciano-4,6- <i>bis</i> (fenil)-2-metoxipiridina via chalcona. ^{92, 93, 94} 72
Esquema VI.	Síntese da 3-ciano-4,6- <i>bis</i> (4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina 4 72
Esquema VII.	Reação de esterificação dos ácidos carboxílicos comerciais 5a-c 75
Esquema VIII.	Reação de alquilação dos ésteres 6a-d 76
Esquema IX.	Reação de hidrólise dos ésteres 7a-d 77
Esquema X.	Reações de Esterificação de Steglich e Oxidação para a obtenção do ácido carboxílico alongado 9 79
Esquema XI.	Rota sintética de obtenção do ácido carboxílico alongado 14 81
Esquema XII.	Métodos de síntese dos cloretos de acila e cloretos de acila empregados na etapa final. 83
Esquema XIII.	Mecanismos propostos para a síntese de cloretos de acila. 84
Esquema XIV.	Reação de esterificação para os ésteres finais da Série 15 84
Esquema XV.	Reação de obtenção dos ésteres finais da Série 16 90

Esquema XVI. Reação de obtenção dos ésteres finais da Série 17.....	96
Esquema XVII. Mecanismo proposto para a ação catalítica de DMAP em reação de esterificação.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais 15a-c	90
Tabela 2. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais 16a-d	96
Tabela 3. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais 17a-b	101
Tabela 4. Temperaturas de Transição de Fase (°C), entalpias de transição (kJ mol ⁻¹) e temperaturas de decomposição (°C) dos compostos finais 15a-c , 16a-d e 17a-b	102
Tabela 5. Dados das difrações de raios X para os compostos 15c e 16c em mesofases Col _h	112
Tabela 6. Propriedades ópticas de absorção no UV-vis (nm), emissão fluorescente (nm), deslocamento de Stokes (nm) e rendimentos quânticos Φ_F (%).	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a = Parâmetro de cela unitária (Å^3)

APPI = Atmospheric pressure photoionization (Fotoionização a pressão atmosférica)

B = Mesofase banana

CDCl_3 = Clorofórmio deuterado

Ch = Mesofase colestérica

CL = Cristal líquido

CLL = Cristal líquido liotrópico

CLT = Cristal líquido termotrópico

CMC = Concentração micelar crítica

Col = Mesofase colunar

Col_h = Mesofase colunar hexagonal

Col_{ob} = Mesofase colunar oblíquo

Col_r = Mesofase colunar retangular

Cr = Cristal (fase sólida)

Cub = Mesofase cúbica

$\text{DMSO-}d_6$ = Dimetilsulfóxido deuterado

DSC = Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial de varredura)

h = Distância entre mesógenos (Å)

HRMS = High resolution mass spectra (Espectro de massas de alta resolução)

Iso = Isotrópico (fase líquida)

IV = Infravermelho

MOLP = Microscopia óptica de luz polarizada

M_x = Mesofase desconhecida

N = Mesofase nemática

N^* = Mesofase nemática quiral

N_C = Mesofase nemática colunar

N_D = Mesofase nemática discótica

N_L = Mesofase nemática lateral

OLED's = Organic light emitting diodes (Diodos orgânicos emissores de luz)

Ph = Phenyl (Anél fenílico)

ppm = Partes por milhão

RMN = Ressonância magnética nuclear

S_m = Mesofase esmética

TBAB = Brometo de tetra-*n*-butil amônio

TEA = Trietilamina

TGA = Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)

TLC = Thin-layer chromatography (Cromatografia de camada fina)

UV-vis = Ultravioleta Visível

XRD = X-ray diffraction (Difração de raio X)

Z = Número de mesógenos por disco

Φ_F = Rendimento quântico de fluorescência

ΔH = Variação de entalpia (kJ mol^{-1})

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	33
1.1.	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	33
1.1.1.	Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs).....	36
1.1.2.	Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs).....	37
1.1.2.1.	Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos.....	39
1.1.2.2.	Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos.....	43
1.1.2.3.	Cristais Líquidos Policatenares.....	48
1.1.2.4.	Cristais Líquidos Curvados.....	51
1.1.2.5.	Cristais Líquidos Termotrópicos Não Convencionais.....	54
1.2.	LUMINESCÊNCIA.....	56
1.3.	CHALCONAS EM CRISTAIS LÍQUIDOS.....	58
1.4.	HETEROCICLO CIANOPIRIDINA EM CRISTAIS LÍQUIDOS.....	60
2.	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	65
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	66
2.1.1.	Objetivos Específicos.....	66
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
3.1.	MÉTODOS DE SÍNTESE ADOTADOS E CARACTERIZAÇÕES.....	67
3.1.1.	Síntese dos Núcleos Curvados.....	69
3.1.1.1.	Síntese do Núcleo <i>trans</i> -1,3- <i>bis</i> (4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3).....	69
3.1.1.2.	Síntese do Núcleo 3-ciano-4,6- <i>bis</i> (4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina (4).....	71
3.1.2.	Síntese das Unidades Terminais.....	75
3.1.3.	Síntese das Séries 15 , 16 e 17 dos compostos finais.....	82
3.1.3.1.	Síntese dos Ésteres Finais da Série 15	84
3.1.3.2.	Síntese dos Ésteres Finais da Série 16	90
3.1.3.3.	Síntese dos Ésteres Finais da Série 17	96

3.2.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS DOS COMPOSTOS DAS SÉRIES 15, 16 E 17	101
3.3.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS SÉRIES 15, 16 E 17	114
4.	CONCLUSÃO	119
5.	PARTE EXPERIMENTAL	121
5.1.	SÍNTESES.....	123
6.	REFERÊNCIAS	145
7.	ANEXOS	159
7.1.	ARTIGO RELACIONADO À TESE PUBLICADO.....	159
7.2.	ESPECTROS DE RMN ¹ H E ¹³ C.....	171
7.3.	ESPECTROS DE MASSAS.....	175
7.4.	TERMOGRAMAS DE DSC.....	180
7.5.	TERMOGRAMAS DE TGA.....	182

1. INTRODUÇÃO

A química em sua essência é a ciência que estuda a matéria e suas transformações, sendo uma ferramenta fundamental para entender e moldar a natureza, de forma a satisfazer as necessidades humanas.¹

Neste sentido, ao longo da história o ser humano tem feito uso da ciência para descobrir e estudar novas substâncias, e há cerca de 125 anos os cristais líquidos foram descobertos, através do estudo de compostos naturais.² Desde então, entre o puro saber científico e a efetiva aplicação tecnológica, os cristais líquidos têm encontrado lugar de destaque na vida cotidiana.

Muito utilizados em displays na montagem de telas para celulares, monitores de computadores e televisores, relógios, painéis de veículos, sensores de temperatura, e até mesmo em lasers de cristal líquido, devido a serem materiais que necessitam de quantidades inexpressivas de energia para mudarem de fase através de estímulos externos, como temperatura, campos elétricos ou pressão.³

O estudo dos cristais líquidos também desenvolve a multidisciplinariedade na ciência, sendo que nos últimos anos eventos científicos cada vez maiores, têm atraído profissionais de diversas áreas, como químicos, físicos, engenheiros de materiais, biólogos e médicos. O que demonstra um interesse cada vez maior sobre este tema. Os químicos fazem uso da síntese orgânica para preparar e desenvolver novos materiais com propriedades líquido cristalinas.

1.1. CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos foram descobertos em 1888, quando o botânico austríaco Friedrich Reinitzer, através de estudos envolvendo um derivado de colesterol, observou um comportamento atípico na fusão do benzoato de colesterila. Em 145,5 °C este passava de sólido para um líquido turvo, e em 178,5 °C o líquido turvo passava para um líquido transparente.²

Reinitzer ainda observou, durante o processo de resfriamento, uma iridescência (fenômeno óptico que faz com que certas superfícies reflitam as cores do arco-íris) que desaparecia enquanto o composto rapidamente solidificava-se na forma cristalina.²

Essas observações intrigaram Reinitzer que as apresentou a Otto Lehmann, um físico alemão, que iniciou uma criteriosa e sistemática investigação sobre este material, estudando as propriedades ópticas através de um microscópio de luz polarizada.

Lehmann concluiu que a substância investigada por Reinitzer não apresentava impurezas que fossem capazes de explicar a existência de duas temperaturas de fusão. Assim, concluiu que estava diante de um novo material que possuía tanto propriedades de fluidez, característica dos líquidos isotrópicos, como propriedades anisotrópicas, no caso da reflexão seletiva de luz, característica dos sólidos cristalinos.²

Assim Lehmann atestou que a fase turva e a iridescência, citadas por Reinitzer, descreviam uma fase intermediária da matéria, estando entre os estados sólido e líquido. A estes compostos Lehmann chamou de “*fließende krystalle*” ou cristais fluidos.⁴ Estudos posteriores comprovaram que tais compostos apresentavam um novo estado termodinâmico da matéria.⁵

A Figura 1 apresenta a estrutura do benzoato de colesterila, bem como exemplos de texturas ópticas colestéricas observadas em microscópio, como *oily streaks* à esquerda e *fingerprint* à direita.

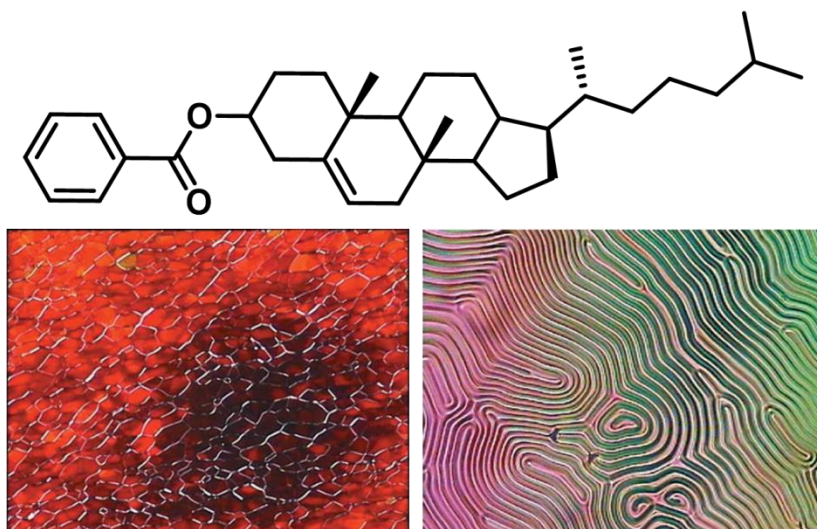


Figura 1. Estrutura molecular do benzoato de colesterila e exemplos de texturas colestéricas, *oily streaks* à esquerda e *fingerprint* à direita.⁶

Mais tarde, em 1922, Georges Friedel fez uma publicação de revisão sobre este tipo de material, intitulada como “Os estados mesomorfos da matéria”.

Definições mais resentes sobre os cristais líquidos os caracterizam por apresentarem a fluidez dos líquidos, e as propriedades

anisotrópicas de alguns sólidos, como redes cristalinas bem formadas e birrefringência.^{2, 5}

Porém, a ideia de um estado intermediário que combine apenas as características de sólidos e líquidos muitas vezes é equivocada, visto que os cristais líquidos apresentam propriedades que não existem em todos os sólidos e/ou líquidos, como auto-organização, auto-alinhamento, auto-cura e susceptibilidade a campos elétricos ou magnéticos.⁷

A combinação destas propriedades é característica fundamental nas aplicações de cristais líquidos, onde o estudo destas aplicações é multidisciplinar, passando pela química, física, biologia e engenharia de materiais.

Um exemplo é o curto tempo de resposta à estímulos externos que possibilita aos cristais líquidos modificar seu empacotamento, bem como sua organização molecular. Nestes casos variações térmicas, elétricas, magnéticas, luminescentes ou pelo tratamento da superfície refletem na organização macroestrutural.^{8, 9, 10}

Outro exemplo mais recente envolve o transporte de cargas em semicondutores líquido-cristalinos que tem se tornado muito promissor para aplicações em eletrônica orgânica, devido a sua propriedades de auto-cura que é a habilidade de reparar espontaneamente defeitos estruturais passíveis de atuar como armadilhas para os portadores de carga.¹¹

Além disso, existe um amplo campo de aplicações para os cristais líquidos como semicondutores orgânicos os quais apresentam um potencial crescente nos próximos dez anos. Bem como na fabricação destes dispositivos para componentes ultraleves, de baixo consumo de energia, baixo custo, e mais eficientes que os componentes baseados em semicondutores inorgânicos utilizados atualmente.⁷

Aplicações muito difundidas são os displays de baixo consumo, obtidos a partir de cristais líquidos luminescentes aplicados em OLED's, em telas de televisores, monitores, *smartphones*, câmeras, *tablets*, dentre outros dispositivos.⁷ Passando pela engenharia, os cristais líquidos são aplicados em janelas inteligentes, lasers, moduladores de luz, polímeros, e na área da saúde eles são empregados em cosméticos, músculos artificiais e na liberação controlada de fármacos.¹²

Estruturalmente os cristais líquidos apresentam variada geometria molecular, sendo geralmente constituídos por moléculas orgânicas anisométricas onde a dimensão de um dos eixos moleculares é muito diferente da dos demais, ou moléculas anfífilas com regiões polares e apolares coexistindo em uma mesma molécula.^{2, 7}

No estado sólido cristalino, as moléculas apresentam ordem posicional e orientacional de longo alcance em três dimensões. Já no estado líquido isotrópico, as moléculas encontram-se aleatoriamente dispersas, apresentando total liberdade de movimentos, inexistindo qualquer ordenamento posicional ou orientacional.

Contudo em cristais líquidos, a ordem posicional em uma ou duas dimensões é parcial ou totalmente perdida, enquanto que a ordem orientacional de longo alcance é mantida.⁵ Assim conforme a geometria do sistema ou da molécula é alterada, através de estímulos externos, o sistema poderá passar através de uma ou mais mesofases antes de chegar ao estado líquido isotrópico, dois fatores são responsáveis por conduzir as transições de fase, e é através destes fatores os cristais líquidos são classificados em dois grandes grupos, os Liotrópicos e os Termotrópicos.

1.1.1. Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs)

Cristais líquidos liotrópicos são sempre misturas (ou soluções), formadas por moléculas não mesogênicas em um líquido, geralmente água.¹³

A organização macroestrutural é formada através da associação de micelas em diferentes formas de arranjo, e estas micelas são formadas por aglomerados coloidais constituídos de moléculas anfífilas que possuem “cabeça” polar e “cauda” lipofílica apolar, em um solvente (Figura 2 **a**, **b**).

As transições entre as mesofases liotrópicas ocorre através de variações na concentração e/ou na temperatura da solução, podendo esta variação ser conduzida por processos térmicos, de pressão ou pela variação dos solventes.^{2, 5}

As interações solvente/molécula fazem com que as moléculas se agrupem, gerando agregados. Acima da concentração micelar crítica (CMC), as moléculas podem se auto-organizar em diversas estruturas de complexidade variada (Figura 2, **c** – **e**). As mesofases mais comuns são lamelares, hexagonais e cúbicas.²

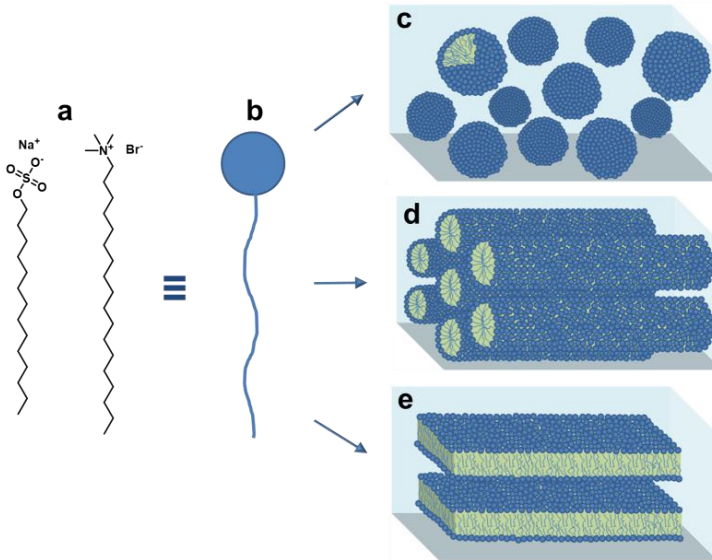


Figura 2. Exemplos de moléculas anfífilicas (a), representação genérica de um anfífilico (b), organização micelar (c); mesofase hexagonal (d); mesofase lamelar (e).⁵

As aplicações para os CLLs são diversas, contudo, é na nano medicina que eles apresentam maior destaque, sendo empregados na entrega seletiva de fármacos^{14, 15} e no encapsulamento e cristalização de proteínas.¹⁵

1.1.2. Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)

Como o próprio nome sugere, os CLTs apresentam como parâmetro indutor de transição de mesofase a temperatura, onde a unidade geradora de mesomorfismo é a molécula. Alguns CLTs podem conter mais de uma mesofase (polimorfismo).

Durante o estado líquido cristalino, estes materiais se apresentam na forma de um líquido viscoso e turvo, assim eles podem ser identificados por sua turbidez ou ainda através das observações diretas de suas diferentes texturas apresentadas pelas mesofases durante a análise em microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). Estas observações por MOLP são possíveis porque a maioria dos cristais líquidos apresenta birrefringência óptica.^{2, 5, 6}

Estas observações por MOLP também podem demonstrar parâmetros de estabilidade termodinâmica. Quando o CLT apresenta mesofase tanto nos processos de aquecimento quanto de resfriamento, a mesofase é dita enantiotrópica ou termodinamicamente estável. Contudo, se a mesofase for observada apenas no processo de resfriamento, ela é denominada monotrópica ou termodinamicamente instável.²

É importante salientar que tanto mesofases enantiotrópicas quanto monotrópicas apresentam suas temperaturas de transição durante o processo de resfriamento em temperaturas inferiores àquelas observadas no aquecimento. Isto se deve a um processo de histerese (tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou) o qual é característico destes materiais.²

A determinação das mesofases também pode ser realizada através de métodos analíticos, como por calorimetria diferencial de varredura (DSC), a qual apresenta variações entálpicas (ΔH) características para cada transição de mesofase.¹⁶

Através da difração de raio X (DRX), a radiação difratada pelo material líquido cristalino durante as transições de fase existentes no processo de resfriamento, é coletada e apresentada na forma de um difratograma. Este permite estabelecer razões entre as posições das reflexões coletadas, auxiliando na identificação da mesofase.^{17, 18}

As técnicas para determinação de mesofases (MOLP, DSC e DRX) são técnicas que se complementam, tendo em vista que os resultados destas análises quando empregados de forma individual podem ser insuficientes para determinar com precisão as mesofases de determinados materiais líquido cristalinos.

Desta forma outra técnica para a determinação das mesofases pode ser conduzida através da miscibilidade, onde é adicionado ao “analito” líquido cristalino, um cristal líquido padrão que apresente mesofases e temperaturas de transição similares as do analito. Assim, quando submetidos ao aquecimento durante as observações por MOLP, tanto o analito quanto o padrão podem tornar-se miscíveis, visto que suas mesofases serão as mesmas.¹⁹

Em cristais líquidos termotrópicos, fatores como interações intermoleculares, forma geométrica e polarizabilidade são primordiais para o surgimento do comportamento líquido cristalino e acabam delineando a classificação dos CLTs em quatro grandes grupos: calamíticos, com moléculas alongadas na forma de bastão; discóticos com moléculas na forma de disco, curvados com moléculas na forma de

“banana”, e os não convencionais que apresentam forma geométrica variada. Os CLs calamíticos e discóticos estão entre os mais comuns e mais estudados.

1.1.2.1. Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Moléculas líquido cristalinas calamíticas, com sua forma alongada, são um clássico exemplo de como a anisotropia pode favorecer o surgimento do mesomorfismo. Esta anisotropia pode ser compreendida através da Figura 3 **a**, onde um exemplo de cristal líquido calamítico é apresentado com o eixo molecular (\mathbf{a}') sendo muito maior que os eixos moleculares (\mathbf{b}') e (\mathbf{c}').

Contudo, não somente sua forma geométrica é responsável pelo surgimento de comportamento mesomórfico, visto que interações intermoleculares como ligações de hidrogênio²⁰ e interações dipolo-dipolo,²¹ também atuam fortemente na formação de macro agregados moleculares. Ainda, a introdução ou alteração de momentos dipolares nas moléculas através da introdução de um heterociclo, pode resultar no aumento da polarizabilidade visto que os momentos dipolares somam-se.^{2, 21} Com isso, o modelo esquemático descrito na Figura 3 **b**, demonstra de forma lúdica a geometria molecular dos cristais líquidos calamíticos.

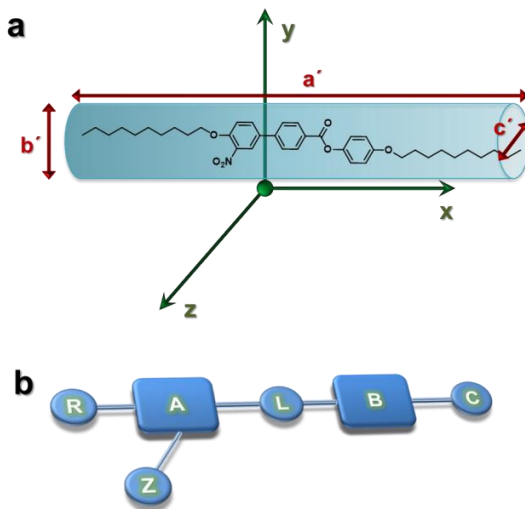
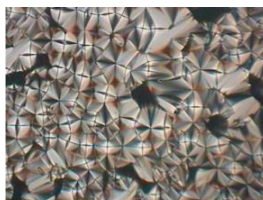


Figura 3. Representação estrutural (**a**), e esquemática (**b**), de um CLC.

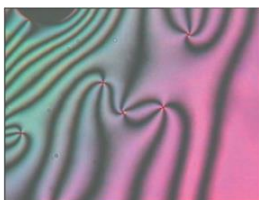
Onde:

- A e B, representam grupos rígidos geralmente formados por unidades aromáticas ou heterociclos de cinco ou seis membros que apresentam efeito dominante sobre as interações de conjugação dos elétrons π na molécula.⁵
- L, são grupos ligantes entre unidades rígidas, geralmente possuem ligações múltiplas entre seus átomos, restringindo a rotação e conservando a conjugação da molécula. Os ligantes podem ser lineares como os alcinos ou angulares como os azometinos, azocompostos, ésteres, hidrazonas ou cetonas.⁵
- R e C, são basicamente constituídos por longas cadeias alifáticas geralmente com mais de seis átomos de carbono, ligadas diretamente aos grupos rígidos A e B ou indiretamente através de um oxigênio, formando um grupo éter. Também podem ser formados por grupos polares compactos, como NO₂, CN, SH, OH, Cl, F, que ficam dispostos na extremidade oposta ao grupo alquil.^{5, 22}
- Z, representa grupos laterais de alta polaridade como NO₂, CN e halogênios. São utilizados de modo a não prejudicar a anisotropia do sistema, e refletem diretamente no comportamento líquido cristalino.⁵

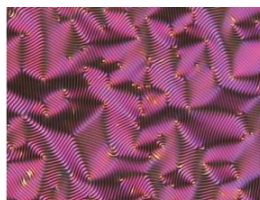
As mesofases mais comuns dentre as calamíticas segundo a classificação realizada por Georges Friedel em 1922, são as esmétricas (Sm) as quais são mais organizadas, a nemática (N) e a colestérica (Ch) ou nemática quiral (N*), sendo estas últimas mais desorganizadas, Figura 4.



Esmética (Sm)



Nemática (N)



**Colestérica (Ch)
ou
Nemática Quiral (N*)**

Figura 4. Texturas características das mesofases esmétrica (Sm, *focal conic*), nemática (N, *schilieren*) e colestérica (Ch, *cholesteric polygonal fingerprint*).⁶

As mesofases esméticas apresentam ordem posicional em pelo menos uma dimensão, fazendo com que as moléculas nesta mesofase estejam arranjadas em camadas. Isto ocorre por que as interações entre camadas são mais fracas quando comparadas às forças laterais, desta forma uma camada pode deslizar sobre a outra.^{5,7}

Existem dois parâmetros que influenciam na formação de diferentes mesofases esméticas, um está relacionado à direção preferencial das moléculas em relação a normal ao plano das camadas, enquanto o outro diz respeito à organização das moléculas dentro das camadas.²

As mesofases esméticas mais comumente encontradas são do tipo A e C. Na esmética A (SmA) as moléculas apresentam-se dispostas em camadas, seguindo o vetor direcional (\vec{n}), o qual encontra-se perpendicular ao plano destas camadas. Por outro lado, na mesofase esmética C (SmC), o vetor direcional (\vec{n}) encontra-se inclinado, em um ângulo Θ , em relação a normal ao plano das camadas, Figura 5.²

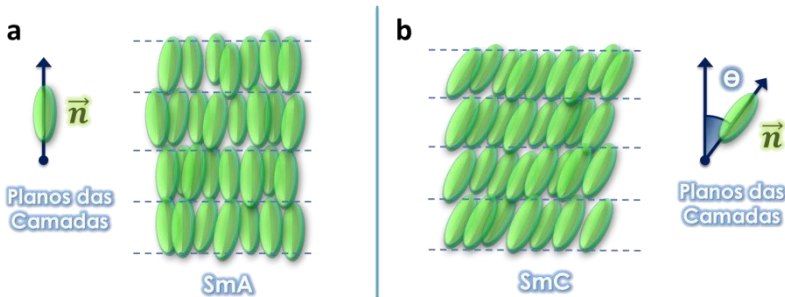


Figura 5. Ilustração organizacional em camadas nas mesofases SmA (a) e SmC (b).²

As mesofases SmA e SmC são as mesofases esméticas mais fluídas, apresentando mobilidade molecular e baixa viscosidade, desta forma são designadas como as menos ordenadas das esméticas.

Contudo existem outras mesofases esméticas que possuem ordem orientacional de longo alcance bidimensional, mobilidade molecular restrita e maior viscosidade, designadas como mais ordenadas. Exemplos destas mesofases são as SmB, SmJ, SmG, SmE, SmK e SmH que também são conhecidas como cristais esméticos.^{2,5}

A mesofase nemática, por outro lado, é a mais próxima ao estado líquido em relação ao ordenamento molecular e à energia de transição. Nesta mesofase, as moléculas apresentam-se alinhadas com

seus eixos principais paralelos entre si, formando uma disposição unidimensional ao longo de uma direção definida pelo vetor diretor (\vec{n}).^{2, 5}

As moléculas na mesofase nemática possuem três graus de liberdade translacionais, distribuindo-se aleatoriamente e apresentando apenas uma ordem orientacional de longo alcance, inexistindo qualquer ordem posicional. Com isso, elas podem se mover livremente ao redor de seus eixos orientados, (Figura 6 a).²³

A mesofase colestérica recebe este nome devido aos primeiros cristais líquidos que apresentaram este tipo de mesofase serem derivados de ésteres de colesterol, e apresentam um ordenamento molecular similar aos nemáticos.

Contudo, as características responsáveis pelo ordenamento molecular apresentado pelos colestéricos, deriva da presença de centros estereogênicos em sua estrutura molecular, o que lhes confere atividade óptica, por este motivo também podem ser chamados de nemáticos quirais.

A introdução de centros estereogênicos faz com que o vetor diretor (\vec{n}) sofra uma torção helicoidal, formando um passo de hélice (p). Desta forma, as moléculas se auto-organizam em camadas nemáticas que se sobrepõem ao longo de um vetor (z), onde os vetores diretores (\vec{n}) de cada camada seguem um passo de hélice (p), resultando em uma torção constante de camada a camada, seguindo a direção determinada pela quiralidade das moléculas, (Figura 6 b).^{7, 17}

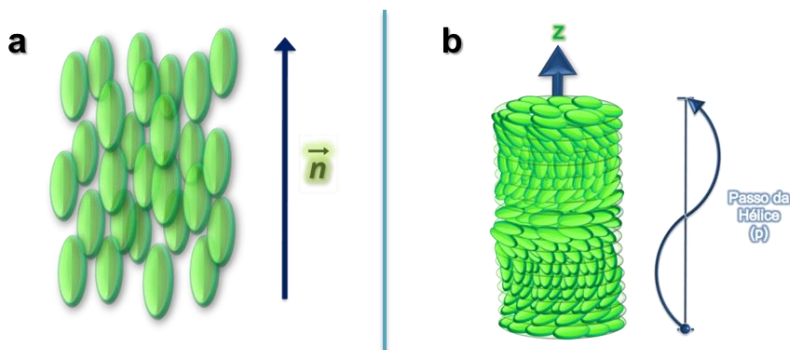


Figura 6. Ilustrações organizacionais das moléculas nas mesofases nemática (a) e colestérica (b).²

Além disto, os cristais líquidos nemáticos são anisotrópicos em relação as suas propriedades ópticas, apresentando diferentes índices de

refração nas direções paralela e perpendicular, e ainda apresentam viscosidade, susceptibilidade a campos elétricos e magnéticos, bem como condutividade elétrica e térmica.¹⁷

1.1.2.2. Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Descobertos por Chandrasekhar e colaboradores, os cristais líquidos termotrópicos discóticos tiveram suas primeiras séries derivadas de benzenos e trifenílenos hexassubstituídos, Figura 7, e suas estruturas moleculares assemelham-se a forma de discos.²⁴

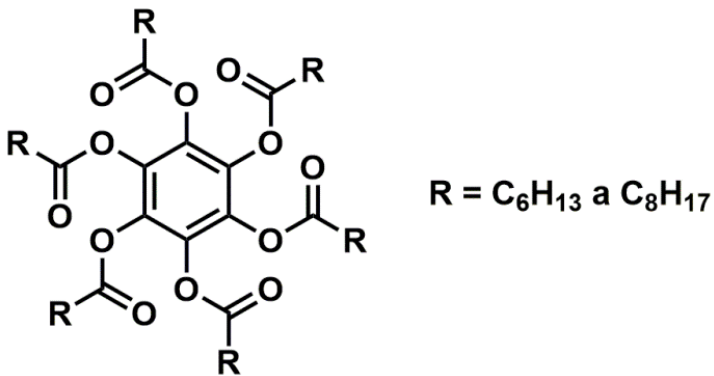


Figura 7. Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos, derivados de benzeno-hexa-alcanoatos.²⁴

Em seu trabalho, Chandrasekhar e colaboradores (1977) descreveram que tais compostos apresentaram texturas similares às daquelas das mesofases esmélicas altamente organizadas como SmC, SmE e SmF. Ainda, sugeriram através de análises de raios X que tais compostos apresentam um arranjo estrutural em colunas e dispostos em hexágonos.²⁴

Cristais líquidos discóticos (CLD's) possuem anisometria na forma de disco com núcleos rígidos aromáticos rodeados por longas cadeias alquílicas.^{25, 26} Diferentemente dos calamíticos, nos discóticos dois dos eixos moleculares **a** e **c** são muito maiores que o eixo **b**, Figura 8.

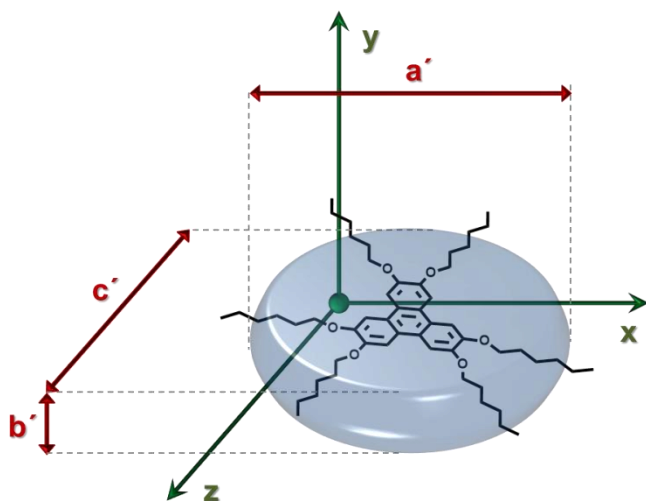


Figura 8. Representação estrutural de um trifênileno líquido cristalino discótico.

As forças motrizes responsáveis pela automontagem das moléculas discóticas em colunas são atribuídas a interações do tipo π - π ,²⁷ transferências de carga,^{28, 29} interações dipolo-dipolo,²⁹ micro segregação,³⁰ e ou van der Waals entre as cadeias terminais.³¹

Estas forças ainda determinam o tipo de empilhamento adotado nas colunas, que são esquematicamente descritas na Figura 9, como plástica **b**, desordenada **d** e ordenado **e**. A coluna helicoidal **c** é formada pela interação de grupos quirais nas cadeias laterais.³²

As colunas ainda podem formar macroestruturas que adotam diferentes arranjos, como hexágonos, retângulos ou estruturas oblíquas, gerando assim as mesofases colunar hexagonal (Col_h), colunar retangular (Col_r) ou colunar oblíqua (Col_{ob}), Figura 9.^{6, 33}

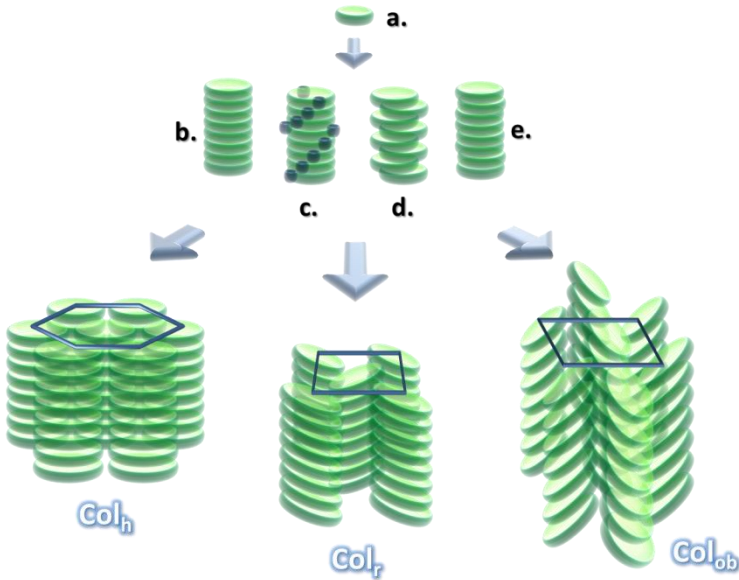


Figura 9. Ilustração das moléculas ou unidades mesogênicas (a), coluna plástica (b), coluna helicoidal (c), coluna desordenada (d) ou coluna ordenada (e) em arranjo estrutural das mesofases Col_h , Col_r e Col_{ob} .

Devido a grande força das interações intermoleculares responsáveis pela automontagem das moléculas discóticas em colunas, a mesofase nemática discótica (N_D) raramente é observada.^{33, 34} Uma vez que durante esta mesofase as moléculas apresentam-se aleatoriamente dispersas, possuindo total liberdade translacional e orientacional em torno de seus eixos curtos, mas ainda possuindo orientação paralela de seu eixo longo em relação a um plano geral (Figura 10, a).³³

Existem ainda outros tipos de mesofases nemáticas discóticas, como a mesofase nemática discótica quiral N_D^* , que é formada por mesógenos discóticos quirais. Nesta mesofase o vetor diretor (\vec{n}) segue um vetor continuamente torcido em relação à direção normal formando um passo helicoidal p , (Figura 10, b).³³

Outro exemplo de mesofase nemática discótica é a mesofase nemática colunar (N_C), onde a ordem colunar deriva de interações de transferência de carga. Nesta mesofase a formação de estruturas bidimensionais é inibida pela presença de cadeias laterais de diferentes tamanhos, assim as colunas adotam um arranjo paralelo umas as outras,

conferindo ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance, (Figura 10, c).³³

Por fim, existe ainda a mesofase nemática lateral (N_L) que é formada por agregados de múltiplos mesógenos discóticos em uma estrutura supramolecular, organizadas como uma mesofase nemática discótica, (Figura 10, d).³⁴

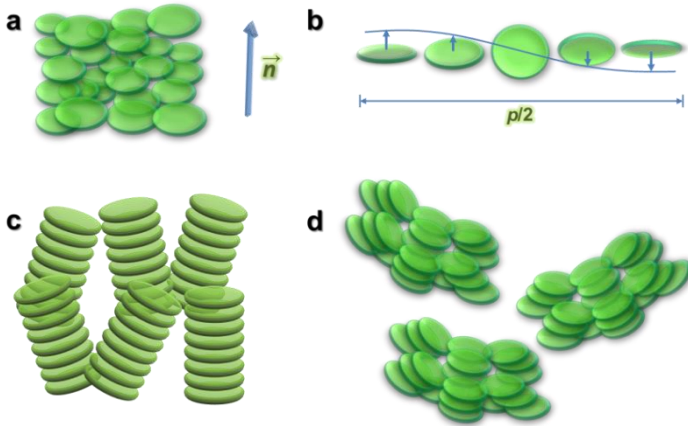
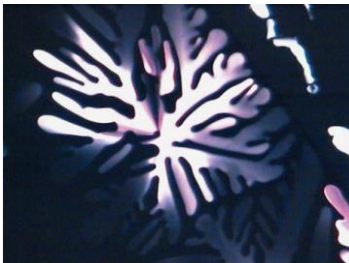
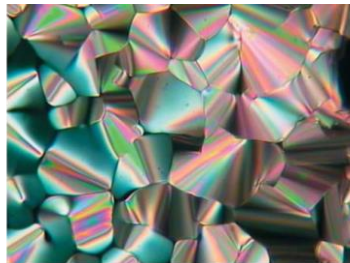


Figura 10. Ilustração organizacional de moléculas discóticas em mesofases N_D (a); N_D^* (b); N_C (c) e N_L (d).^{33, 34}

Assim como nos cristais líquidos calamíticos, diferentes tipos de macroarranjo estrutural conduzem a diferentes texturas características das mesofases Col ou N_D . Exemplos podem ser observados na Figura 11.



Crescimento dendrítico em mesofase Col



Textura pseudo focal cônica fan-shaped em mesofase Col

Figura 11. Exemplos de texturas colunares.⁶

De forma geral a anisometria é determinante no comportamento líquido cristalino, visto que, através dela diferentes organizações moleculares são formadas podendo conduzir à mesofases em camadas, como em moléculas calamíticas ou à mesofases colunares como no caso de moléculas discóticas.

Contudo, compostos que não são necessariamente discóticos, são capazes de apresentar mesofases discóticas, isto deve-se principalmente à forças como as interações π - π ,²⁷ transferências de carga,²⁸ interações dipolar ou quadrupolar²⁹ e micro segregação³⁰ que são responsáveis pela formação de empilhamento em colunas. Ainda ligações de hidrogênio,²⁰ e interações dipolo-dipolo²¹ também podem atuar na aproximação de estruturas menores para a formação de discos.

Assim, várias formas estruturais podem ser adotadas na obtenção de mesofases discóticas, como em forma de estrela (*star-shaped*),^{35, 36} ou não convencionais em forma de borboleta (*butterfly-shaped*),³⁷ forma de meio disco (*half-disk shaped*),^{38, 39} e até estruturas calamíticas como policatenares^{40, 41} e curvadas (*bent-core*),⁴² (Figura 12).

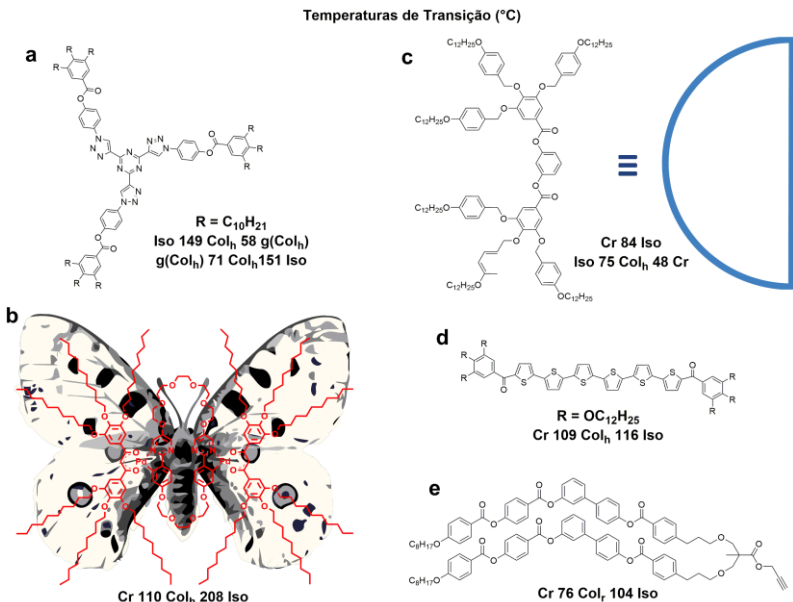


Figura 12. CL que apresentam mesofases colunares em *designs*, *star shaped* (a);³⁶ *butterfly-shaped* (b);³⁷ *half disk shaped* (c);³⁹ policatenar (d)⁴¹ e *bent-shaped* (e).⁴²

1.1.2.3. Cristais Líquidos Policatenares

Cristais líquidos policatenares ou fasmídicos apresentam geometria similar a dos cristais líquidos calamíticos, com núcleo aromático alongado constituído por geralmente 5 anéis, ligados entre si por suas posições *para*. E nas extremidades anéis ligados a duas ou três cadeias alquílicas, pelas posições *meta* e *para*.^{40, 43, 44}

O termo fasmídico originalmente se refere ao inseto da família phasmida, *Parapachymorpha spiniger*, mais conhecido como bicho pau, de aparência fina e alongada com longas pernas que assemelham-se ao modelo esquemático descrito na Figura 13.⁴⁰



a. Hexacatenar *3mpm-3mpm* ou fasmídicos: $R_1 = H, R_2 = R_3 = R_4$

b. Tetracatenar *2mp-2mp* ou bifurcado: $R_1 = R_3 = H, R_2 = R_4$

R = Cadeias alquílicas em geral

o = posição *orto*, m = posição *meta*, p = posição *para*

Figura 13. Modelo esquemático de cristal líquido fasmídico ou policatenar, Hexacatenar (a), Tetracatenar (b).

A arquitetura molecular destes mesógenos híbridos origina um rico polimesomorfismo, especialmente no caso de mesógenos bifurcados (Figura 13, b.), os quais podem apresentar mesofases nemáticas (N), esméicas (Sm), cúbicas (Cub) e colunares (Col) em uma mesma série ou em um único composto puro.^{40, 45, 46} Como, por exemplo, no trabalho de Alstermark e colaboradores que sintetizaram duas séries de cristais líquidos bifurcados policatenares com elevado polimesomorfismo, exibindo mesofases lamelares SmC, Col_h, Col_{ob}, Cub e N em duas séries de compostos, Figura 14.⁴⁷ Os autores citam ainda que o aumento do comprimento das cadeias alquílicas favorece o surgimento de mesofases colunares, e atribuíram este comportamento a microsegregação de fases.

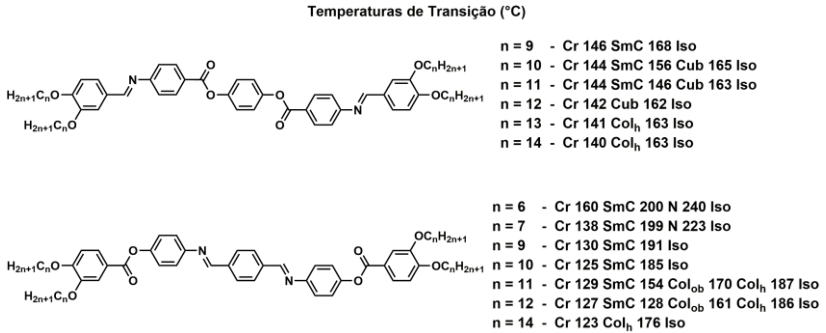


Figura 14. Séries relatadas por Alstermark e colaboradores⁴⁷ em mesógenos bifurcados polícatenares, com mesofases SmC, Col_{ob}, Col_h Cub e N em duas séries.

Entretanto, a microsegregação de fase também favorece a formação das mesofases N e Sm, como resultado das atrações entre as nuvens π de núcleos aromáticos adjacentes, e das interações de van der Waals entre as cadeias alifáticas separando-as em diferentes porções.⁴⁸

De forma similar, a associação da microsegregação de fase,⁴⁹ com um eficiente empilhamento π - π conduzido pelas unidades aromáticas π -conjugadas, em um completo preenchimento dos espaços vazios pelas cadeias alquílicas, favorece as mesofases colunares.⁴⁶

Yang e colaboradores citam estas interações como determinantes para o comportamento colunar em sua série de compostos polícatenares curvados. Com o auxílio de análises de difração de raios X, os autores realizaram cálculos e estimativas computacionais para descrever duas unidades mesogênicas por disco. Desta forma, com as moléculas adotando uma conformação curvada, as interações intermoleculares de empilhamento π - π , microsegregação de fase e com as cadeias alifáticas adotando um completo preenchimento dos espaços vazios, os autores explicam o comportamento colunar adotado por suas estruturas, Figura 15.⁴⁴

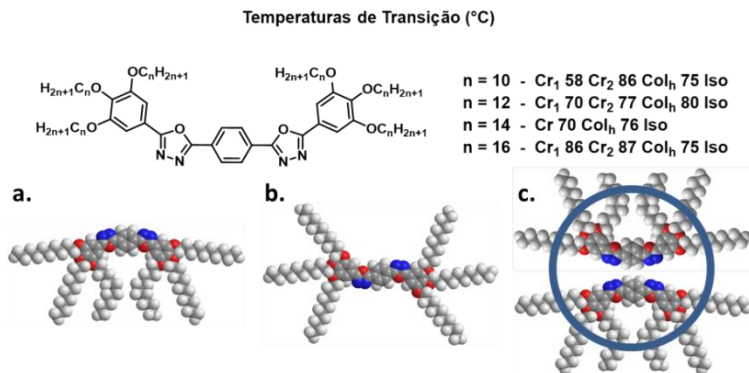


Figura 15. Série de cristais líquidos policatenaes sintetizada por Yang e colaboradores com as diferentes conformações adotadas pela molécula em (a) e (b), e em (c) duas moléculas formando um disco seguindo a conformação (a).⁴⁴

Ainda, Tsai e colaboradores descrevem interações do tipo dipolo-dipolo como responsáveis pela auto-montagem de estruturas policatenaes em sistemas discóticos, e apresentam um modelo que trata destas interações para as suas três séries de compostos hexacatenares, formados por *bis*-tiazóis (Col_r), 1,7-*bis*-ixosazóis e 1,9-*bis*-ixosazóis (Col_h), Figura 16.⁴³

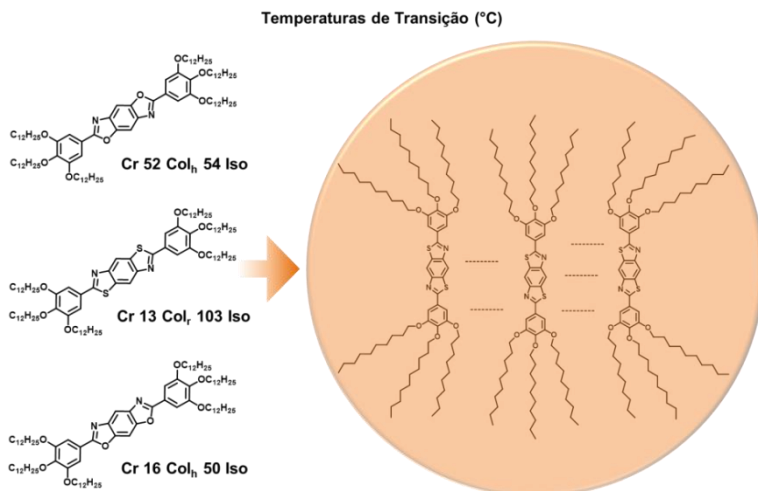


Figura 16. Estruturas hexacatenares sintetizadas por Tsai e colaboradores e proposta de arranjo discótico.⁴³

1.1.2.4. Cristais Líquidos Curvados

Cristais líquidos curvados foram relatados pela primeira vez por Vorländer em 1929, e por cerca de 70 anos não despertaram muito interesse científico ou tecnológico. Visto que até então, a anisometria calamítica era a mais promissora para a síntese de compostos com propriedades mesomórficas.⁵⁰

Porém, desde a década de 90, cristais líquidos curvados, muitas vezes contendo núcleos rígidos formados por heterociclos de cinco membros entre unidades aromáticas^{50, 51}, têm chamado a atenção por apresentarem propriedades ferroelétricas. Com isso, os compostos apresentam polarização espontânea que pode ser invertida através da aplicação de um campo elétrico externo.

Em cristais líquidos, a ferroeletricidade tem atraído a atenção devido as suas aplicações tecnológicas, como a diminuição no tempo de resposta em mostradores eletro-ópticos através da indução de um campo elétrico.⁵²

Geometricamente, a forma curvada é determinante para este comportamento, pois ela é responsável por restringir a rotação da molécula em torno de seu longo eixo molecular. Resultando desta forma, em um empacotamento mais eficiente e, por conseguinte, gerando mesofases mais organizadas como as esmétricas⁵³, com camadas altamente polarizadas derivadas do arranjo adotado dentro dos planos das camadas.⁵⁴ Ainda, a presença de átomos como oxigênio, nitrogênio, ou enxofre, assimetricamente dispostos em heterociclos, favorece a formação de momento dipolar, através do aumento das interações longitudinais e/ou laterais.⁵⁵

Estes fatores conduzem ao surgimento de propriedades ferroelétricas e antiferroelétricas, que até então só haviam sido relatadas em mesofases esmétricas inclinadas ou em moléculas quirais de anisometria calamítica ou discótica, Figura 17.^{53, 54}

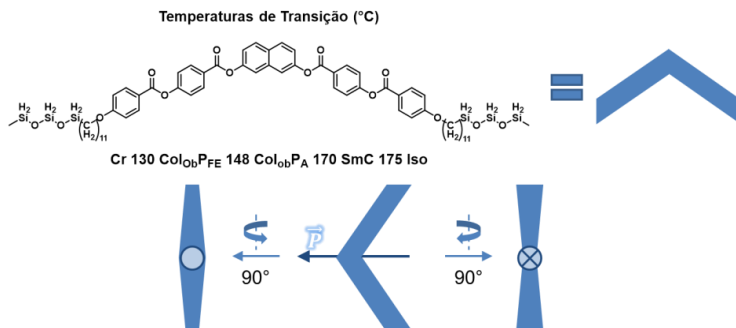


Figura 17. Cristal líquido curvado e representação esquemática com indicação da direção de polarização pelo vetor diretor (\vec{P}).

Nestes compostos, a direção dos vetores de polaridade (\vec{P}), dentro das camadas esméticas polares é orientada de duas formas diferentes, sendo designadas ferroelétricas ou antiferroelétricas. Na primeira os vetores polares das camadas adjacentes apontam na mesma direção e estas camadas são ditas paralelas, já na segunda os vetores polares apontam em direções alternadamente opostas e estas camadas são ditas antiparalelas.^{53, 54}

Das esméticas, a mais comumente observada é a esmética C polar (SmCP), assim um exemplo esquemático do arranjo molecular em planos de camadas, pode ser observado na Figura 18, em um arranjo ferroelétrico quiral (SmCP_F) e antiferroelétrico quiral (SmCP_A).

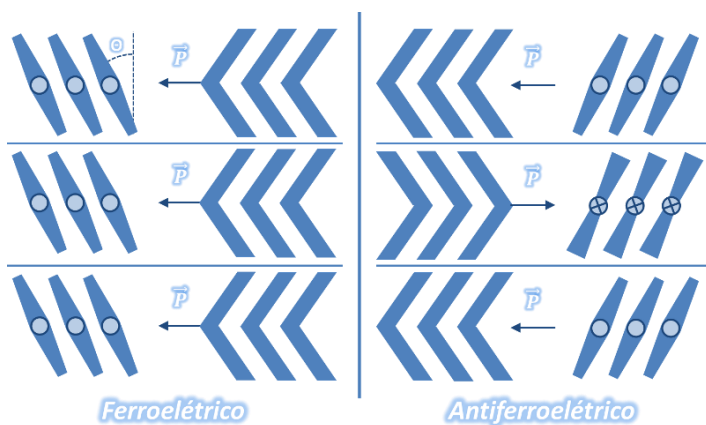


Figura 18. Representação esquemática do arranjo molecular SmCP em arranjos ferroelétrico e antiferroelétrico.

Os mesmos fatores que conduzem a ferroeletricidade, quando associados à mesofases Sm inclinadas são responsáveis pelos cristais líquidos curvados apresentarem mesomorfismo quirais através de moléculas não quirais. A combinação de um empacotamento polar em planos moleculares inclinados faz com que as camadas esméticas sejam quirais, mesmo quando as moléculas individuais são aquirais.^{53, 54, 56} Isto é chamado de quiralidade de camada e pode ser melhor visualizado na Figura 19, onde a relação entre o normal do plano das camadas (\vec{k}), o sentido da inclinação (\vec{n}), e o sentido do eixo polar (\vec{P}) definem a quiralidade do sistema como levógira (-) com a luz plano polarizada sendo desviada para a esquerda (**a**), ou dextrógira (+) com a luz plano polarizada desviada para a direita (**b**).⁵⁶

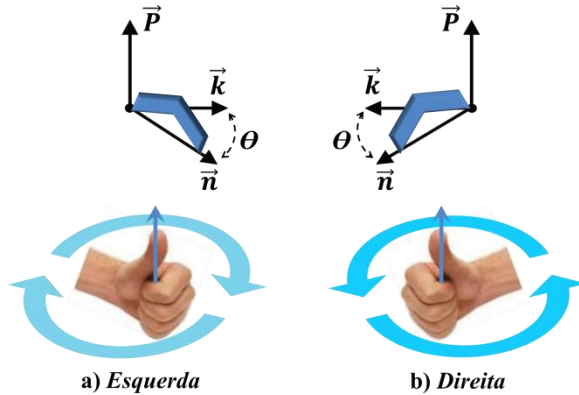


Figura 19. Representação esquemática da orientação média das moléculas em relação ao plano das camadas (\vec{k}), e o sentido do eixo polar (\vec{P}), através das rotações horária ou anti-horária de (\vec{n}) em direção a (\vec{k}), estabelecendo quiralidade (-) em (**a**) e (+) em (**b**).

Cristais líquidos curvados que contêm mais de 5 anéis fenil em sua estrutura também podem ser chamados de cristais líquidos tipo Banana.^{2, 5, 57} E ao longo dos primeiros anos de sua pesquisa, as mesofases foram denominadas como B₁, B₂, B₃ ... até B₈, onde B é usado para diferenciar as mesofases do tipo banana das mesofases de compostos curvados simétricos (*bent-core*).⁵⁸ Hoje em dia trabalha-se com uma nomenclatura mais atual, onde a notação B_X não denota mais o ordenamento da mesofase.⁵⁹

Com isto muitas vezes, as mesofases do tipo banana são denominadas de acordo com o seu grau de ordenamento molecular, como a mesofase do tipo B_2 por exemplo, que atualmente é denominada como $SmCP$, visto que as duas apresentam o mesmo ordenamento molecular.⁵³ Ou ainda a mesofase B_1 que é uma mesofase esmética ondulada moldular, onde razões energéticas fazem com que as camadas esméticas frequentemente se rompam em fitas formando fases moduladas ou se deformem periodicamente formando fases onduladas que conduzem a redes bidimensionais de mesofases colunares. Neste caso a mesofase B_1 também pode ser denominada como Col_r , sendo a mais comum dentre as mesofases modulares. Ainda as moléculas podem estar inclinadas dentro das redes colunares retangulares.⁵⁹

Nesta organização Col_r , as moléculas apresentam seus vetores de polaridade perpendiculares ao eixo da coluna, porém, em algumas formas de arranjo colunar retangular, como os apresentados pela mesofase B_1 reversa (B_{1rev}) e por sua versão inclinada a Col_{ob} , o vetor diretor de polaridade é paralelo ao eixo das colunas, Figura 20.

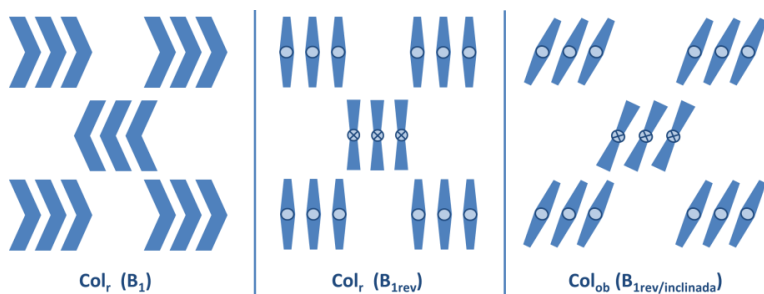


Figura 20. Diferentes arranjos Col_r para mesofases tipo banana B_1 .

1.1.2.5. Cristais Líquidos Termotrópicos Não Convencionais

O advento de novas metodologias sintéticas, e a descoberta dos cristais líquidos curvados que trouxeram toda uma nova gama de propriedades e comportamentos variados para os cristais líquidos. Novas anisotropias que fogem das tradicionais calamítica e discótica têm sido empregadas na síntese de potenciais materiais líquido cristalinos. Quer seja pela natureza dos elementos que a constituem, como no caso dos metalomesógenos,⁶⁰ que de forma geral são moléculas líquido cristalinas que contêm metais em sua estrutura (Figura 21, **a**), ou simplesmente por suas formas estruturais não usuais.

A busca por novas anisotropias tem levado a diversas estruturas, como os cristais líquidos em forma de anel,⁶¹ que são capazes de formar macrociclos que apresentam empacotamento colunar devido às interações π - π . Estas estruturas apresentam uma cavidade central onde íons e moléculas podem ser acomodadas, ampliando ainda mais suas aplicações tecnológicas, como em eletrônica orgânica ou no transporte de íons, Figura 21, **c**.^{37, 61} Ainda fazem parte dos cristais líquidos não convencionais moléculas diméricas,⁶² moléculas em forma de cone que originam estruturas supramoleculares dendríticas,⁶³ dentre outras (Figura 21, **b** e **d**, respectivamente). Esta variada gama de estruturas é alvo de constante investigação da relação entre a estrutura molecular e o comportamento mesomórfico.

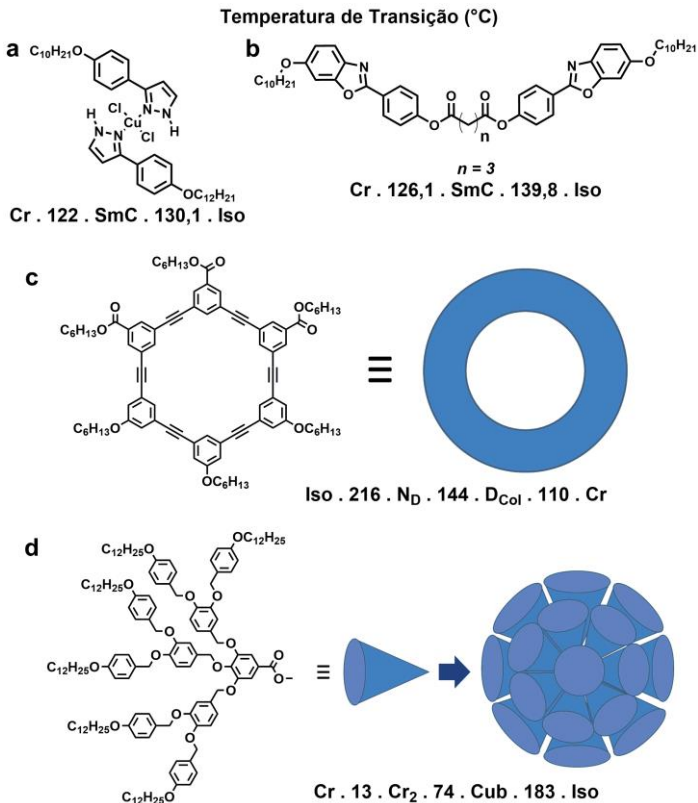


Figura 21. Exemplos de formas anisométricas não convencionais, como metalomesógenos (**a**),⁶⁰ dímeros (**b**),⁶² em forma de anel (**c**),⁶¹ em forma de cone (**d**).⁶³

1.2. LUMINESCÊNCIA

Em cristais líquidos a luminescência é muito utilizada como forma de funcionalização de mesógenos, agregando a eles novas características. Neste âmbito torna-se necessário definir alguns termos.

A luminescência consiste na emissão de fótons ultravioleta, visível ou infravermelho a partir de espécies eletronicamente excitadas, e foi classificada pelo físico Eilhard Wiedemann em 1888, como sendo a luz fria, em comparação à incandescência ou luz quente.⁶⁴

O fenômeno da luminescência ocorre a partir da excitação de elétrons que pode ocorrer por diferentes processos, como através do calor (termoluminescência), energia elétrica (eletroluminescência), pela luz (fotoluminescência), ou através de reações químicas (quimioluminescência), dentre outros. Esta excitação leva os elétrons a um estado eletronicamente excitado e posteriormente ocorre a perda desta energia que se dá através da emissão de luz (fluorescência ou fosforescência), quando os elétrons voltam ao estado fundamental.^{64, 65}

O digrama de Perrin-Jablonski, Figura 22, ajuda a visualizar de forma simples os caminhos percorridos nestes processos, que consistem da absorção de fótons; conversão interna; fluorescência e/ou fosforescência. As linhas grossas representam os diferentes níveis de energia da molécula ou estados eletrônicos, e as linhas finas são níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico.

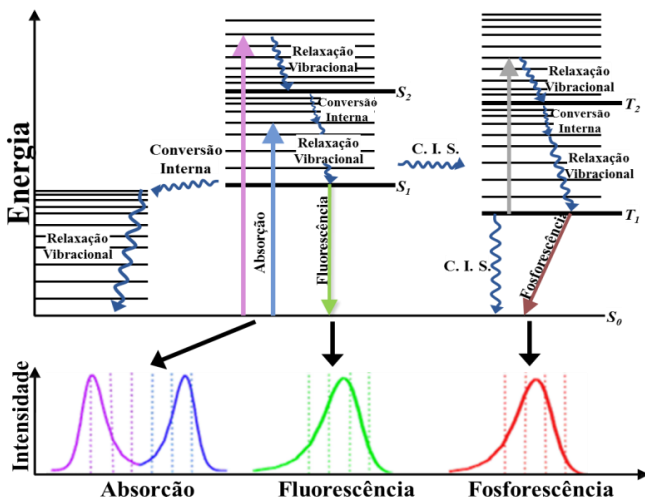


Figura 22. Diagrama de Perrin-Jablonski.

Os estados de transição singleto são denominados S_0 (estado fundamental eletrônico), S_1 , S_2 , S_n , e os estados excitados tripleto são denominados T_1 , T_2 , T_n . A fluorescência ocorre entre os estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ($S_1 - S_0$). Estas transições são ditas “permitidas” e possuem curta duração de tempo (10^{-10} a 10^{-7} segundos).

A fosforescência é a emissão de fótons (luz) e ocorre através de transições ditas “proibidas”, por meio de cruzamento intersistema (C.I.S.), através do qual ocorre uma inversão de spin, que é representada pelos estados eletrônicos ($T_1 - S_0$), onde o tempo de duração é entre 10^{-6} a 1 segundos.⁶⁴

A excitação pode ocorrer através de vários métodos, como pela absorção de luz (fótons) no caso da fotoluminescência, por energia térmica (termoluminescência), através do emprego de campos elétricos (eletroluminescência), por reações químicas (quimioluminescência), dentre outros.^{64, 65}

A luminescência pode ter sua intensidade medida através do rendimento quântico, representado pela letra grega phi (ϕ).⁶⁵ No caso da fotoluminescência o rendimento quântico pode ser definido como a razão entre número de fótons emitidos e absorvidos.

A determinação experimental do rendimento quântico é realizada através da razão das áreas delineadas pelas curvas de fluorescência do composto em estudo e de um padrão, onde todos são obtidos sob as mesmas condições experimentais, e através disto os dados obtidos podem ser calculados pela equação 1.

$$\phi_{\text{amostra}} = \phi_{\text{padrão}} \times \left(\frac{A_{\text{amostra}}}{A_{\text{padrão}}} \right) \times \left(\frac{\text{abs}_{\text{padrão}}}{\text{abs}_{\text{amostra}}} \right) \times \left(\frac{\eta_{\text{padrão}}}{\eta_{\text{amostra}}} \right)^2 \quad (1)$$

onde: $\phi_{\text{padrão}}$ = rendimento quântico do padrão;
 A = Área das curvas;
 abs = Absorções;
 η = Índice de Refração do Solvente.

O emprego de cristais líquidos luminescentes em optoeletrônica depende de que eles apresentem um elevado rendimento quântico e ainda que a emissão de luz seja na região do visível ou próximo a ela, outro fator é que a energia responsável pela excitação dos elétrons não seja muito alta.⁶⁶ A partir disto, o planejamento e a síntese de moléculas

candidatas a cristais líquidos fluorescentes deve envolver estruturas com elevada conjugação, bem como a presença de grupos cromóforos.⁶⁷

1.3. CHALCONAS EM CRISTAIS LÍQUIDOS

Chalconas são cetonas α,β -insaturadas, onde tanto a porção olefínica quanto a carbonila estão ligadas a anéis fenil. Apresentam ampla atividade biológica, onde a presença da dupla ligação conjugada a carbonila é responsável por esta atividade.^{68, 69}

Um considerável número de rotas sintéticas é descrito para a síntese de chalconas, onde o método mais comum envolve condensação de Claisen-Schmidt na presença de ácidos ou bases.^{70, 71, 72} Em meio fortemente alcalino podem ser empregados $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KOH , NaOH , dentre outros. Por outro lado vários ácidos de Lewis também podem ser utilizados, como ácido *p*-tolueno sulfônico, AlCl_3 , HCl e BF_3 por exemplo.⁶⁸

Suwito e colaboradores⁷³ relacionam a grande variedade de metodologias sintéticas à diversidade estrutural e ao elevado apelo farmacológico associado a grande facilidade de funcionalização das chalconas. E descrevem a versatilidade das chalconas, atuando como eletrófilos ou bieletrofilos, em adições de Michael na síntese de heterociclos, como pirazolina, pirano, isoxazolina, derivados de piridina, dentre outros.

Doshi e colaboradores relatam em uma série de artigos,^{22, 72, 74, 75, 76} como o efeito da anisometria molecular sobre a rigidez e flexibilidade das moléculas tem sido amplamente estudado nos últimos anos, e empregam chalconas conectadas a grupamentos terminais alcóxi fenil por meio de ligações éster, planejando a quebra de linearidade molecular e almejando assim mesofases esmélicas. Desta forma, foram preparadas séries de chalconas assimétricas contendo em uma de suas extremidades o grupo terminal alcóxi fenil e na outra extremidade pequenos grupos polares. Onde os produtos obtidos apresentaram mesomorfismo Sm e N,⁷² SmA e N^{74, 75} e N^{22, 76}, Figura 23.

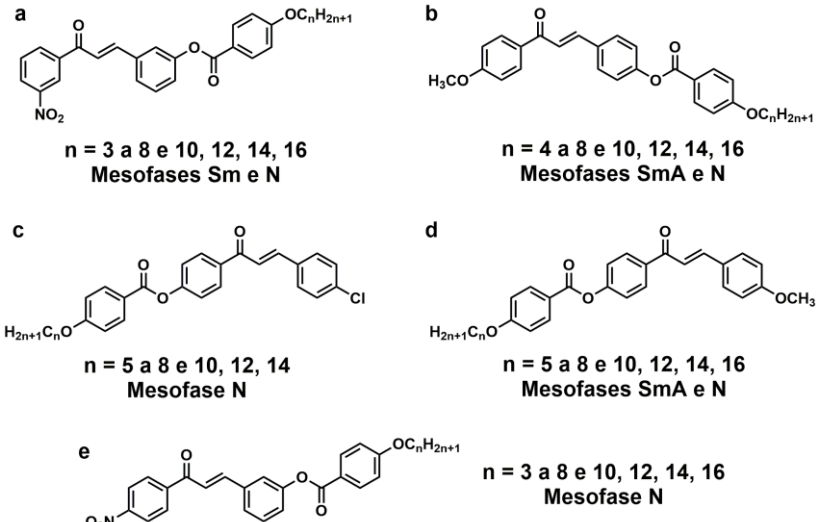


Figura 23. Séries relacionadas por Doshi e colaboradores com mesomorfismo Sm e N (a),⁷² SmA e N (b e d),^{74, 75} e N (c e e).^{22, 76}

Lim e colaboradores,⁷⁷ estudaram a mobilidade de cargas apresentada em mesógenos colunares e recentemente também em mesofases esmélicas como SmA, SmC e SmB. Esta mobilidade de cargas é induzida nas camadas de mesofases esmélicas altamente organizadas, por interações π - π que facilitam a movimentação dos elétrons e consequentemente a mobilidade de cargas. Com isso, os autores projetaram e sintetizaram uma série de compostos derivados de chalcona introduzindo o heterociclo piridina a fim de aumentar a polarizabilidade das moléculas e induzir as mesofases esmélicas, Figura 24.⁷⁷

Temperaturas de Transição (°C)

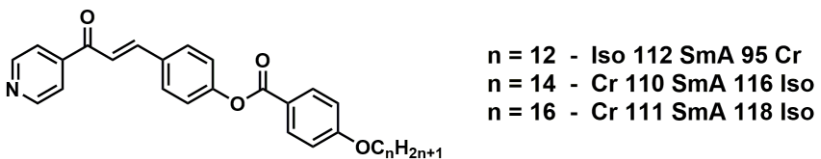


Figura 24. Série de estruturas sintetizadas por Lim e colaboradores apresentando mesofases SmA, monotrópicas e enantiotrópicas.⁷⁷

Kotadiya e Bhoya¹⁹ também investigaram a relação estrutura molecular/comportamento mesomórfico ao sintetizar estruturas “diméricas” baseadas em chalcona como unidade central. Relatando uma série de cristais líquidos onde o comportamento mesomórfico foi determinado por miscibilidade, empregaram padrões líquido cristalinos SmA, SmC e N, e obtiveram mesofases esméticas e nemáticas, Figura 25.¹⁹

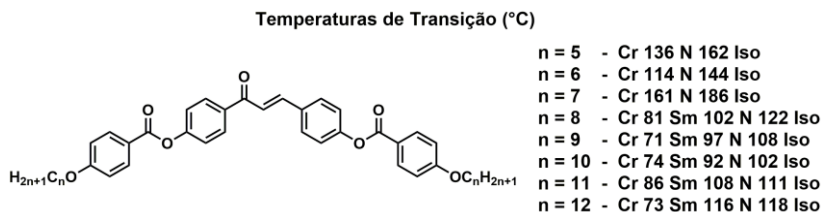


Figura 25. Série de moléculas sintetizadas por Kotadiya e Bhoya com mesofases esméticas e nemáticas.¹⁹

1.4. HETEROCICLO CIANOPIRIDINA EM CRISTAIS LÍQUIDOS

Uma das formas mais comuns de se induzir o estado líquido cristalino é através da incorporação de uma porção heterocíclica em moléculas que apresentem promissora atividade mesogênica. Neste sentido heterociclos nitrogenados são muito empregados e dentre os mais utilizados encontram-se, piridinas, pirimidinas, pirazinas e piridazinas.⁷⁸

Ainda, heterociclos como 1,3,4-oxadiazóis,⁵⁵ bodipy,⁷⁹ 1,3,4-tiadiazóis,⁸⁰ e cianopiridinas⁸¹ apresentam uma dualidade de características, como a alteração da anisometria e ainda induzirem à luminescência quando adicionados entre sistemas π -conjugados por exemplo. Desta forma, o leque de aplicações destes compostos é ampliado, podendo ser aplicados em diversos dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos.⁸²

Com relação ao heterociclo piridina, a presença de um grupo nitrila ligado diretamente ao heterociclo aumenta a natureza fluorescente apresentada pelo heterociclo piridina.⁸² O heterociclo 3-cianopiridina exibe ainda excelente estabilidade térmica e fotoquímica, bem como elevada luminescência, e ainda é relatado como um bom condutor, no transporte de elétrons n , em semicondutores orgânicos.⁸³

Ahpa e colaboradores fazem uso das características luminescentes associadas ao heterociclo cianopiridina no planejamento e na síntese de novos cristais líquidos luminescentes, através de estruturas curvadas 4,6-dissubstituídas, Figura 26. Os autores apresentaram seus resultados em uma série de artigos, em que relacionam as propriedades ópticas e mesomórficas a anisotropia de seus compostos.^{81, 84, 85}

A variação entre a anisotropia e o comportamento mesomórfico em compostos de uma mesma série homóloga apresenta desde mesofases calamíticas⁸² até colunares⁸⁴ e os estudos térmicos revelaram uma larga faixa de existência destas mesofases que vai desde a temperatura ambiente até temperaturas mais altas (≈ 100 °C), Figura 26 a e b. Os autores também apresentam uma série de compostos análogos, com anisotropia discótica onde encontraram comportamento Col_h em uma faixa térmica de existência de mesofase ampla, Figura 26 c.⁸⁵

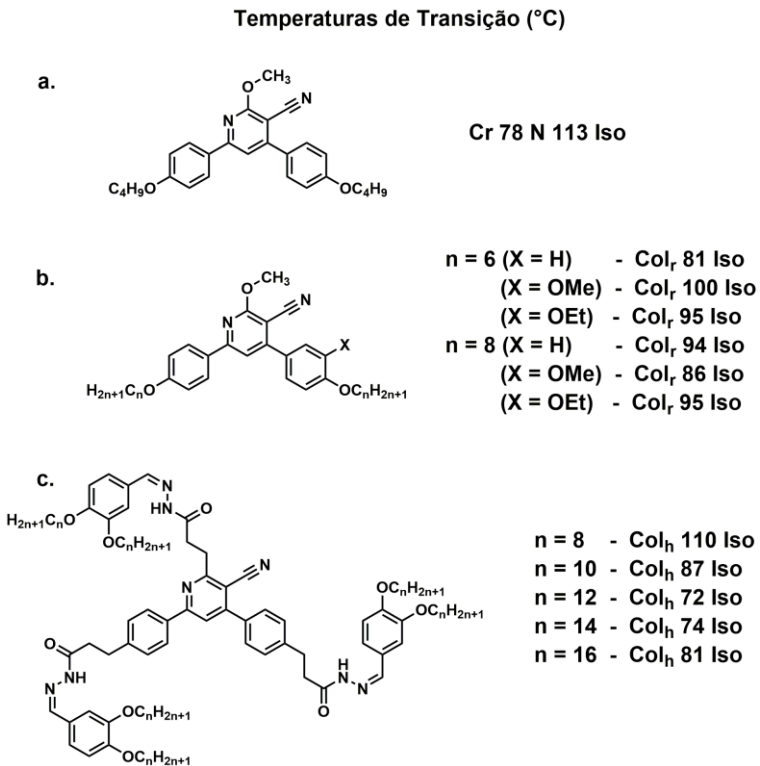


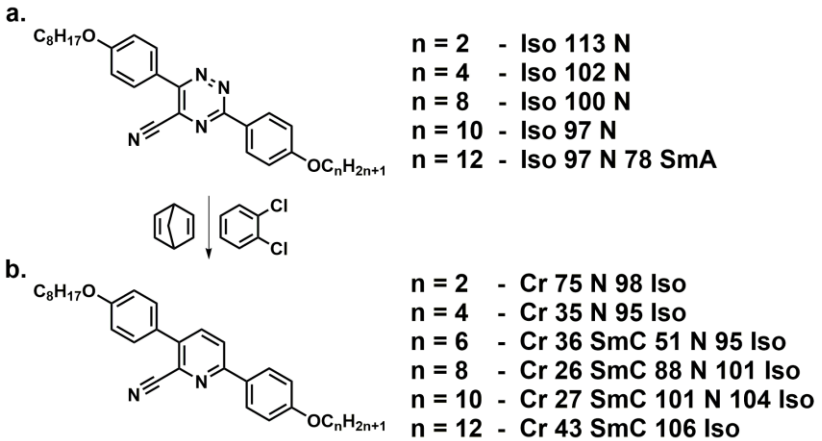
Figura 26. Séries sintetizadas por Ahpa e colaboradores e suas respectivas temperaturas de transição de fase (a),⁸¹ (b),⁸⁴ e (c).⁸⁵

Os autores realizaram estudos solvatocrômicos com a molécula **(a)** da Figura 26, empregando solventes apolares e polares como hexano, clorofórmio, THF, acetona, metanol, DMF e DMSO. Eles relataram absorções no UV-vis entre 328 e 338 nm relativas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ da unidade conjugada 4,6-diariloxicianopiridina. Neste estudo os solventes polares promoveram solvatocromismo negativo deslocando os comprimentos de onda para a região do azul, e solventes polares promoveram o efeito contrário, (solvatocromismo positivo) deslocando os comprimentos de onda para a região do vermelho. Este efeito foi consideravelmente maior no espectro de fluorescência, onde os máximos de emissão foram fortemente deslocados para a região do vermelho conforme se aumentava a polaridade dos solventes, com máximos de emissão entre 374 nm para hexano e 408 nm para DMSO.⁸¹

As moléculas da série **(b)** da Figura 26, apresentaram boa luminescência com rendimentos quânticos entre 28 e 49% em solução de clorofórmio na concentração de 10^{-5} M frente à sulfato de quinina como padrão, emitindo na região do azul. Os estudos mesomórficos e ópticos destes compostos curvados contendo o heterociclo ciano piridina os atestam como bons materiais para aplicações em OLED's.⁸⁴

Kozhevnikov e colaboradores⁷⁸ sintetizaram duas séries de cristais líquidos lineares. A primeira derivada de ciano 1,2,4-triazina entre anéis fenil, originando a porção rígida do mesógeno, e a segunda derivada de cianopiridina, obtida através da primeira série por Diels-Alder reversa. Os resultados obtidos pelos autores descrevem um aumento no grau de ordenamento molecular, visto que na série de ciano 1,2,4-triazinas o comportamento mesomórfico monotrópico é predominantemente N, com exceção do homólogo com $n = 12$ (Esquema I) que apresenta mesofases SmA e N. Através da modificação para a série de cianopiridinas este comportamento foi notoriamente modificado onde todos os homólogos apresentam mesomorfismo SmC e N e ainda com maior estabilidade, visto que na série de cianopiridinas o comportamento é enantiotrópico, Esquema I.⁷⁸

Temperaturas de Transição (°C)



Esquema I. Séries sintetizadas por Kozhevnikov e colaboradores, (a.) série de ciano 1,2,4-triazinas com comportamento monotrópico e (b.) série de cianopiridinas sintetizada através de Diels-Alder reversa, com comportamento enantiotrópico.⁷⁸

Os autores ainda relatam que o uso do grupo ciano como grupo lateral desestabiliza fortemente mesofases esméticas. Isto ocorre devido a efeitos estéricos que comprometem o empacotamento efetivo das moléculas durante as mesofases esméticas, favorecendo assim mesofases nemáticas.⁷⁸ Um efeito muito comum em se tratando de mesógenos lineares.

2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Com base nas promissoras propriedades mesomórficas e luminescentes, apresentadas por estruturas contendo o núcleo cianopiridina^{81, 84, 85}, bem como a comprovada atividade mesomórfica das chalconas descritas por Kotadyia e colaboradores¹⁹ em estruturas análogas, foram planejadas moléculas curvadas e policatenares curvadas contendo chalconas e cianopiridinas como núcleo central. Além disso elas foram funcionalizadas com diferentes grupos terminais, formando três séries de novos compostos, Figura 27.

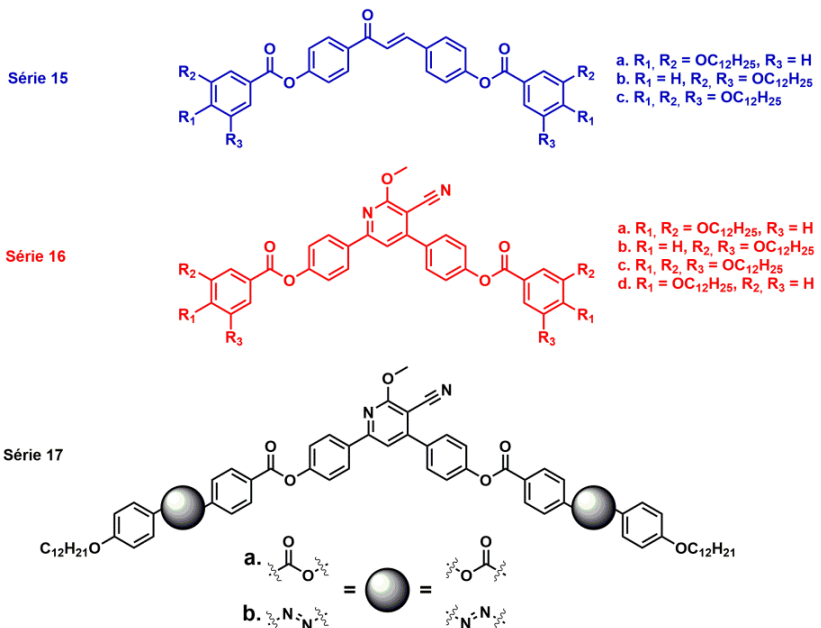


Figura 27. Séries propostas de novos compostos curvados e policatenares com potencial atividade mesomórfica e ou luminescente.

As variações estruturais propostas nos grupos terminais objetivam o estudo da anisotropia entre as séries dos compostos, bem como o estudo de possíveis variações nas propriedades ópticas.

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades mesomórficas e ópticas de três séries de compostos curvados e policatenares derivados de chalcona e cianopiridina como núcleo central.

2.1.1. Objetivos Específicos

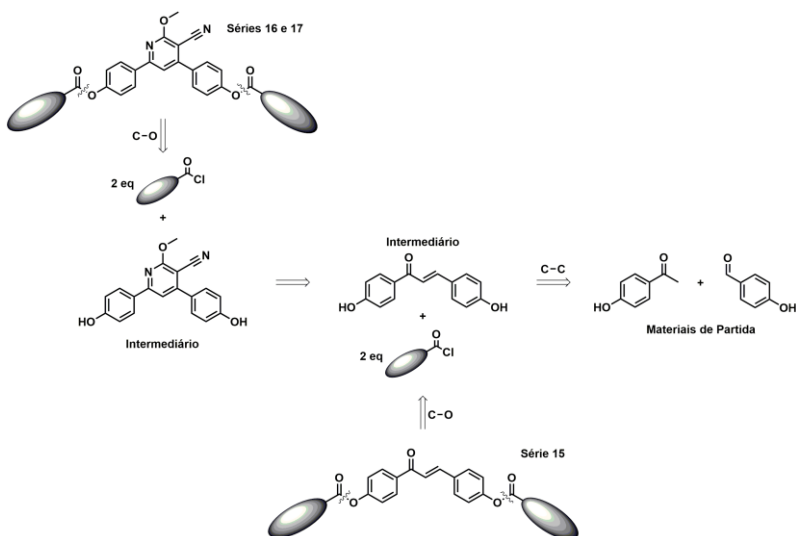
- Sintetizar ácidos carboxílicos *mono-*, *bis-* e *tris-*substituídos com longas cadeias dodeciloxi, a fim de utilizá-los como grupamentos terminais para os compostos das Séries 15 e 16;
- Sintetizar o ácido 4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzóico, para utilizá-lo como grupamento terminal para os compostos da Série 17;
- Sintetizar em paralelo as unidades centrais curvadas *trans*-1,3-*bis*(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona, e 3-ciano-4,6-*bis*(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina;
- Sintetizar as três séries de compostos finais através de reações de esterificação entre os grupos terminais e as unidades centrais curvadas;
- Caracterizar os compostos sintetizados através de métodos espectroscópicos de IV, RMN ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas e ponto de fusão;
- Estudar e caracterizar as propriedades mesomórficas por análises em MOLP e DRX, respectivamente;
- Para os compostos finais, obter e estudar as temperaturas e energias de transição por DSC, bem como a avaliar suas estabilidades térmicas por TGA;
- Estudar as propriedades ópticas através de medidas espectrofotométricas de UV-vis e fluorescência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. MÉTODOS DE SÍNTESE ADOTADOS E CARACTERIZAÇÕES

Almejando mesógenos que apresentem polimorfismo e luminescência, foram planejadas três séries de compostos alvo, onde a variação da anisotropia é o ponto central no estudo do comportamento mesomórfico apresentado.

Desta forma o planejamento para a síntese dos compostos alvo foi traçado através da retrossíntese das **Séries 15, 16 e 17**, Esquema II.

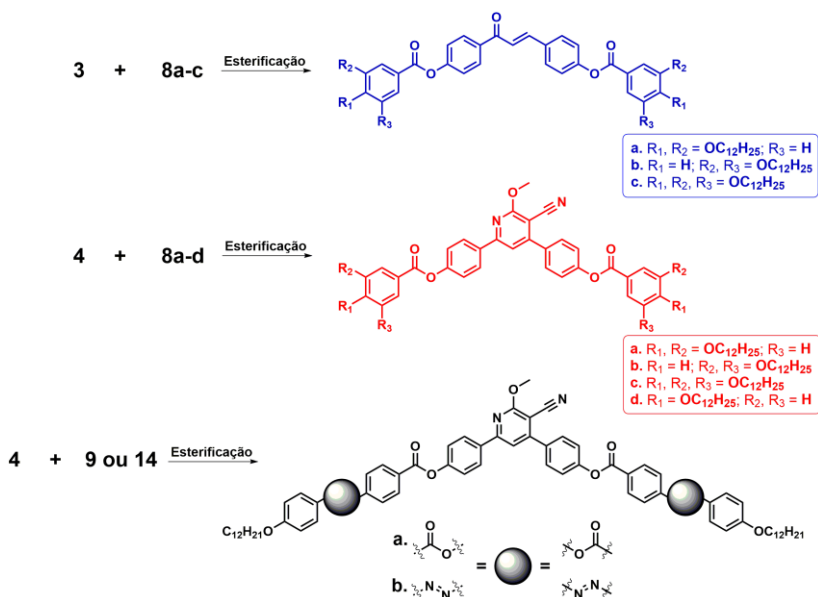
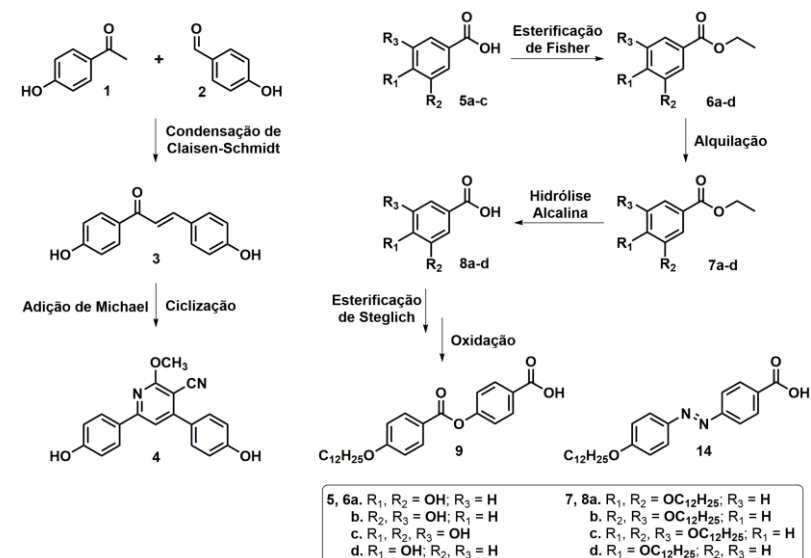


Esquema II. Esquema da retrossíntese de obtenção das **Séries 15, 16 e 17**.

Através disto foi possível visualizar de forma simples os possíveis equivalentes sintéticos necessários para a síntese das três séries de compostos finais.

Desta forma a preparação dos compostos desejados foi realizada através de síntese convergente, com a preparação dos núcleos curvados e das unidades terminais derivadas de ácidos carboxílicos sendo realizadas em paralelo para que então na última etapa fosse realizada a união destes dois grupos por reações de esterificação,

formando assim três novas séries de compostos líquido cristalinos e/ou luminescentes, Esquema III.



Esquema III. Rota sintética convergente para as Séries 15, 16 e 17.

Na síntese do composto **b**, da **Série 17**, foi empregado um derivado Azo (Esquema III, **14**), que estava disponível em laboratório, contudo, sua metodologia de síntese é descrita em 3.1.2.

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de IV, RMN ^1H e ponto de fusão. Os compostos finais ainda foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN ^{13}C e espectrometria de massa.

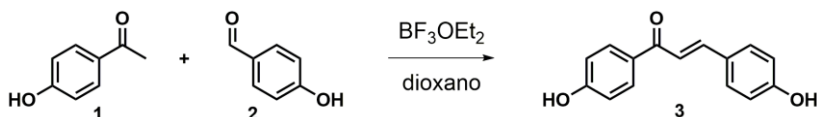
3.1.1. Síntese dos Núcleos Curvados

3.1.1.1. Síntese do Núcleo *trans*-1,3-*bis*(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona **3**

A síntese de chalconas pode ser realizada através de várias metodologias, contudo, a condensação de Claisen-Schmidt é tida como a mais simples e comum. Visto que a reação de acetofenonas sob catalise alcalina a temperatura ambiente por períodos de 4 a 24h conduz a chalconas em elevados rendimentos.^{19, 68, 71, 72}

Contudo, a metodologia usual empregando KOH como o catalizador alcalino na síntese da (*Z*)-1,3-*bis*(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona **3**, mostrou-se ineficiente por não conduzir ao produto desejado. Tendo em vista que muitas vezes o emprego de bases como KOH e NaOH em condensações de Claisen-Schmidt pode conduzir a reações de Canizzaro, direcionando a subprodutos.

Considerando o insucesso da condensação de Claisen-Schmidt foi optado por uma rota sintética alternativa para a síntese da chalcona **3**. Na síntese descrita por Narander e colaboradores, onde é empregado um ácido de Lewis (BF_3OEt_2) como catalizador, dioxano como solvente e a temperatura ambiente por um período de duas horas,⁷⁰ Esquema IV.



Esquema IV. Síntese da *trans*-1,3-*bis*(4-hidroxifenil) 1-prop-2-enona **3**.

Nestas condições, o produto foi obtido em rendimentos moderados (64%), sendo necessária apenas uma adequação no *work up* da reação, onde o produto foi extraído da solução final com acetato de etila frio, para então ser purificado por cromatografia em coluna.

A chalcona intermediária **3** foi devidamente caracterizada por RMN ^1H e RMN ^{13}C , em DMSO- d_6 (400 e 100 MHz, respectivamente) e os espectros são apresentados nas Figuras 28 e 29.

Através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e fenólicos um dubleto centrado em 8,04 ppm ($J = 8,6$ Hz) integrando 2 H referentes aos hidrogênios H_A , na região entre 7,72 a 7,59 ppm um conjunto de sinais que se sobrepõem, correspondentes a um dubleto referente a $\text{H}_{A'}$ e um multipletto referente aos hidrogênios vicinais do sistema α,β insaturado na configuração *trans* H_C integrando 4 H no total. É possível atestar a configuração *trans* devido a constante de acoplamento dos hidrogênios vicinais visto que sistemas *cis* apresentam uma faixa de J entre 6 e 14 Hz com J típico em 10 Hz e sistemas *trans* apresentam faixa de J entre 11 e 18 com J típico em 16 Hz, a constante encontrada para a chalcona **3** é de 15,63 Hz. Centrados em 6,88 e 6,83 ppm estão dois dubletos muito próximos, ambos com $J = 8,6$ Hz, e integrando 2 H cada, estes sinais são referentes aos hidrogênios H_B e $\text{H}_{B'}$, respectivamente. Ainda são observados os hidrogênios referentes aos grupos O-H em 10,38 e 10,06 ppm, Figura 28.⁸⁶

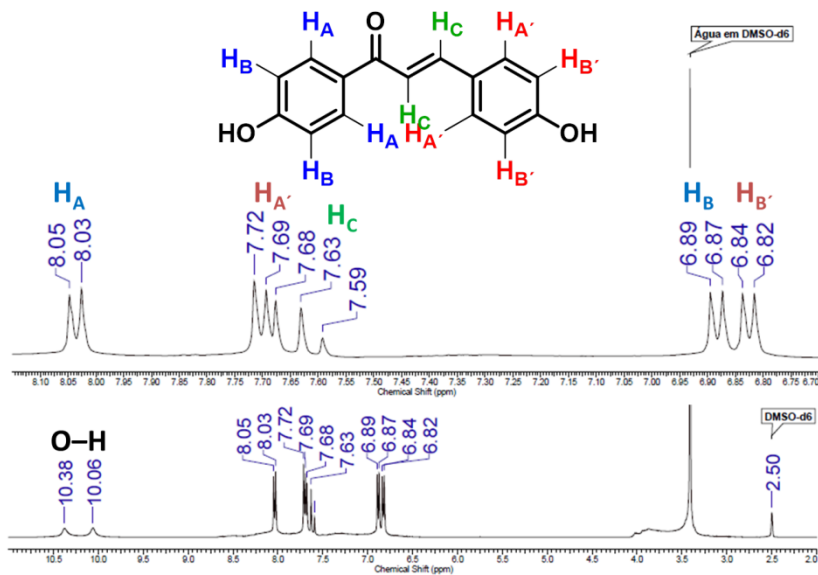


Figura 28. Espectro de RMN ^1H da chalcona intermediária **3**, em DMSO- d_6 (400 MHz).

É possível observar para a chalcona intermediária **3**, através da ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 , os 11 sinais esperados, que são relativos aos carbonos aromáticos, alifáticos e a carbonila. Em 187,1 ppm é observado o sinal referente ao carbono da carbonila $C=O$, e em 161,9 e 159,9 ppm os carbonos aromáticos ligados às hidroxilas $C-O$. Outros sinais característicos são os sinais que se referem aos carbonos β e α a carbonila $CO-C=C$ em 143,2 e 118,5 ppm, respectivamente. Os seis sinais restantes entre 131,0 e 115,3 ppm correspondem aos demais carbonos aromáticos, Figura 29.^{86, 87}

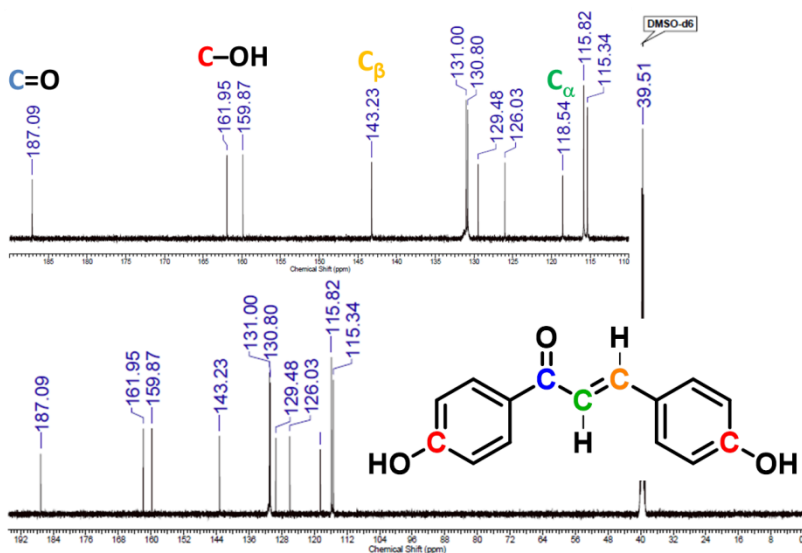


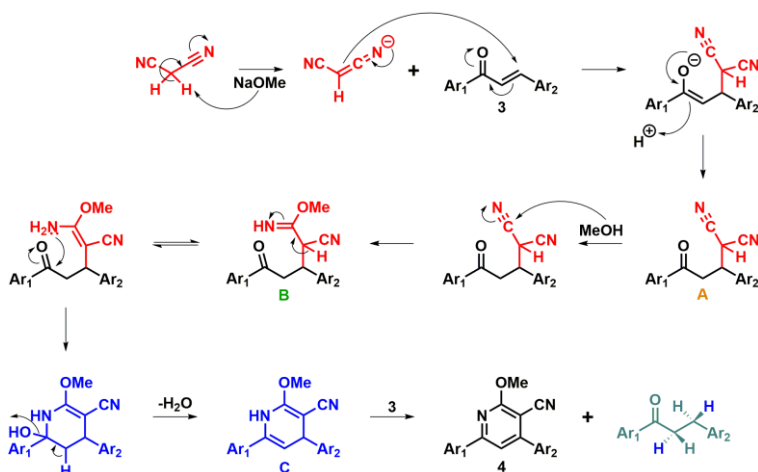
Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C da chalcona intermediária **3**, em $DMSO-d_6$ (100 MHz).

3.1.1.2. Síntese do Núcleo 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4**

O uso do heterociclo cianopiridina em síntese orgânica tem aumentado ao longo das últimas décadas, visto que estas estruturas fazem parte de uma série de intermediários orgânicos muito versáteis.⁸⁸ Sua síntese pode ser realizada através de vários métodos sintéticos,^{89, 90, 91} como o descrito por Kozhevnikov e colaboradores,⁷⁸ através de reação de Diels-Alder reversa de ciano 1,2,4-triazinas, anteriormente relatado em **1.4**. Contudo, esta metodologia é dispendiosa em tempo e reagentes,

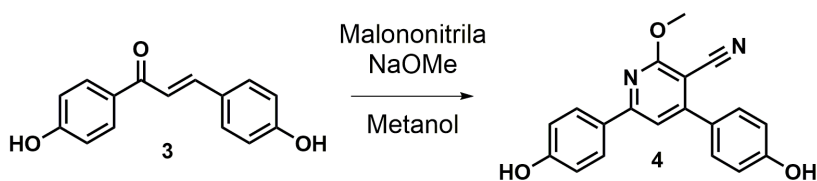
uma vez que sua rota de preparação é longa e passa pela síntese do heterociclo 1,2,4-triazina.

Com isto optamos por um método mais simples e comumente explorado para a síntese de cianopiridinas 4,6-dissubstituídas que é descrito por Feng e colaboradores.⁹² Os autores fazem uso de malononitrila e metóxido de sódio como agente nucleofílico para promover a adição de Michael formando o **intermediário A**. Em seguida a adição nucleofílica do metanol gera o **intermediário B**, após isso a ciclização desidratante ocorre, formando o **intermediário C**. Por fim a transferência de próton intermolecular para uma chalcona finaliza o mecanismo proposto, Esquema V.^{92, 93, 94}



Esquema V. Mecanismo proposto para a síntese de 3-ciano-4,6-bis(fenil)-2-metoxipiridina via chalcona.^{92, 93, 94}

Através deste método, o núcleo 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** foi obtido utilizando-se malononitrila e metóxido de sódio em metanol, a temperatura ambiente em 12 horas, Esquema VI.



Esquema VI. Síntese da 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4**.

A cianopiridina intermediária **4** passa então por processo de purificação através de cromatografia em coluna e é obtida em rendimento moderado de 32%. A caracterização é realizada por espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C em CDCl_3 com gotas de $\text{DMSO-}d_6$ (400 e 100 MHz, respectivamente). Estas análises confirmam sua obtenção e os espectros de RMN são descritos nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

A Figura 30 apresenta através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e fenólicos, um dubleto centrado em 7,78 ppm ($J = 8,6$ Hz) que integra 2 H referentes à H_A , e centrado em 7,32 ppm ($J = 8,6$ Hz) outro dubleto integrando 2 H referentes à $\text{H}_{A'}$. É observado ainda em 7,16 ppm um singlete que se refere ao único hidrogênio do heterociclo piridina H_C , e centrados em 6,78 ppm e 6,74 ppm dois dubletos muito próximos que integram os últimos 4 H aromáticos referentes à H_B e à $\text{H}_{B'}$. Também são observados, em 9,33 ppm um singlete que se refere aos hidrogênios dos grupos O-H e em 3,95 ppm outro singlete que integra os 3 H referentes aos hidrogênios do grupo metóxi ligado a piridina (Py-OCH_3).⁸⁶

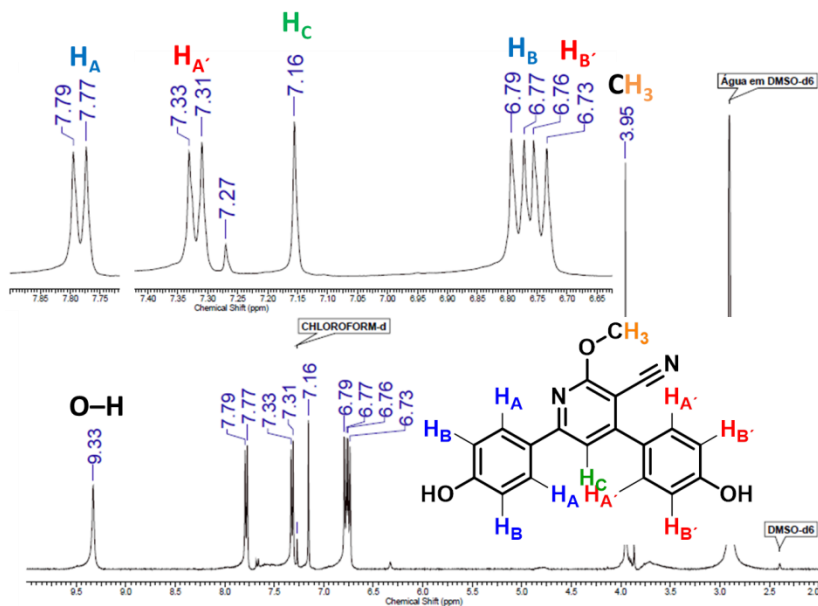


Figura 30. Espectro de RMN ^1H do intermediário cianopiridina **4** em CDCl_3 com gotas de $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz).

A Figura 31 apresenta através da ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 , 12 dos 14 sinais esperados, referentes aos carbonos que a cianopiridina intermediária **4** deve apresentar. Isto ocorre devido a possível sobreposição de sinais. Os sinais mais relevantes são atribuídos aos carbonos ligados diretamente a heteroátomos, como em 164,4 ppm, o carbono ligado ao grupo metóxi (C^5-OCH_3), em 159,3 ppm, o carbono ligado ao nitrogênio do heterociclo piridina ($C^1=N$) = C^1 , e em 158,6 e 157,2 ppm, os carbonos ligados às hidroxilas ($C-O$). Ainda são observados 6 sinais entre 129,3 e 115,5 ppm que são atribuídos aos demais carbonos aromáticos, e em 111,45 e 111,43 ppm dois sinais sobrepostos, atribuídos aos carbonos C_2 e C_4 do anel piridina. Por último em 53,8 ppm o sinal referente ao carbono do grupo metóxi ($O-CH_3$). Possivelmente, o sinal relativo ao carbono C_3 do anel piridina esta sobreposto na região entre 159,3 e 157,2 ppm, já o sinal correspondente ao carbono da nitrila $C\equiv N$ pode estar sobreposto na região entre 115,5 e 115,4 ppm.⁸⁶

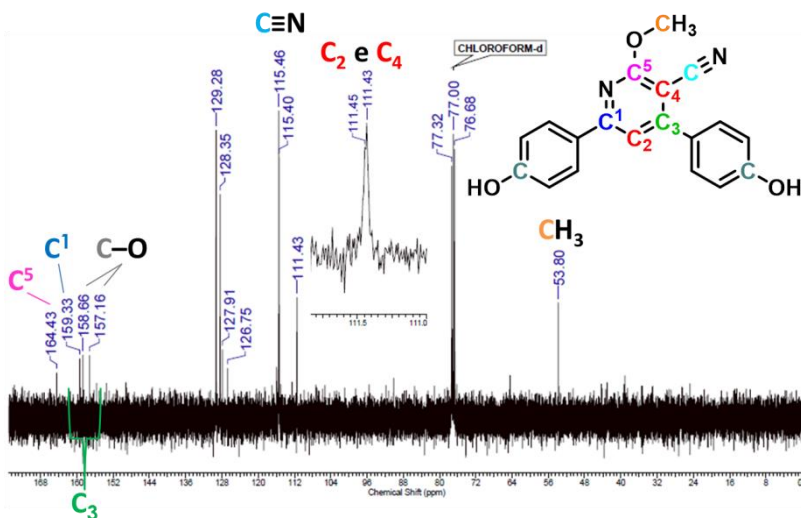
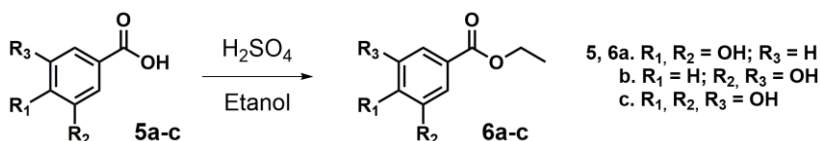


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C da cianopiridina intermediária **4**, em $CDCl_3$ com gotas de $DMSO-d_6$ (100 MHz).

3.1.2. Síntese das Unidades Terminais

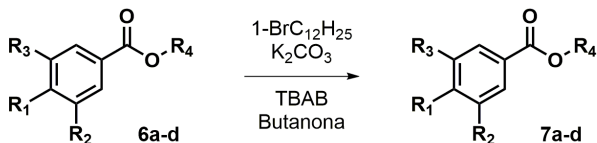
As unidades terminais foram preparadas em três etapas, através de reações clássicas de esterificação, alquilação e hidrólise,^{39, 95, 96, 97} obtendo-se a série de ácidos carboxílicos **8a-d**, Esquema IX. Com a finalidade de alterar a anisometria de uma das séries de compostos finais, foi preparada uma unidade terminal alongada. Adicionando-se duas etapas reacionais a rota de obtenção dos ácidos **8a-d**, uma de esterificação entre o ácido **8d** e o 4-hidróxibenzaldeído **2**, e outra de oxidação, conduzindo assim ao ácido carboxílico alongado **9**, Esquema X.⁹⁸

A primeira da síntese dos ácidos **8a-d** descreve a proteção da hidroxila dos ácidos, comercialmente obtidos, 3,4-*bis*(hidroxi)benzóico **5a**, 3,5-*bis*(hidroxi)benzóico **5b** e/ou 3,4,5-*tris*(hidroxi)benzóico **5c**, via esterificação de Fischer, em ácido sulfúrico e etanol sob refluxo por um período de 24 horas, formando os ésteres intermediários **6a-c**. Estes foram purificados por recristalização e obtidos com pureza adequada em rendimentos superiores a 80%, Esquema VII. Nesta etapa, o éster intermediário **6d** (éster 4-(hidróxi)benzoato de etila) não foi preparado, visto que seu análogo 4-(hidróxi)benzoato de metila é disponível comercialmente.



Esquema VII. Reação de esterificação dos ácidos carboxílicos comerciais **5a-c**.

A etapa seguinte envolveu a alquilação das hidroxilas fenólicas dos ésteres protegidos **6a-d**, com brometo de dodecila e carbonato de potássio em butanona, por períodos de 18 a 20 horas. Ainda nas reações que envolveram múltiplas alquilações foi empregado, como catalizador de transferência de fase, brometo de tetrabutilamônio, Esquema VIII. Os intermediários alquilados **7a-c** foram purificados por recristalização e obtidos com pureza adequada em rendimentos acima de 75%, o intermediário **7d** apresentou-se na forma de um óleo e não foi isolado, sendo conduzido a próxima etapa sem prévia purificação.



6a. $R_1, R_2 = \text{OH}; R_3 = \text{H}; R_4 = \text{etil}$

b. $R_1 = \text{H}; R_2, R_3 = \text{OH}; R_4 = \text{etil}$

c. $R_1, R_2, R_3 = \text{OH}; R_4 = \text{etil}$

d. $R_1 = \text{OH}; R_2, R_3 = \text{H}; R_4 = \text{metil}$

7a. $R_1, R_2 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}; R_3 = \text{H}; R_4 = \text{etil}$

b. $R_1 = \text{H}; R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}; R_4 = \text{etil}$

c. $R_1, R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}; R_4 = \text{etil}$

d. $R_1 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}; R_2, R_3 = \text{H}; R_4 = \text{metil}$

Esquema VIII. Reação de alquilação dos ésteres 6a-d.

A obtenção dos intermediários alquilados 7a-d pode ser evidenciada de forma simples, através do auxílio de espectroscopia de infravermelho (IV). Onde o espectro de IV realizado em pastilha de KBr, para o intermediário alquilado 7a apresenta bandas características de estiramento (C-H) aromático em 3094 cm^{-1} , estiramento (-C-H) alifático em 2919 cm^{-1} , estiramento (C=O) de éster aromático em 1711 cm^{-1} e estiramento (C=C) aromático em 1597 e 1466 cm^{-1} . Ainda a banda relativa ao estiramento (-O-H) fenólico, em torno de 3450 cm^{-1} não foi observada, indicando sucesso na reação de alquilação, Figura 32.

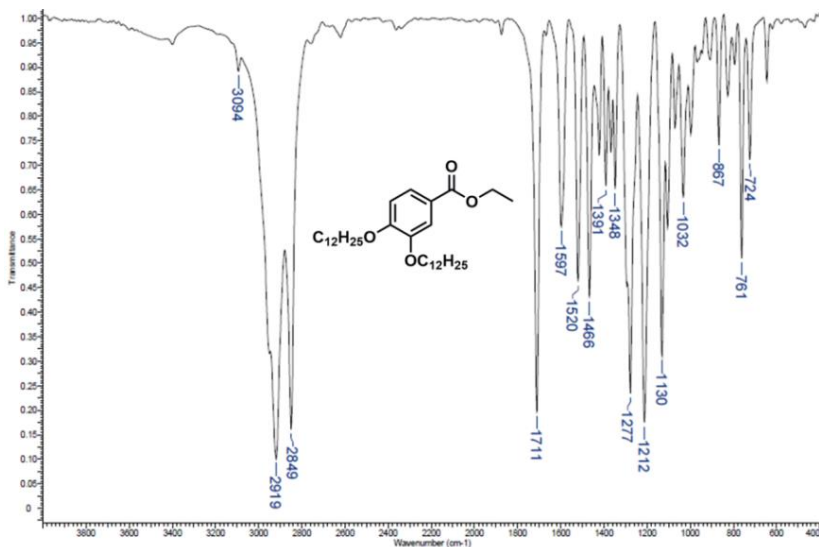
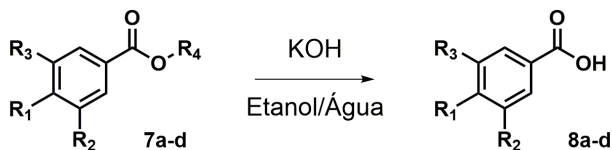


Figura 32. Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr do intermediário alquilado 7a.

Na terceira etapa foi realizada a reação de desproteção dos intermediários alquilados 7a-d, via hidrólise alcalina, com hidróxido de

potássio em solução de etanol e água por um período de 12 horas, Esquema IX, para a obtenção da série de ácidos terminais **8a-d**. Os compostos foram purificados por recristalização e obtidos em rendimentos superiores a 75%.



7a. $R_1, R_2 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{etil}$

b. $R_1 = \text{H}$; $R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_4 = \text{etil}$

c. $R_1, R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_4 = \text{etil}$

d. $R_1 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_2, R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{metil}$

8a. $R_1, R_2 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_3 = \text{H}$

b. $R_1 = \text{H}$; $R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

c. $R_1, R_2, R_3 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

d. $R_1 = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $R_2, R_3 = \text{H}$

Esquema IX. Reação de hidrólise dos ésteres **7a-d**.

Através da análise do espectro de RMN ^1H do ácido carboxílico **8a** em CDCl_3 (200 MHz), pode-se evidenciar sua obtenção pela descrição dos sinais dos hidrogênios aromáticos e alifáticos, Figura 33.

Através da ampliação da região aromática um conjunto de sinais referentes aos 3 hidrogênios aromáticos, um dubleto centrado em 7,73 ppm ($J = 8,0$ Hz), referente ao hidrogênio **H_B**, um singlete alargado em 7,58 ppm referente à **H_C** e outro dubleto centrado em 6,90 ppm ($J = 8,8$ -Hz) referente à **H_A**. Ainda são observados um multipletto centrado em 4,06 ppm que integra 4 H das cadeias alcóxi referentes à (OCH₂-), e dois sinais relativos aos demais hidrogênios alifáticos, centrado em 1,85 ppm um multipletto que integra 4 H referentes aos (OCH₂CH₂-), um singlete alargado em 1,27 ppm que integra 36 H das cadeias alifáticas, e um triploto em 0,89 ppm integrando 6 H referentes as metilas terminais (-CH₃). Em contrapartida os sinais relativos aos hidrogênios do grupo etil apresentados pelo intermediário alquilado **7a**, um multipletto, integrando 2 H, centrado em 4,35 ppm e um triploto, integrando 3 H, \approx 1,39 ppm, não foram observados, Figura 33.

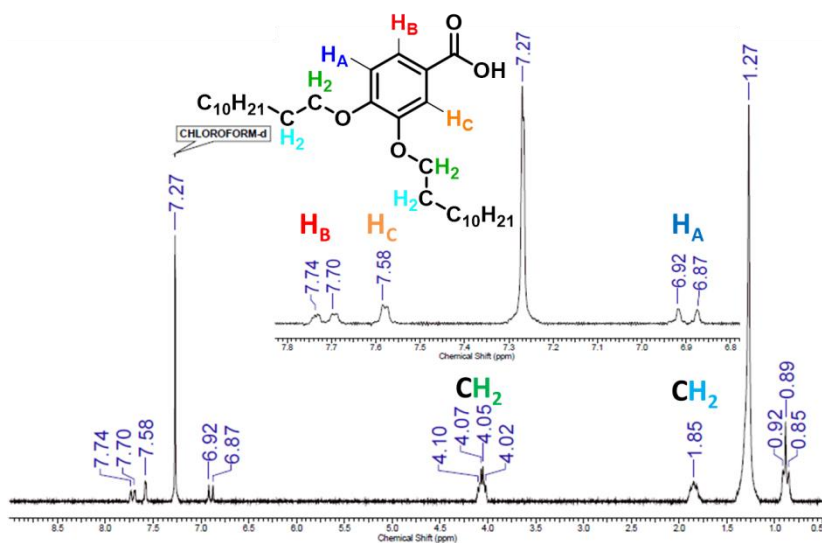
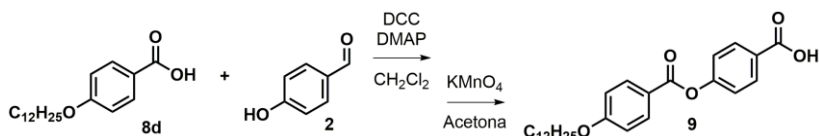


Figura 33. Espectro de RMN ¹H do ácido carboxílico terminal **8a** em CDCl₃ (200 MHz).

A preparação do ácido carboxílico alongado **9** foi realizada empregando-se o ácido carboxílico **8d** e 4-hidróxibenzaldeído **2**, através de esterificação de Steglich, com DMAP e DCC em CH_2Cl_2 , por um período de 24 horas. Ao fim da reação o éster formado foi encaminhado à próxima etapa sem que fosse necessária prévia purificação.

Na etapa posterior, foi realizada a oxidação da porção aldeídica, do éster intermediário obtido anteriormente, através do uso de permanganato de potássio em acetona como solvente, por um período de 4 horas. Após este processo foi adicionado solução saturada de NaHSO_3 e mantida sob constante agitação por mais 30 minutos. A adição final de solução HCl 5% converte o sal de carboxilato formado no ácido carboxílico desejado, que é coletado por filtração. Esquema X.



Esquema X. Reações de Esterificação de Steglich e Oxidação para a obtenção do ácido carboxílico alongado **9**.

O ácido carboxílico alongado **9** foi então purificado por cromatografia em coluna e obtido em rendimento de 77%. A análise de RMN ^1H em CDCl_3 com gotas de $\text{DMSO}-d_6$ (200 MHz), evidenciou sua obtenção, Figuras 34.

A ampliação da região dos aromáticos do espectro de RMN ^1H do intermediário **9**, onde são observados entre 8,14 e 8,09 ppm dois dubletos que integram 4 H referentes à H_A e à $\text{H}_{A'}$, centrado em 7,28 ppm ($J = 8,3$ Hz) um dubleto integrando 2 H referentes à $\text{H}_{B'}$, e centrado em 6,99 ppm ($J = 9,3$ Hz) outro dubleto que integra 2 H referentes à H_B . Em 4,06 ppm ($J = 6,4$ Hz), um triplete integrando 2 H, referentes aos hidrogênios da cadeia alcóxi em (OCH_2-), centrado em 1,83 ppm um multiplete integrando 2 H referente aos hidrogênios em (OCH_2CH_2-), em 1,27 ppm um singlete alargado referenciando os 18 hidrogênios da cadeia alifática e em 0,88 ppm ($J = 6,4$ Hz), um triplete que integra os últimos 3 H da metila terminal ($-\text{CH}_3$), Figura 34.

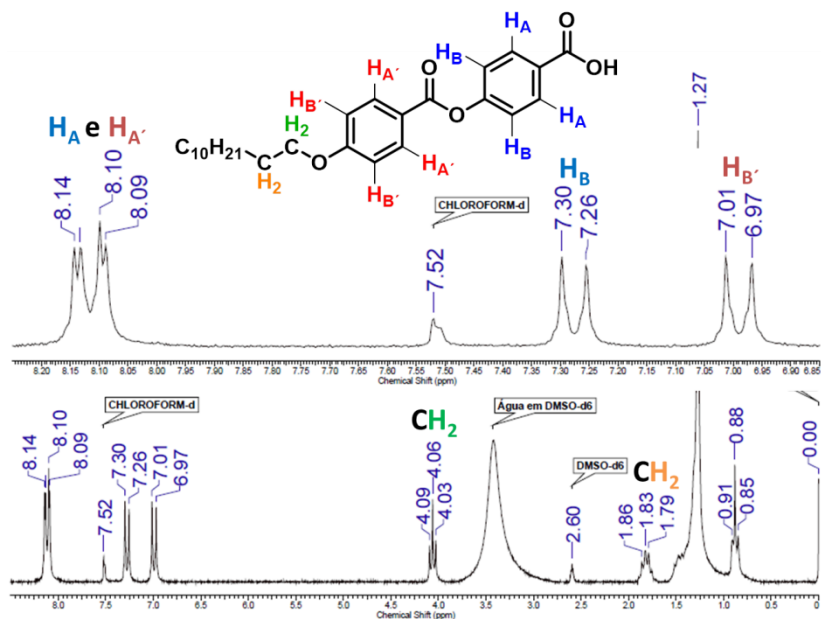


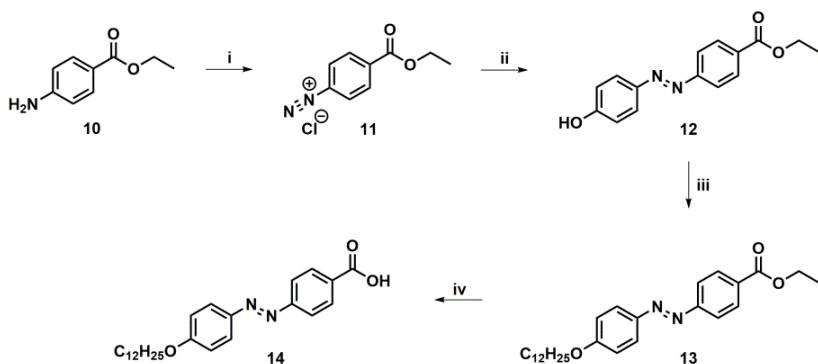
Figura 34. Espectro de RMN ^1H do ácido carboxílico alongado **9** em CDCl_3 com gotas de $\text{DMSO}-d_6$ (200 MHz).

Outra estrutura utilizada como um grupo terminal alongado é o ácido 4-[4-(dodeciloxi)fenil]-diazenil benzóico **14**, que estava disponível em laboratório, e é utilizado no estudo da anisometria dos compostos da **Série 17**, visto que o ligante azo é conhecido por apresentar foto-isomerização *cis-trans* reversível. A foto-isomerização é conduzida pela irradiação de diferentes comprimentos de onda e trás

novas possibilidades para os cristais líquidos, através do controle de sua geometria, com estes materiais podendo perder momentaneamente suas características líquido cristalinas.

Esta característica revela sua aplicação em dispositivos ópticos de armazenamento de dados,⁹⁹ sensores químicos¹⁰⁰ e interruptores fotoquímicos,¹⁰¹ por exemplo.

O esquema XI apresenta a possível rota de obtenção para o ácido carboxílico alongado **14**, com início na síntese de um sal de diazônio, seguida de acoplamento azo entre o intermediário **11** e um fenol. Posteriormente o intermediário **12** passa por alquilação e em seguida por reação de hidrólise para formar o ácido carboxílico alongado **14**.¹⁰²



i. NaNO_2 , HCl_{aq} ; ii. Fenol, $\text{Base}_{\text{catalítica}}$; iii. 1-bromododecano, K_2CO_3 , butanona; iv. Hidrólise

Esquema XI. Rota sintética de obtenção do ácido carboxílico alongado **14**.

A pureza do ácido carboxílico alongado **14** foi devidamente investigada através de ponto de fusão e por RMN ^1H em CDCl_3 com gotas de $\text{DMSO-}d_6$ (200 MHz), o espectro é apresentado na Figura 35.

Através da expansão da região aromática um duplete centrado em 8,17 ppm ($J = 8,8$ Hz) que integra 2 H, referentes à H_A , centrado em 7,91 um multipletto com a provável sobreposição de dois dupletos que integram 4 H referentes à H_B e $H_{B'}$, e centrado em 7,02 ppm ($J = 9,3$ Hz) outro duplete que integra 2 H, referentes à $H_{A'}$. Em 4,06 ppm ($J = 6,4$ Hz), um triplete integrando 2 H referentes aos hidrogênios da cadeia alcóxi em (OCH_2-), centrado em 1,82 ppm um multipletto referente aos hidrogênios em (OCH_2CH_2-), em 1,27 ppm um singletto alargado integrando os 18 H da cadeia alcóxi e finalmente em 0,88 ppm ($J = 6,4$ Hz) um triplete integrando os 3 H da metila terminal ($-CH_3$), Figura 35.

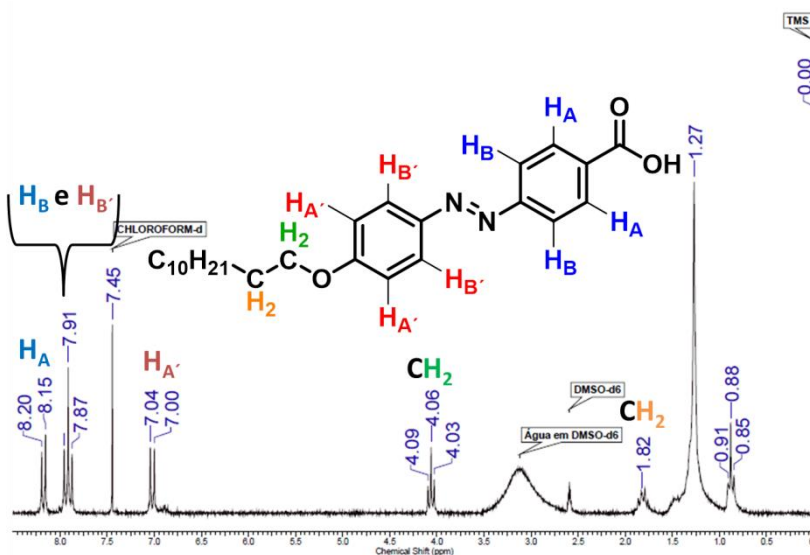


Figura 35. Espectro de RMN 1H do intermediário ácido **14** em $CDCl_3$ com gotas de $DMSO-d_6$ (200 MHz).

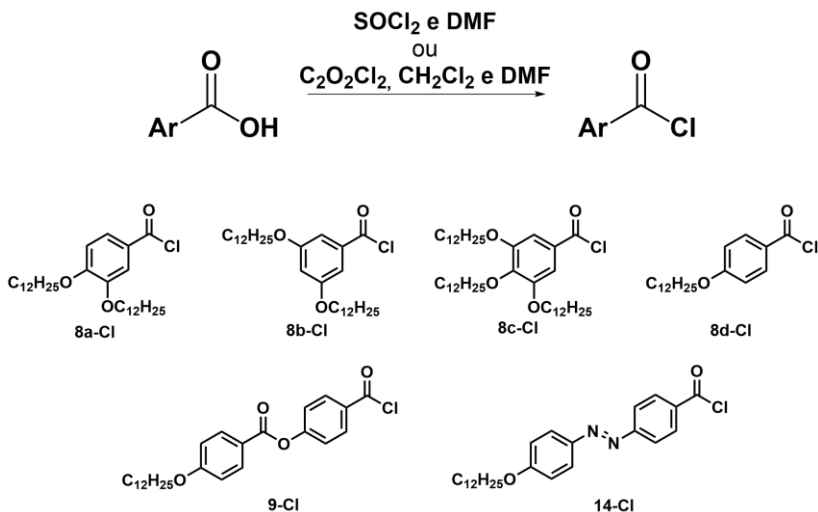
3.1.3. Síntese das Séries **15**, **16** e **17** de compostos finais.

Os compostos das Séries **15**, **16** e **17**, seguiram uma metodologia geral de síntese através de reações de esterificação,¹⁰³ empregando-se TEA em diclorometano como solvente, com a TEA atuando fundamentalmente como base desprotonando as frações fenólicas dos compostos **3** e/ou **4**, tornando-os mais nucleofílicos.

Outra importante decisão foi transformar os ácidos carboxílicos terminais **8a-d**, **9** e **14**, em cloretos de acila, empregando-se cloreto de

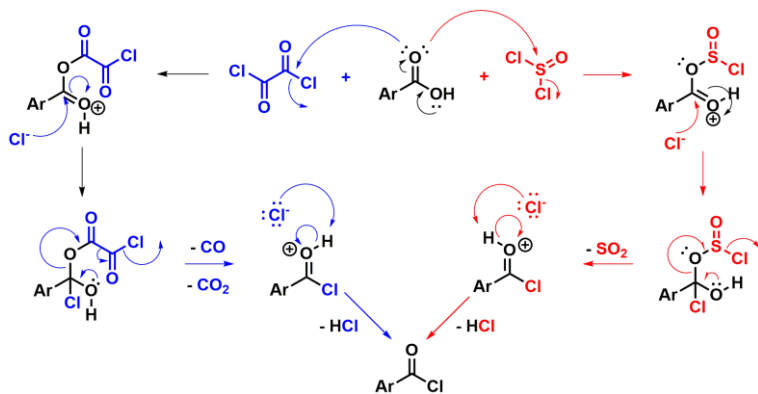
tionila ou oxalila. Com esta ideia pretendeu-se aumentar a reatividade dos derivados ácidos, visto que o cloro é um grupo de saída melhor que a hidroxila.

A metodologia geral de síntese para os cloretos de acila, bem como os derivados cloretos de acila empregados nas reações de esterificação pode ser visualizada no Esquema XII.



Esquema XII. Métodos de síntese dos cloretos de acila e cloretos de acila empregados na etapa final.

A obtenção dos cloretos de acila realizada através do emprego de cloreto de oxalila ou cloreto de tionila ocorre de forma muito similar, visto seus mecanismos são parecidos. Os derivados ácidos carboxílicos atuam como nucleófilos, e ataca o cloreto de tionila ou oxalila, a reação é conduzida através da formação de intermediários tetraédricos, até a formação dos cloretos de acila, Esquema XIII.

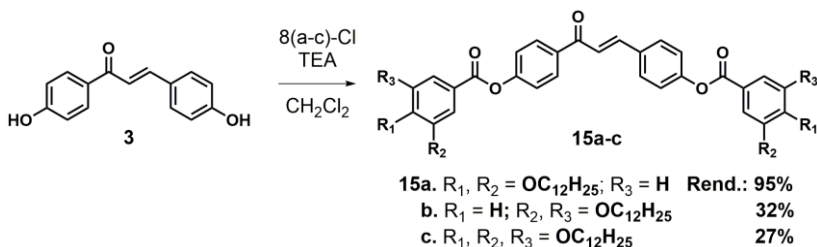


Esquema XIII. Mecanismos propostos para a síntese de cloretos de acila.

Ainda, com a finalidade de maximizar os rendimentos e não conduzir a subprodutos, os reagentes e solventes empregados nesta reação foram previamente secos conforme os métodos usuais descritos na parte experimental (p. 122).

3.1.3.1. Síntese dos Ésteres Finais da **Série 15**.

Os ésteres finais da **Série 15** foram preparados empregando-se os cloretos de acila recém-preparados, **8a-Cl**, **8b-Cl** e **8c-Cl**, juntamente a (*E*)-1,3-bis(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona **3** em TEA e diclorometano seco. Originando a série de ésteres finais **15a**, **15b** e **15c** respectivamente, Esquema XIV.



Esquema XIV. Reação de esterificação para os ésteres finais da Série **15**.

Empregando-se o derivado **8d-Cl** foi ainda preparado o éster final **15d**. Contudo mesmo após sucessivas purificações por coluna e

recristalização o composto ainda apresentou sinais relativos a subprodutos, conforme observado na Figura 36 que apresenta uma compilação, com as ampliações da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos, entre os espectros de RMN ^1H em CDCl_3 (400 MHz) e (200 MHz) dos compostos **15d** e **8d** respectivamente.

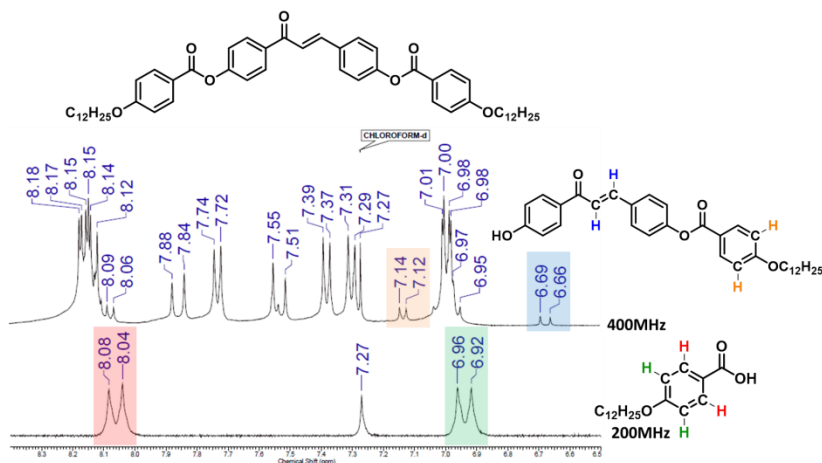


Figura 36. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos dos espectros de RMN ^1H dos compostos **15d** e **8d** em CDCl_3 (400 e 200 MHz, respectivamente).

Nota-se que além dos sinais relativos ao composto alvo éster **15d**,⁸⁶ são observados dois dubletos centrados em 8,07 e 6,94 ppm ambos com $J = 8,6$ Hz, que encontram-se em regiões similares ao encontrado para o precursor **8d**. Os outros sinais de impureza centrados em 7,13 ppm ($J = 8,6$ Hz) e 6,67 ppm ($J = 12,5$ Hz) podem ser atribuídos aos hidrogênios aromáticos do grupo terminal e a um dos hidrogênios trans do subproduto mono-esterificado pelo lado olefínico da chalcona, com base nas análises de uma chalcona similar sintetizada por Chauhan e colaboradores.⁷⁴ Não é possível descrever com segurança as propriedades térmicas, mesomórficas e ópticas para **15d**, visto que o ácido **8d**, um possível contaminante, é um cristal líquido.

Os demais compostos da **Série 15** foram obtidos sem maiores problemas, com rendimentos de moderados a bons, com 95% para **15a**, e 32 % e 27% para **15b** e **15c**, respectivamente, apesar do baixo rendimento os materiais de partida foram recuperados durante a cromatografia em coluna. A caracterização dos ésteres finais da **Série 15**

atestou sua obtenção e pureza, onde a Figura 37 e 38 apresenta nas próximas páginas os espectros de RMN ^1H e ^{13}C para o éster final **15a** em CDCl_3 (400 e 100 MHz, respectivamente).

Através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos observa-se um dupletto centrado em 8,13 ppm ($J = 8,6$ Hz), integrando 2 H referentes à H_A , entre 7,88 e 7,84 ppm um multipletto relativo à sobreposição de dois dupletos, um referente à H_C e outro referente à $\text{H}_{B''}$ que integram 3 H, centrado em 7,74 ppm ($J = 8,6$ Hz), um dupletto que integra 2 H referentes à $\text{H}_{A'}$, em 7,68 ppm um singletto alargado, integrando 2 H, referentes à $\text{H}_{C''}$. Centrado em 7,55 ppm ($J = 15,6$ Hz) referente ao H_C , o elevado valor de J indica a configuração *trans* ou *E* para o éster final **15a** através de um dupletto que integra 1 H referente. Na sequência centrado em 7,38 ppm ($J = 8,6$ Hz) um dupletto integrando 2 H referentes à H_B , e centrado em 7,30 ppm ($J = 8,6$ Hz) outro dupletto referente à $\text{H}_{B'}$. Por último centrado em 6,95 ppm ($J = 8,6$ Hz), um dupletto integrando outros 2 H que se referem à $\text{H}_{A''}$, Figura 37.⁸⁶

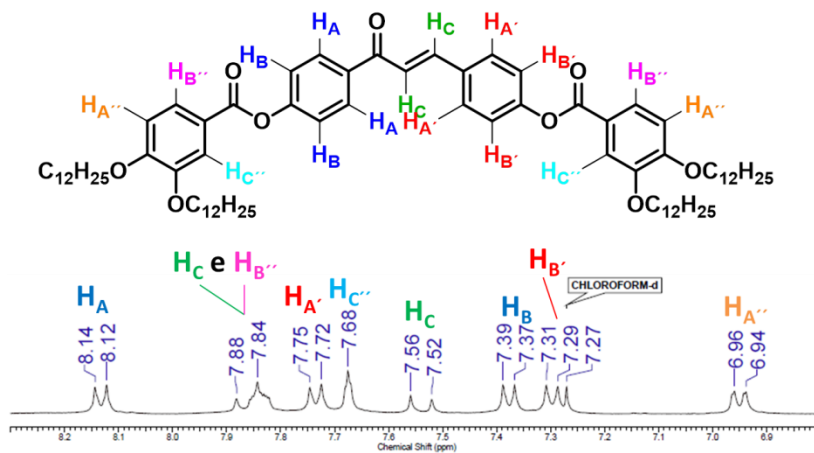


Figura 37. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final **15a** em CDCl_3 (400 MHz).

A Figura 38 descreve através da ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 os 23 sinais, que podem ser atribuídos aos carbonos carbonílicos, aromáticos e olefínicos. Em 189,1 ppm um sinal que é atribuído ao carbono da carbonila de cetona $C=O$, em 164,7 e 164,5 ppm outros dois sinais atribuídos aos carbonos das carbonilas de éster $C=O$, em 154,7 e 154,0 ppm os carbonos ligados diretamente aos oxigênios dos grupos éster ($C-OC=O$). Em 135,5 e 122,1 ppm dois sinais relativos aos carbonos do sistema $trans$ ($CO-C_{\alpha}=C_{\beta}$), sendo o primeiro atribuído ao C_{β} e o segundo ao C_{α} . Os demais sinais entre 153,9 e 104,9 ppm são atribuídos aos demais carbonos aromáticos.^{86, 87}

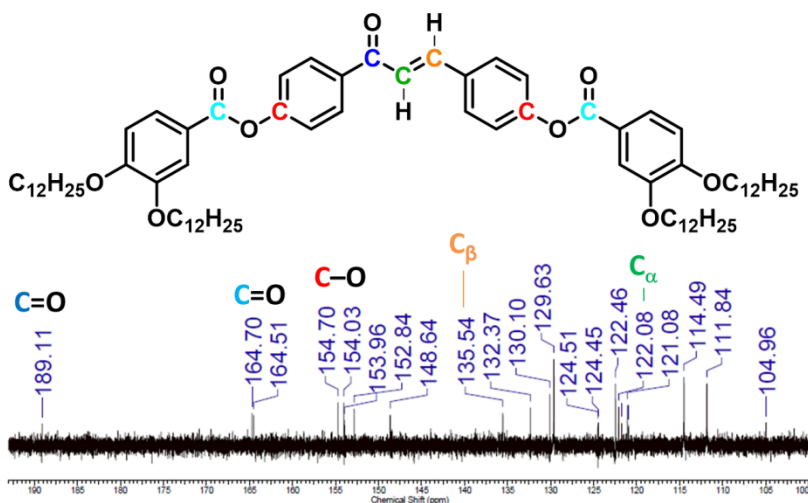


Figura 38. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C para o éster final **15a** em $CDCl_3$ (100 MHz).

As análises de RMN 1H dos ésteres finais **15b** e **15c** também foram realizadas em $CDCl_3$ em (200 e 400 MHz), respectivamente, e os espectros, Figuras 39 e 40, são descritos nas próximas páginas.

Através da expansão da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos é possível observar centrado em 8,14 ppm ($J = 8,8$ Hz) um dubleto que integra 2 H referentes à H_A , centrado em 7,86 ppm ($J = 15,6$ Hz) outro dubleto, integrando 1 H referente ao H_C , centrado em 7,74 ppm ($J = 8,6$ Hz) um dubleto que integra 2 H referentes aos $H_{A'}$ e em 7,54 ppm ($J = 15,6$ Hz) um dubleto, integrando 1 H referente ao H_C . Centrado em 7,38 ppm ($J = 8,6$ Hz) um dubleto, integrando 2 H referentes aos H_B e entre 7,34 e 7,28 ppm um multipletto multipletos, integrando 6 H referentes aos $H_{B'}$ e $H_{B''}$ e centrado em 6,74 ppm um segundo multipletto integrando os 2 H referentes à $H_{A''}$, Figura 39.⁸⁶

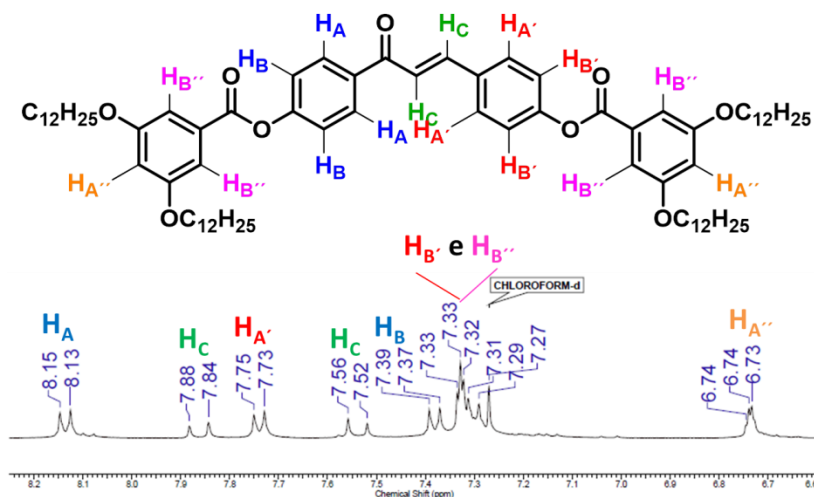


Figura 39. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final **15b** em CDCl_3 (200 MHz).

A expansão da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos, apresenta um duplete centrado em 8,14 ppm ($J = 8,6$ Hz) que integra 2 H referentes à H_A , centrado em 7,87 ppm ($J = 15,6$ Hz) um duplete integrando 1 H referente ao H_C , centrado em 7,74 ppm ($J = 8,6$ Hz) outro duplete que integra 2 H referentes à $H_{A'}$ e centrado em 7,54 ppm ($J = 15,6$ Hz) o outro duplete referente ao H_C integrando 1 H. Em 7,43 e 7,42 ppm dois singletos integrando 4 H, referentes aos hidrogênios $H_{A''}$, centrado em 7,37 ppm ($J = 8,6$ Hz) um duplete integrando 2 H, referentes à H_B e centrado em 7,29 ppm ($J = 8,6$ Hz) outro duplete que integra os últimos 2 H aromáticos referentes à $H_{B'}$, Figura 40.⁸⁶

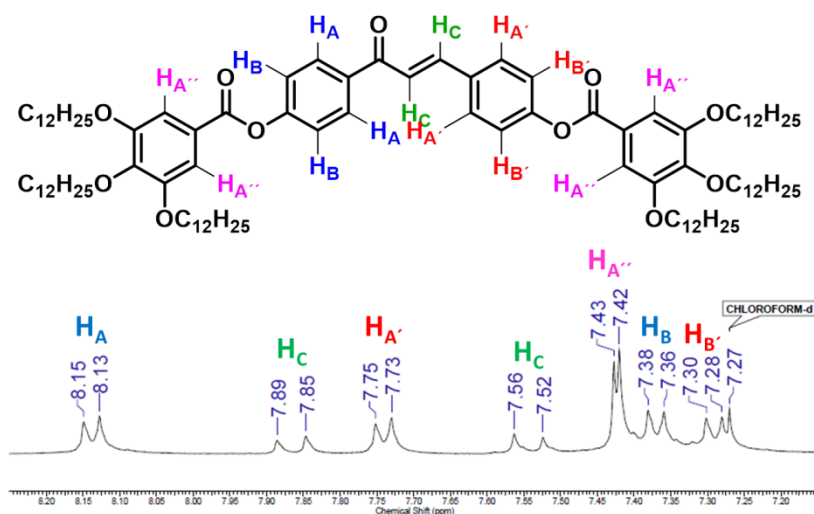


Figura 40. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos e olefínicos do espectro de RMN ^1H do éster final **15c** em CDCl_3 (400 MHz).

Ainda com o intuito de melhor caracterizar os compostos finais da **Série 15**, a análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foi realizada, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 1.

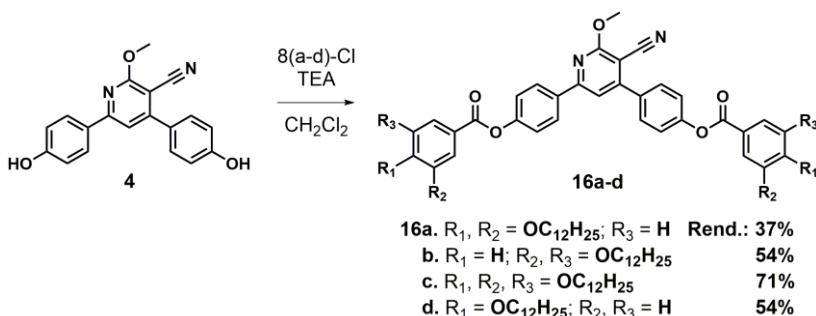
Tabela 1. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais **15a-c**.

Composto	Fórmula Molecular	Massa _{Calc.} (M + H) ⁺	Massa _{Enc.} (M + H) ⁺
15a	C ₇₇ H ₁₁₆ O ₉	1185,8692	1185,8697
15b	C ₇₇ H ₁₁₆ O ₉	1185,8692	1185,8693
15c	C ₁₀₁ H ₁₆₄ O ₁₁	1554,2302	1554,2300

A proximidade entre os valores de massa calculados e os obtidos experimentalmente atestam a obtenção dos ésteres finais da **Série 15**.

3.1.3.2. Síntese dos Ésteres Finais da **Série 16**.

Os ésteres finais da **Série 16** foram obtidos através da mesma metodologia utilizada para a síntese dos ésteres da **Série 15**. Empregando-se os cloretos de acila recém-preparados **8a-Cl**, **8b-Cl**, **8c-Cl** e **8d-Cl**, juntamente à 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** em TEA e CH₂Cl₂ previamente seco, obtendo os respectivos ésteres finais derivados de cianopiridina **16a**, **16b**, **16c** e **16d**, Esquema XV.

**Esquema XV.** Reação de obtenção dos ésteres finais da **Série 16**.

Os ésteres finais da **Série 16** foram purificados por cromatografia em coluna e recristalização e foram obtidos com pureza adequada em rendimentos moderados a bons. Com 37 % para **16a**, 54 % para **16b**, 71 % para **16c** e 54 % para **16d**. Análises de RMN ¹H e ¹³C realizadas em CDCl₃ (400 e 100 MHz), atestaram a obtenção e a pureza

dos ésteres da **Série 16**, e os espectros dos compostos desta série são descritos pelas Figuras 41 a 45.

A ampliação da região dos hidrogênios aromáticos apresenta, um dubleto centrado em 8,19 ppm ($J = 8,6$ Hz), que integra 2 H referentes aos H_A , centrado em 7,85 ppm ($J = 8,6$ Hz) um dubleto referentes aos hidrogênios $H_{B''}$, centrado em 7,75 ppm um dubleto ($J = 8,6$ Hz), integrando 2 H referentes aos $H_{A'}$, um singlete alargado em 7,69 ppm que integra 2 H relativos a $H_{C''}$. Em 7,52 ppm um singlete integrando 1 H, referente ao único hidrogênio da piridina H_C , após isso dois dubletos muito próximos um centrado em 7,41 ppm ($J = 8,6$ Hz) integrando 2 H referentes à H_B e outro centrado em 7,37 ppm ($J = 8,6$ Hz) integrando mais 2 H referentes à $H_{B'}$, por último centrado em 6,96 ppm um dubleto ($J = 8,6$ Hz, respectivamente), integrando 2 H, referentes aos $H_{A''}$, Figura 41.⁸⁶

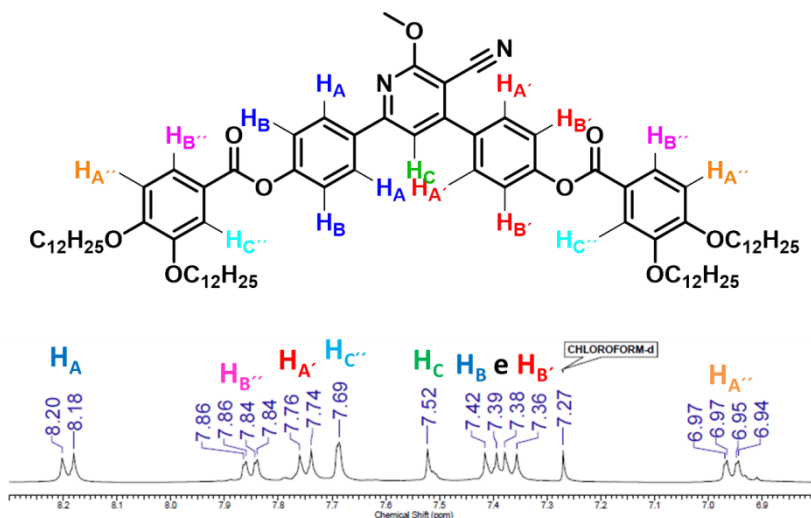


Figura 41. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final **16a** em CDCl_3 (400 MHz).

A Figura 42 apresenta 21 sinais dos 27 possíveis sinais, relativos aos carbonos sp e sp^2 , assumindo-se a possibilidade de sobreposição de sinais, visto que a molécula é quase simétrica. Os sinais mais relevantes são atribuídos aos carbonos das carbonilas de éster ($C=O$) que possivelmente se sobrepõem em 165,1 ppm, em 157,3 ppm o sinal relativo ao carbono (C^5-OCH_3) do heterociclo piridina, em 155,8 ppm o sinal do carbono ($C^1=N$) do heterociclo piridina e em 154,2 ppm o carbono C_3 do anel piridina. Ainda são observados os 4 carbonos aromáticos ($C-O$) aos quais estão conectadas as cadeias alcóxi possivelmente sobrepostos em 153,13 e 148,84 ppm, e os carbonos dos anéis ligados ao heterociclo aos quais estão conectados os grupos éster ($C'-O$) em 134,75 e 133,65 ppm. Os carbonos C_2 e C_4 do heterociclo cianopiridina estão em 104,20 e 93,10 ppm, respectivamente, também é observado em 115,4 ppm o sinal relativo ao carbono $C\equiv N$. Os 10 sinais restantes correspondem aos demais carbonos aromáticos.⁸⁶

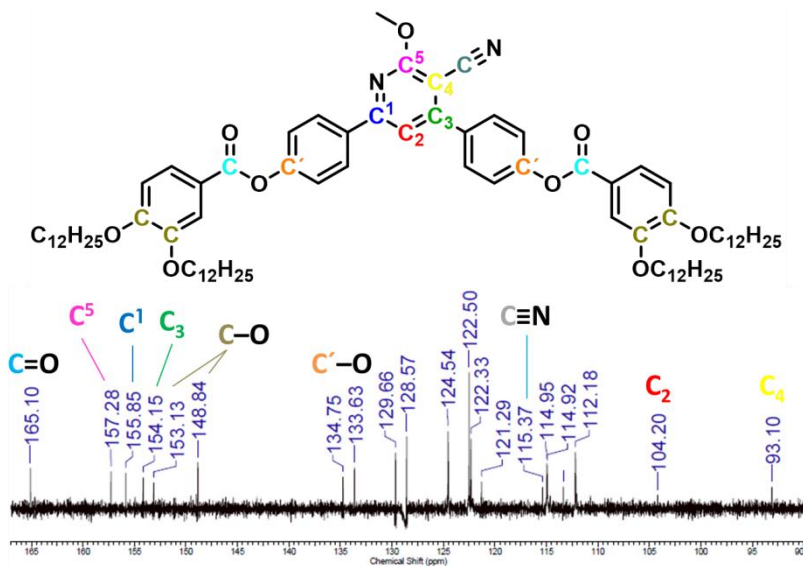


Figura 42. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C do éster final **16a** em $CDCl_3$ (100 MHz).

A Figura 43, descreve através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos, um duplete centrado em 8,20 ppm ($J = 8,6$ Hz) que integra 2 H referentes à H_A , centrado em 7,76 ppm outro duplete ($J = 8,6$ Hz), integrando 2 H referentes à $H_{A'}$, em 7,52 ppm um singlete que integra 1 H referente ao H_C . Entre 7,42 e 7,34 ppm um conjunto de sinais que corresponde a dois dupletos muito próximos, que integram os 4 H referentes à H_B e $H_{B'}$, e mais dois singletos que integram 4 H referentes à $H_{B''}$ e em 6,74 ppm outro singlete alargado que integra 2 H referentes à $H_{A''}$.⁸⁶

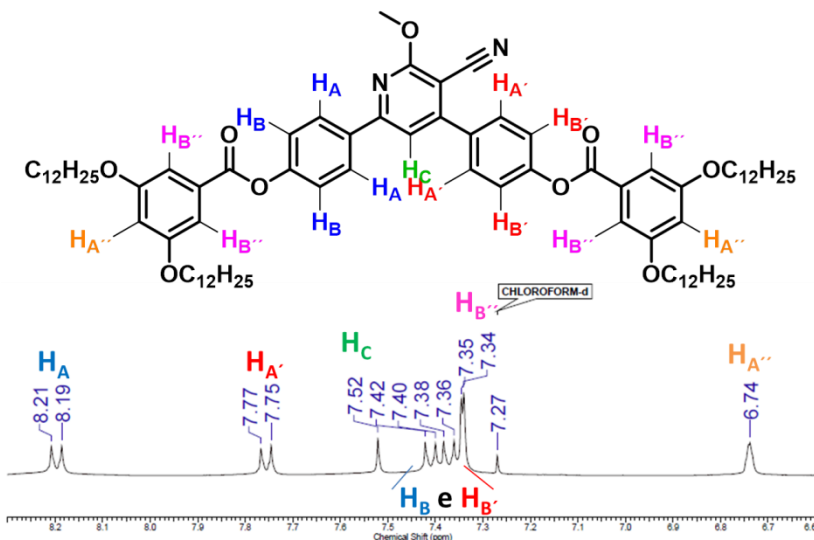


Figura 43. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final **16b** em CDCl_3 (400 MHz).

Na Figura 44 é apresentado através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos, um duplete centrado em 8,20 ppm ($J = 8,8$ Hz), integrando 2 H referentes à H_A , centrado em 7,76 ppm ($J = 8,8$ Hz) um duplete, integrando 2 H referentes à $\text{H}_{A'}$, em 7,53 um singlete integrando 1 H referente à H_C . Entre 7,44 e 7,34 ppm um conjunto de sinais que correspondem a um singlete que integra 4 H referentes à $\text{H}_{A''}$, e a provável sobreposição de dois dupletos, que integram 4 H referentes aos H_B e $\text{H}_{B'}$.⁸⁶

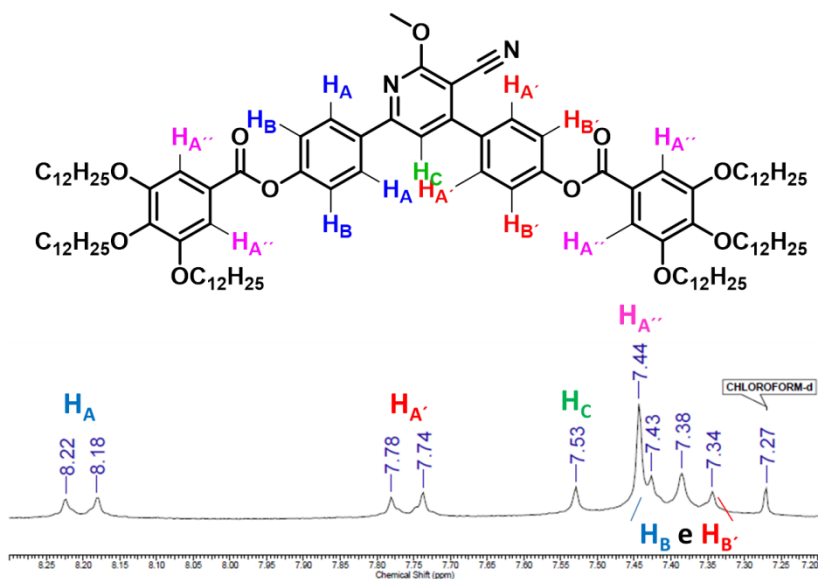


Figura 44. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final **16c** em CDCl_3 (200 MHz).

Através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos é observado entre 8,19 e 8,16 ppm a possível sobreposição de dois dubletos que integram 6 H referentes à \mathbf{H}_A e $\mathbf{H}_{A''}$, centrado em 7,74 ppm ($J = 8,6$ Hz) um dubleto que integra 2 H referentes à $\mathbf{H}_{A'}$, em 7,51 um singlete integrando 1 H referente à \mathbf{H}_C , e entre 7,41 e 7,36 ppm dois dubletos muito próximos ambos com ($J = 8,6$ Hz), que integram 4 H e são referentes à \mathbf{H}_B e $\mathbf{H}_{B'}$, e centrado em 7,00 ppm a sobreposição de dois dubletos que integram 4 H referentes à $\mathbf{H}_{B''}$, Figura 45.⁸⁶

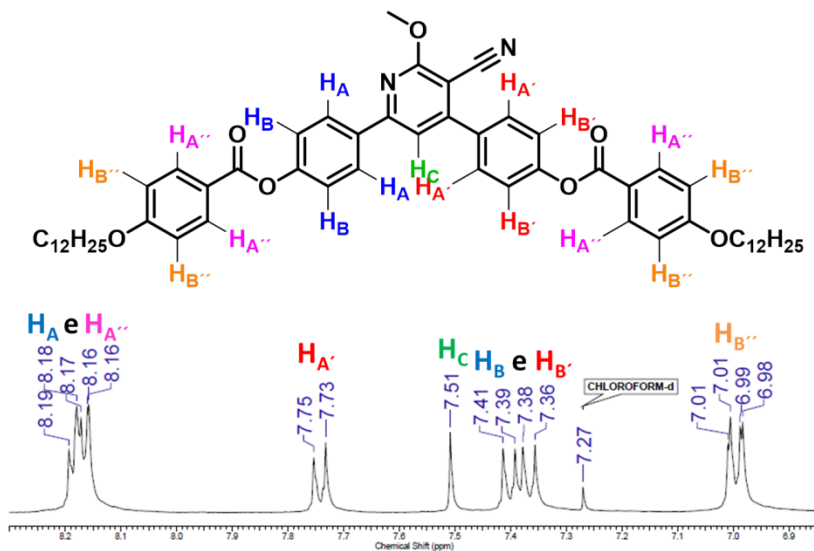


Figura 45. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final **16d** em CDCl_3 (400 MHz)

Ainda com o intuito de melhor caracterizar os compostos finais da **Série 16**, a análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foi realizada e os dados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais **16a-d**.

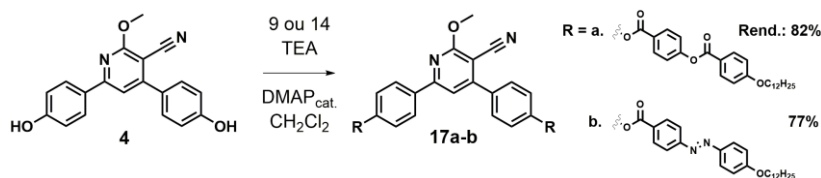
Composto	Fórmula Molecular	Massa _{Calc.} (M + H) ⁺	Massa _{Enc.} (M + H) ⁺
16a	C ₈₁ H ₁₁₈ N ₂ O ₉	1263,8910	1263,8908
16b	C ₈₁ H ₁₁₈ N ₂ O ₉	1263,8910	1263,8901
16c	C ₁₀₅ H ₁₆₆ N ₂ O ₁₁	1654,2384*	1654,2328*
16d	C ₅₇ H ₇₀ N ₂ O ₇	895,5256	895,5250

* A massa calculada e o íon molecular correspondem a (M + Na)⁺

A proximidade entre os valores de massa calculados e obtidos experimentalmente atestam a obtenção dos ésteres finais da **Série 16**.

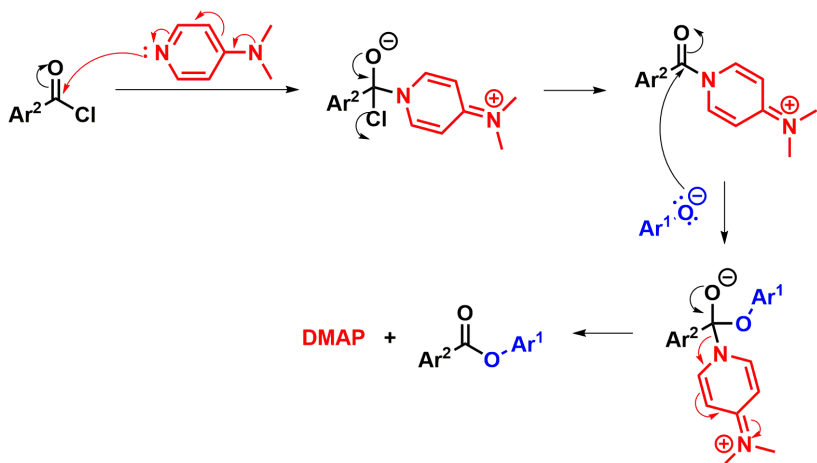
3.1.3.3. Síntese dos Ésteres Finais da **Série 17**.

Os ésteres finais da **Série 17** foram obtidos em metodologia semelhante à adotada para os compostos das Séries **15** e **16**, empregando-se os cloretos de acila recém-preparados **9** e **14** juntamente a 3-ciano-4,6-*bis*(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** em TEA e CH₂Cl₂ previamente seco, e com a adição de DMAP catálico, obtendo os respectivos ésteres finais derivados de cianopiridina **17a** e **17b**, Esquema XVI.



Esquema XVI. Reação de obtenção dos ésteres finais da **Série 17**.

Uma explicação comum para esta catálise sugere que o DMAP atua como um nucleófilo mais forte que o álcool, reagindo com a carbonila do cloreto de acila e levando a uma amida reativa. Este intermediário não pode formar produtos secundários intramoleculares, mas reage rapidamente com álcoois. Assim o DMAP atua como um reagente de transferência de acila em posterior reação com o álcool originando o éster. Um mecanismo proposto pode ser visualizado no Esquema XVII.



Esquema XVII. Mecanismo proposto para a ação catalítica de DMAP em reação de esterificação.

Desta forma os ésteres finais da **Série 17** foram obtidos em rendimentos ligeiramente superiores quando comparados aos ésteres finais da **Série 16**, onde **17a** foi obtido em 82% e **17b** em 77%.

Os compostos da **Série 17** foram purificados por cromatografia em coluna e as caracterizações por RMN ¹H e ¹³C em CDCl₃, (400 e 100 MHz, respectivamente), atestam sua obtenção em pureza adequada, onde os espectros podem ser observados nas Figuras 46 a 48, ao longo das próximas páginas.

Através da ampliação da região dos hidrogênios aromáticos, é possível observar um dubleto centrado em 8,31 ppm ($J = 8,6$ Hz) que integra 4 H referentes à $\mathbf{H}_{A''}$, entre 8,22 e 8,16 ppm um conjunto de sinais que correspondem a um dubleto integrando 2 H referentes à \mathbf{H}_A , e outro dubleto que integra 4 H referentes à $\mathbf{H}_{A''''}$, e centrado em 7,77 ppm um dubleto ($J = 8,6$ Hz) integrando 2 H referentes à $\mathbf{H}_{A'}$. Em 7,53 ppm um singlete que integra 1 H referente à \mathbf{H}_C , após isso um multipletto centrado em 7,41 ppm relativo a possível sobreposição de sinais que integra os 8 H referentes à \mathbf{H}_B , $\mathbf{H}_{B'}$ e $\mathbf{H}_{B''}$, e centrado em 7,00 ppm um dubleto ($J = 8,6$ Hz) integrando 4 H referentes à $\mathbf{H}_{B''''}$, Figura 46.⁸⁶

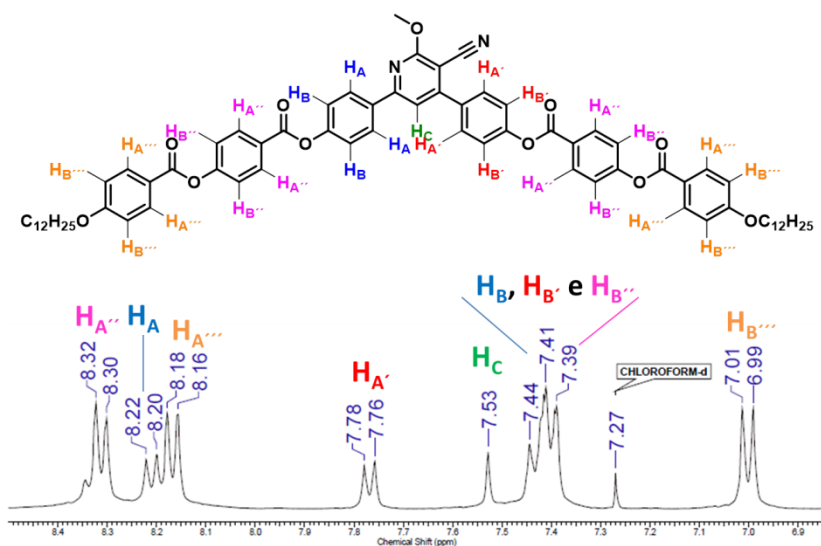


Figura 46. Ampliação da região dos hidrogênios aromáticos do espectro de RMN ^1H do éster final **17a** em CDCl_3 (400 MHz).

Através da ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 observam-se 27 dos 34 possíveis sinais, assumindo-se a possibilidade de sobreposição de sinais, visto que a molécula apresenta relativa simetria. Com quatro sinais relativos aos carbonos $C^B=O$ e $C^D=O$ das ligações éster em 165,0, 164,2, 164,1 e 164,11 ppm, em 163,8 ppm o sinal relativo ao carbono C^5-O do heterociclo, em 157,1 ppm o sinal relativo ao carbono $C^1=N$ do heterociclo e em 155,7 ppm o carbono C_3 do heterociclo piridina. Ainda são observados os carbonos aromáticos (C^E-O) das cadeias alcóxi através de dois sinais em torno de 155,5 ppm, e os carbonos dos anéis ligados ao heterociclo aos quais estão conectados os grupos éster (C^A-O) em 134,9 e 133,8 ppm, bem como os carbonos dos anéis subsequentes ao heterociclo aos quais são conectados os grupos éster (C^C-O) em 152,77 e 152,27 ppm. Os demais carbonos do heterociclo estão em 113,32 e 93,05 ppm e correspondem aos carbonos C_2 e C_4 , respectivamente, também é observado em 115,4 ppm o sinal relativo ao carbono $C\equiv N$. Os 11 sinais entre 132,37 ppm e 114,39 ppm correspondem aos demais carbonos aromáticos, Figura 47.⁸⁶

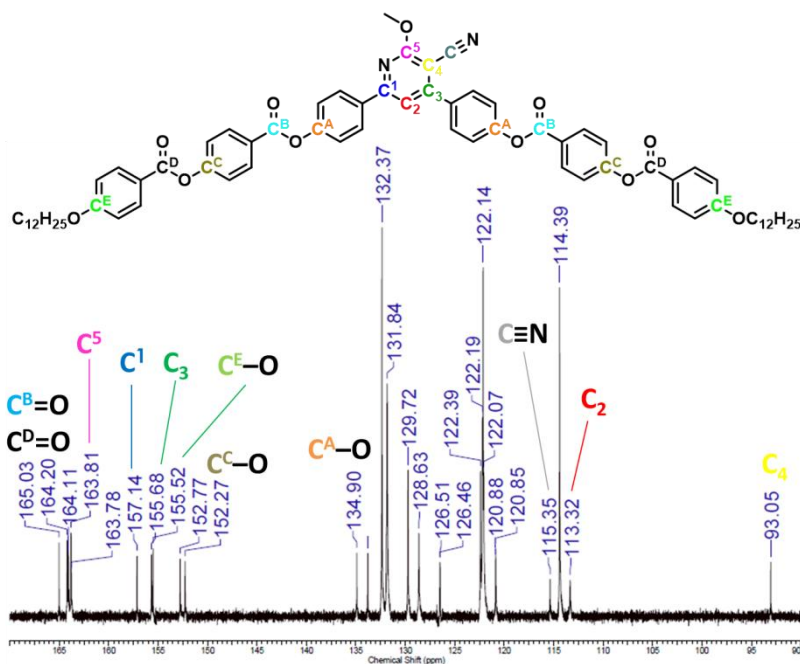


Figura 47. Ampliação da região dos carbonos sp e sp^2 do espectro de RMN ^{13}C do éster final **17a** em $CDCl_3$ (400 MHz).

A Figura 48 apresenta a ampliação da região dos hidrogênios aromáticos, onde pode ser observado um duplete centrado em 8,37 ppm ($J = 8,6$ Hz) que integra 4 H referentes à $\text{H}_{\text{A}''}$, centrado em 8,21 ppm ($J = 8,6$ Hz), um duplete integrando 2 H referentes à H_{A} , entre 8,01 e 7,97 ppm a possível sobreposição de dois dupletos que integram 8 H referentes à $\text{H}_{\text{B}''}$ e $\text{H}_{\text{B}'''}$, e centrado em 7,77 ppm outro duplete ($J = 8,6$ Hz) integrando 2 H referentes à $\text{H}_{\text{A}'}$. Em 7,53 ppm um singlete que integra 1 H referente à H_{C} , após isso entre 7,47 e 7,41 ppm um conjunto de sinais que correspondem a dois dupletos que integram 4 H referentes à H_{B} e $\text{H}_{\text{B}'}$, e centrado em 7,04 ppm ($J = 8,6$ Hz) um duplete integrando 4 H referentes à $\text{H}_{\text{A}''}$.⁸⁶

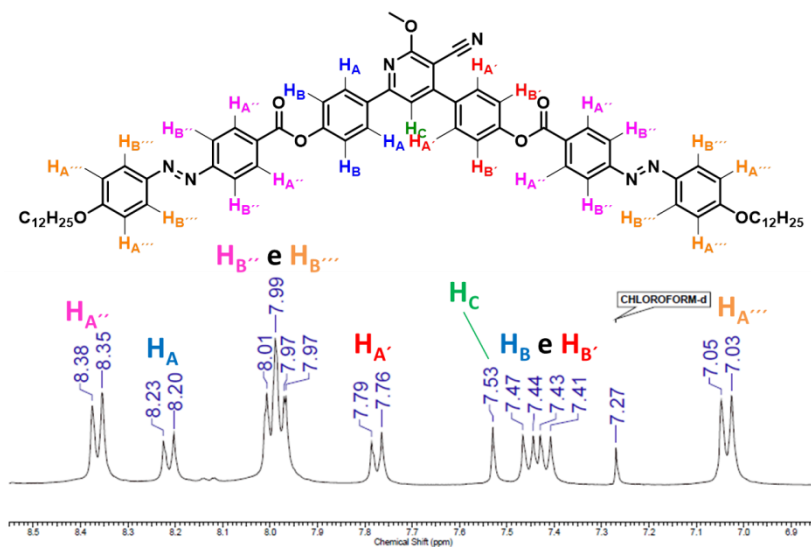


Figura 48. Espectro de RMN ^1H do éster final **17b** em CDCl_3 (400 MHz).

Ainda com o intuito de melhor caracterizar os compostos finais da **Série 17**, a análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foi realizada e os dados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os ésteres finais **17a-b**.

Composto	Fórmula Molecular	Massa _{Calc.} (M + H) ⁺	Massa _{Enc.} (M + H) ⁺
17a	C ₇₁ H ₇₈ N ₂ O ₁₁	1157,5498*	1157,5504*
17b	C ₆₉ H ₇₈ N ₆ O ₇	1103,6005	1103,6013

* A massa calculada e o íon molecular correspondem a (M + Na)⁺

A proximidade entre os valores de massa calculados e obtidos experimentalmente atestam a obtenção dos ésteres finais da **Série 17**.

3.2. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS DOS COMPOSTOS DAS **SÉRIES 15, 16 E 17**.

O estudo das propriedades mesomórficas das três séries de compostos finais foi inicialmente realizado por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).

As temperaturas de transição de fase, bem como as energias envolvidas, foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera inerte de N₂ e taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹.

A estabilidade térmica foi estabelecida pela perda de 1% de massa através de análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte de N₂ a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores obtidos nestes ensaios estão descritos na Tabela 4.

Quatro compostos finais apresentaram comportamento líquido cristalino, **15c** da série de chalconas, **16c** da série de cianopiridinas, ambos com 6 cadeias alcoxi terminais formando estruturas policatenares, e os dois compostos da **Série 17** (**17a** e **17b**) em estruturas mais alongadas.

É interessante notar que os compostos da **Série 16**, derivados do núcleo cianopiridina (**16a-d**) apresentam temperaturas de transição inferiores quando comparados aos compostos derivados do núcleo chalcona **15a-c**, apesar dos compostos da **Série 16** apresentar em um anél aromático a mais em suas estruturas. Isto pode decorrer da maior rigidez estrutural imposta pelo heterociclo cianopiridina e pela presença do grupo CN, bem como o grupo metóxi que causam possível quebra de co-planaridade dos anéis aromáticos,⁸⁰ devido a efeitos estéricos.

Os fatores responsáveis pela condução das temperaturas de transição de fase dos compostos da **Série 17**, em temperaturas muito superiores ao composto **16d** podem ser atribuídos em termos de tamanho estrutural, uma vez que as estruturas alongadas da **Série 17** apresentam dois anéis aromáticos a mais que os da **Série 16**. Ainda, o tipo de empacotamento adotado pelas estruturas da série **17** durante o estado líquido cristalino, sugerido pelas observações em MOLP, descreve mesofase tipo banana que são definidas como mesofases Sm com ordem polar.⁵⁷

Tabela 4. Temperaturas de Transição de Fase (°C), entalpias de transição (kJ mol⁻¹) e temperaturas de decomposição (°C) dos compostos finais **15a-c**, **16a-d** e **17a-b**.

Comp.	Transições [ΔH]	T_{dec}
15a	Cr 107,0 [93,0] Iso	317
	Iso 92,6 [77,7] Cr ₁ 10,1 [5,5] Cr ₂	
15b	Cr -24,4 [11,4] Iso	295
	Iso -29,3 [10,3] Cr	
15c	(M _x 14,4 [24,2] Col _h 25 [29,6] Cr ₁ 41,1 [8,8]) Cr ₂ 72,9 [112,2] Iso	316
	Iso 35,7 [3,7] Col _h 2,4 [21,6] Cr	
16a	Cr ₁ \approx 29 [5,1] Cr ₂ 54,7 [29,4] Iso	288
	Iso \approx 28 [18,6] Cr	
16b	*	261
16c	Cr \approx -13 [14,8] Col _h 41,6 [2,7] Iso	266
	Iso 35,5 [2,5] Col _h \approx -18 [11,9] . Cr	
16d	Cr 68,3 [12,4] Iso	291
	Iso 60 [11,9] Cr	
17a	Cr 130,4 [8,3] B 177,1 [15,6] Iso	350
	Iso 174,8 [14,6] B 113,2 [3,6] Cr ₁ \approx 95 [2,0] Cr ₂	
17b	Cr 169,4 B 172,1 Iso	375
	Iso 168 [15] B 144,3 [17] Cr	

* Cristalização não observada no resfriamento a -80 °C.

Cr = Cristal (Estado Sólido), Iso = Isotrópico (Estado Líquido),
Col_h = Mesofase Colunar Hexagonal, M_x = Mesofase não identificada,
B = Mesofase tipo banana.

Análises por MOLP evidenciaram que o composto **15c** apresentou comportamento monotrópico, fundindo em torno de 73 °C

no aquecimento. No resfriamento, texturas *fan-shaped* focal cônicas (a) e pseudo focal cônicas *fan-shaped* (b), foram observadas a partir de 36,5 °C, não havendo indicação de cristalização até a temperatura ambiente. Estas texturas são características de mesofase colunar hexagonal (Col_h) conforme comparação realizada com a literatura,^{6, 104} Figura 49.

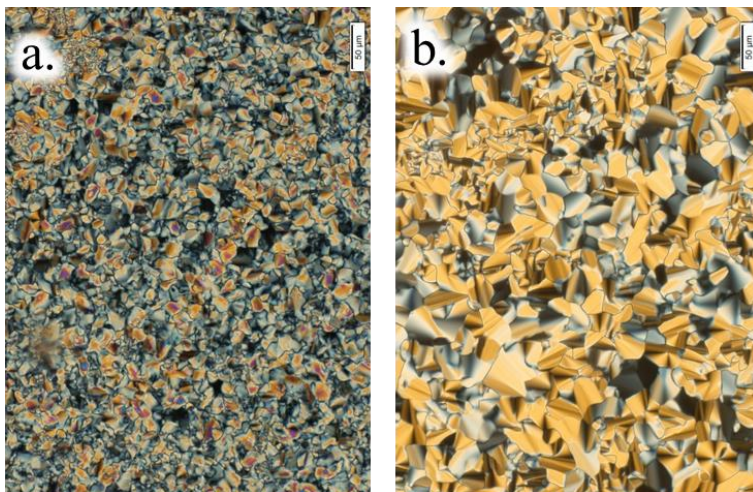


Figura 49. Micrografias de texturas Col_h formadas após o resfriamento para **15c**: **a.** Textura *fan-shaped* focal cônica a 30,2 °C; **b.** Textura pseudo focal cônica *fan-shaped* a 36.5 °C. Ampliação 20x

As transições térmicas do éster final **15c** foram confirmadas por DSC, Figure 50. No primeiro aquecimento, apenas um sinal endotérmico em 72,9 °C (111,7 kJ mol⁻¹) foi observado, o qual refere-se a transição Cr-Iso. No resfriamento a partir do líquido isotrópico, um sinal exotérmico correspondente à transição Iso- Col_h em 35,7 °C (4,2 kJ mol⁻¹) foi observado. Esta grande histerese térmica é comumente observada em mesofases monotrópicas. Ainda no resfriamento, observou-se a transição Col_h - M_x em 2,4 °C (21,6 kJ mol⁻¹).

Nenhuma outra transição exotérmica foi observada durante o resfriamento até -40 °C, entretanto, a mesofase M_x resultante não corresponde à forma mais estável, haja vista a grande diferença energética entre as entalpias da transição endotérmica (Cr-Iso) e as exotérmicas (Iso- Col_h e Col_h - M_x).

No segundo aquecimento, foi observado em 14,4 °C um sinal endotérmico com entalpia de 24,2 kJ mol⁻¹, com energia similar a

transição Col_h-M_x , indicando a reversibilidade da transição M_x-Col_h . A reversibilidade desta transição sugere uma mesofase à baixa temperatura, possivelmente uma fase colunar ou então uma fase plástica.¹⁰⁵ Contudo, devido à impossibilidade de realizar análises por MOLP ou DRX a estas temperaturas, nos impossibilita de chegar a uma conclusão mais específica. Além disso, a energia relativamente alta envolvida nessas transições¹⁶ associada à histerese térmica de quase 12 °C faz com que quaisquer atribuições sejam ainda mais improváveis.

Na sequência do aquecimento, dois sinais exotérmicos são observados em 25 °C (29,6 kJ mol⁻¹) e 41,1 °C (8,8 kJ mol⁻¹), os quais são atribuídos a processos de cristalização. Este fenômeno corrobora com a baixa entalpia observada no processo de resfriamento, indicando a permanência do material em um estado sólido pouco estável.

Desta forma, após a transição M_x-Col_h , a fluidez aliada à maior energia do sistema, faz com que a cristalização do material ocorra em uma estrutura energeticamente mais favorável. A formação desta estrutura energeticamente estável explica o valor mais alto observado na entalpia de transição da fusão para o líquido isotrópico em torno de 73 °C (112.2 kJ mol⁻¹).

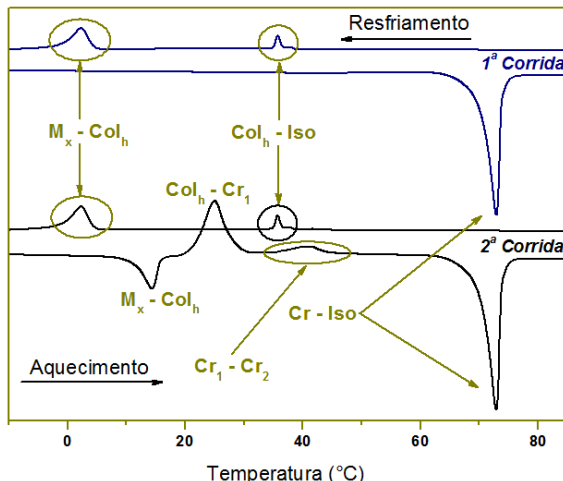


Figura 50. DSC do éster **15c**, corrida 1 em azul e corrida 2 em preto à taxas de 10 °C min⁻¹.

Diferentemente do éster **15c**, o éster final **16c** apresentou comportamento enantiotrópico, onde através de MOLP, é observado que

o material apresenta o estado líquido cristalino à temperatura ambiente, passando para o estado líquido isotrópico em torno de 40 °C.

No resfriamento, observou-se lentamente a formação de texturas pseudo focal cônicas *fan-shaped* em pequenos domínios (**a**) e em domínios um pouco maiores no centro da micrografia (**b**), novamente indicando a formação de uma organização colunar hexagonal, Figura 51.

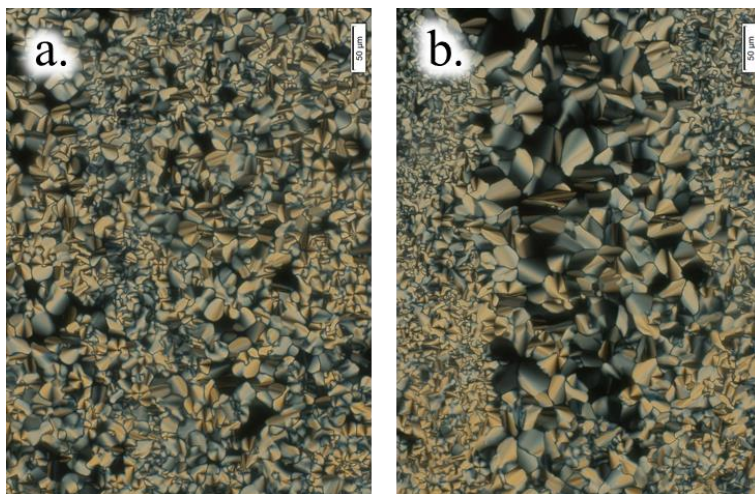


Figura 51. Micrografias de texturas pseudo focal cônicas Col_h formadas após o resfriamento para **16c**: **a.** a 39,2 °C; **b.** a 38,8 °C. Ampliação 20x

O termograma do éster final **16c** realizado em um ciclo de aquecimento a partir de -80 a 60 °C confirmou o estado líquido-cristalino a temperatura ambiente. O material passa pela transição $Cr-Col_h$ em torno de -13 °C (14,8 kJ mol⁻¹), mantendo-se em mesofase até a transição Col_h-Iso em 41,6 °C (2,7 kJ mol⁻¹). No resfriamento, observou-se a transição $Iso-Col_h$ em 35,5°C (2,5 kJ mol⁻¹) e a transição Col_h-Cr em torno de -18 °C (11,9 kJ mol⁻¹), Figura 52.

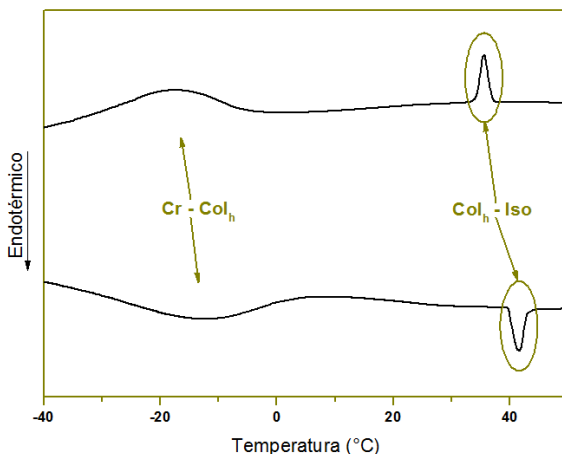


Figura 52. DSC do éster final **16c** da segunda corrida em uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Acreditamos que o comportamento mesomórfico encontrado nos ésteres policatenares **15c** e **16c**, pode ser atribuído a quantidade de cadeias alquílicas localizadas nos grupos terminais de ambos os compostos. Sendo estas determinantes para a anisometria das moléculas na formação de mesofases colunares.

O éster **17a** também apresentou comportamento enantiotrópico, onde através de MOLP, é observado no processo de resfriamento a formação de texturas características de mesofase B em estruturas altamente organizadas. Após isso foi observado no aquecimento à formação de texturas do tipo *fan-like* características de mesofase Banana,⁶ Figura 53.

As texturas características da mesofase tipo banana apresentada são descritas como mesofases altamente organizadas e semelhante à mesofase SmCP, assim deve apresentar ordem polar espontânea.⁵⁷

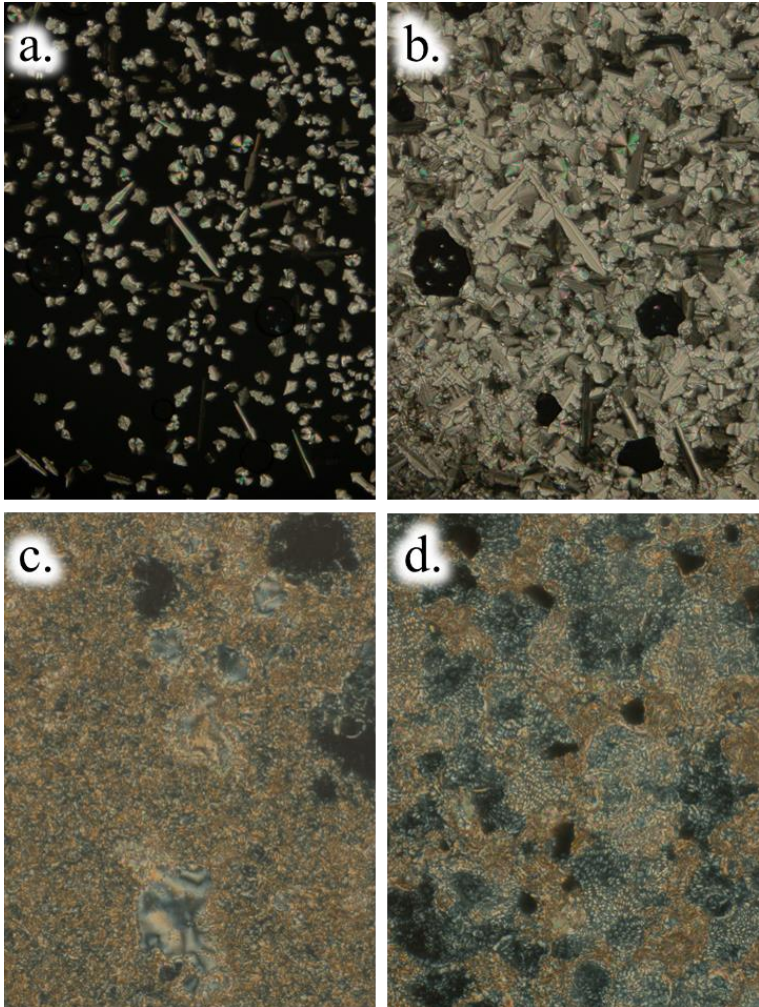


Figura 53. Micrografias de texturas formadas após o resfriamento para **17a:** **a.** Aparecimento de mesofase B (179 °C); **b.** Crescimento da textura de mesofase B (172 °C); **c.** Textura *fan-like* em aquecimento, mesofase B (173 °C); **d.** Textura *fan-like* em aquecimento, mesofase B (155 °C). Ampliação 20x

O termograma da análise de DSC do éster final **17a**, Figura 54, confirmou o estado líquido-cristalino para o material. Com a transição Cr-B observada em de 130,4 °C (8,3 kJ mol⁻¹), e a transição B-Iso em 177,1 °C (15,6 kJ mol⁻¹). No resfriamento, observou-se a transição Iso-B em 174,8 °C (14,6 kJ mol⁻¹) e a transição B-Cr₁ em de 113,2 °C (3,6 kJ mol⁻¹), foi ainda observada a transição Cr₁-Cr₂ do composto em torno de 95 °C (2,0 kJ mol⁻¹).

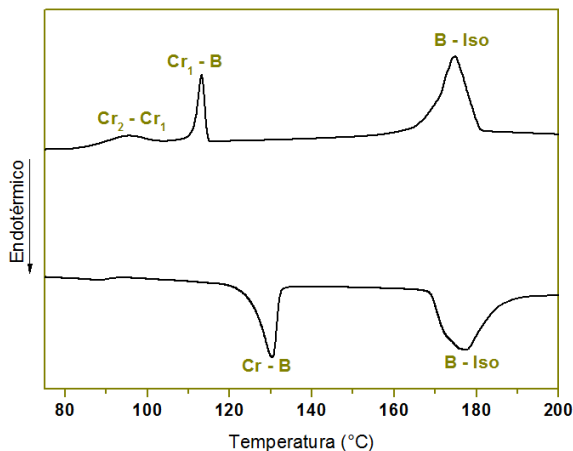


Figura 54. DSC do éster final **17a** na segunda corrida em uma taxa de 10 °C min⁻¹.

O éster final **17b** também apresenta comportamento líquido cristalino enantiotrópico, contudo em uma faixa muito curta de existência da mesofase no aquecimento, onde através de MOLP, foi possível constatar a formação de texturas *fan-like* características de mesofase tipo banana,⁶ Figura 55.

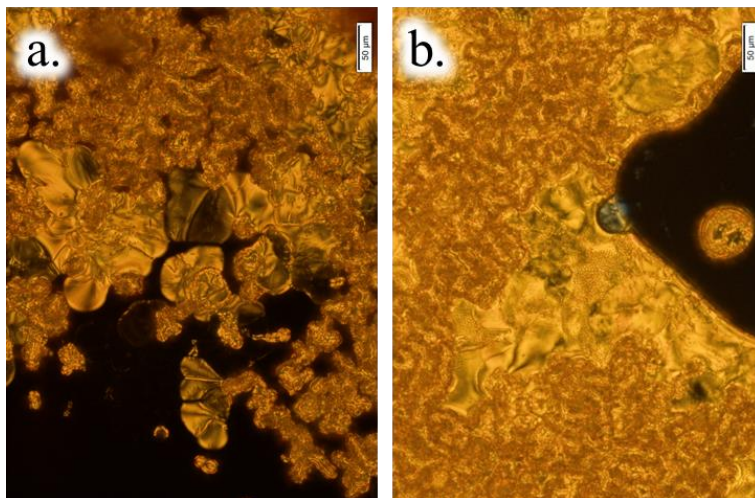


Figura 55. Micrografias de texturas *fan-like* de mesofase B para **17b**: **a.** em (171 °C), no aquecimento; **b.** em (152 °C), no resfriamento. Ampliação 20x

O termograma da análise de DSC do éster final **17b**, Figura 56, apresenta em 169,4 °C a transição Cr-B e em 172,1 a transição B-Iso. E no resfriamento observou-se a transição Iso-B em 168 °C (15 kJ mol⁻¹) e a transição B-Cr em de 144,3 °C (17 kJ mol⁻¹).

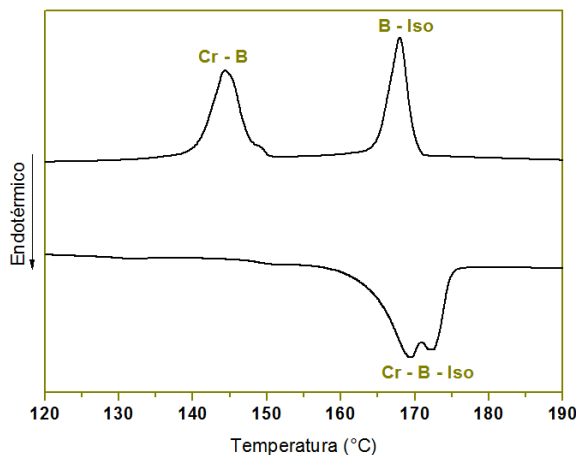


Figura 56. DSC do éster final **17b** na segunda corrida em uma taxa de 10 °C min⁻¹.

Para os compostos da **Série 17** a anisometria empregada formando estruturas características de compostos do tipo banana, com mais de cinco anéis fenil associada ao heterociclo central de elevada polarizabilidade cianopiridina, foi primordial para a obtenção de mesofases altamente organizadas e polares.

Os demais compostos das **Séries 15 e 16** não apresentaram comportamento líquido-cristalino, transitando do estado sólido para o líquido conforme as temperaturas descritas na Tabela 4.

Ainda, nota-se nas **Séries 15 e 16**, que quanto maior a quantidade de cadeias alquílicas, menores são as temperaturas de transição para o líquido isotrópico. Este comportamento pode ser atribuído ao baixo nível de organização estrutural que estes compostos podem alcançar devido a efeitos estéricos causados pelas longas cadeias alquílicas. Este comportamento se intensifica quando as cadeias dodeciloxi se encontravam nas posições 3 e 5 dos grupos terminais (compostos **15b** e **16b**), tendo em vista que nestes casos são observadas as menores temperaturas de transição para o estado líquido.

Os compostos da **Série 17** apresentaram as mesofases mais organizadas, e ainda o éster final **17a** apresentou a maior histerese de todos os cristais líquidos obtidos.

Os produtos de todas as séries apresentaram boa estabilidade térmica, quando analisados por TGA. Nota-se ainda que os produtos derivados do núcleo cianopiridina, apresentam temperaturas de decomposição levemente inferiores quando comparados a seus homólogos chalcona. Nas **Séries 15 e 16**, os ésteres finais **15b** e **16b**, apresentaram uma leve diminuição das temperaturas de decomposição quando comparadas a todos ou outros compostos dentro de suas respectivas séries.

Para obter maiores informações acerca da organização molecular no estado líquido-cristalino e confirmar as observações realizadas por MOLP, foram realizadas medidas de DRX com temperaturas variadas para os compostos **15c** e **16c**.

Os difratogramas apresentaram sinais característicos de organização Col_h para ambos os ésteres (**15c** e **16c**), observando-se as reflexões d_{100} , d_{110} ($\sqrt{3}$) e d_{200} ($\sqrt{4}$), além da reflexão alargada em torno 4,4 Å atribuída à distância média entre as colunas e núcleos aromáticos (ordem *liquid-like*), Tabela 5.^{17, 18, 106}

A reflexão ≈ 3.5 Å (d_{001}), normalmente presente em mesofases colunares organizadas não foi observada, indicando ausência de periodicidade entre os discos dentro de uma coluna, consequência de um empacotamento colunar desordenado, Figura 57.^{39, 104}

Para o éster **15c**, foi observada através de DRX a cristalização do material a temperatura ambiente devido à presença de vários picos de difração, inclusive nas regiões de médio e alto ângulos. A diferença entre as temperaturas observadas para a transição Iso-Col_h do composto **15c** deve-se às diferentes condições em que as medidas de MOLP, DSC e DRX são realizadas, sendo isto comum para mesofases monotrópicas.

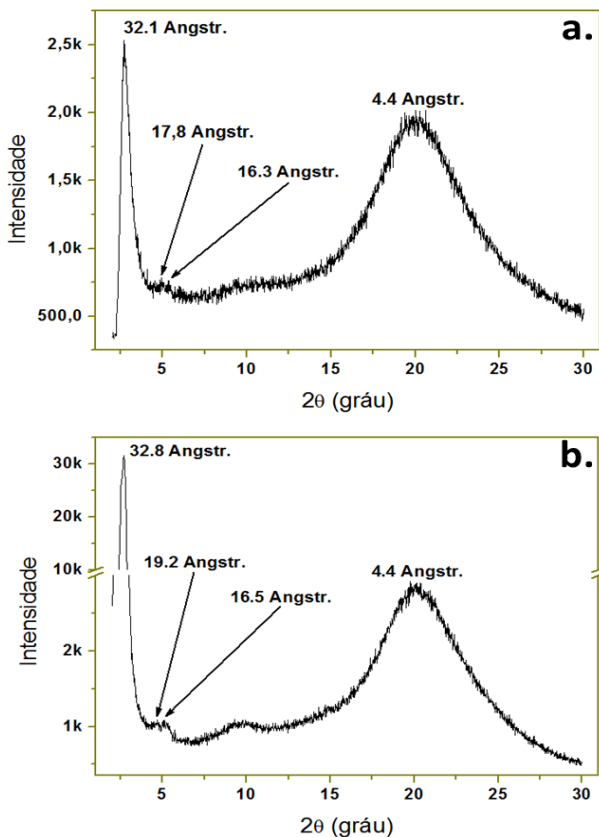


Figura 57. Difratoogramas de raios X: **a.** Difratoograma de **15c** a 35 °C; **b.** Difratoograma de **16c** a 25 °C, ambos em mesofase Col_h.

Através dos dados extraídos dos difratogramas para os produtos **15c** e **16c**, foi possível calcular os valores de parâmetro de célula (a) e, posteriormente, os valores calculados de reflexões (Tabela 5). É possível observar uma boa proximidade entre os valores experimentais (d_{obs}) e calculados (d_{calc}).

O número de mesógenos presente em cada disco (Z) foi estimado através do método da constante de Avogadro,^{20, 36, 107} empregando as massas molares (MM), o número de Avogadro (N), o parâmetro de cela (a) e distância entre os mesógenos (h), além de se assumir que a densidade dos materiais (ρ) é aproximadamente 1 g cm^{-3} , conforme a equação 2. Para tanto, devido à ausência de periodicidade no empacotamento dos discos, foi adotado um valor de 4.4 \AA como a altura de cada disco.¹⁰⁸

$$Z = \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a^2 h N \rho}{MM} \quad (2)$$

Os resultados indicam que, tanto o éster final **15c** quanto o éster final **16c** apresentam durante a mesofase Col_h , duas moléculas do respectivo mesógeno por disco.

É interessante notar que apesar da mudança do núcleo central curvado entre as **Séries 15** e **16**, ou seja, de chalcona para cianopiridina, não houve modificação significativa no parâmetro de cela e nem na organização dos mesógenos.

O diâmetro da molécula (L), em sua conformação mais estendida, foi estimado através da minimização da energia por método MM2 empregando o software ChemBio3D Ultra versão 13.0. Os valores obtidos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Dados das difrações de raios X para os compostos **15c** e **16c** em mesofases Col_h .

Compostos	Índices de Miller	$d_{\text{obs.}}$ ^a	a ^{a, b}	$d_{\text{calc.}}$ ^{a, c}	L ^{a, d}	Z ^e
15c em $\approx 40 \text{ }^\circ\text{C}$	10	32,1	36,8	31,8	54,8	2,00
	11	17,8		18,4		
	20	16,3		15,9		
16c em $25 \text{ }^\circ\text{C}$	10	32,8	38,1	31,8	54,6	2,04
	11	19,2		18,4		
	20	16,5		15,9		

^a Unidades = Angstroms (\AA).

^b a foi calculado utilizando a seguinte equação $a=2/3\sqrt{3}(d_{10}+\sqrt{3}d_{11}+2d_{20})$

^c $d_{\text{calc.}}$ valores obtidos através de $1/d_{hk}^2=4/3[(h^2+k^2+h.k)/a^2]$

^d L corresponde ao comprimento molecular assumindo a forma molecular mais alongada.

^e Z = número de moléculas por disco.

Com os resultados da análise de XRD, foram realizados cálculos, e estimativas computacionais, através dos quais podemos propor um modelo de organização molecular para as moléculas dos ésteres finais **15c** e **16c** durante a mesofase Col_h.

As moléculas podem adotar diferentes conformações durante o estado líquido cristalino. Como o sistema é dinâmico, limitando o número de mesógenos por disco em duas unidades, sugerimos que as moléculas adotam a forma de um meio disco, organizando-se lado a lado, conforme esquematizado na Figura 58.^{39, 109}

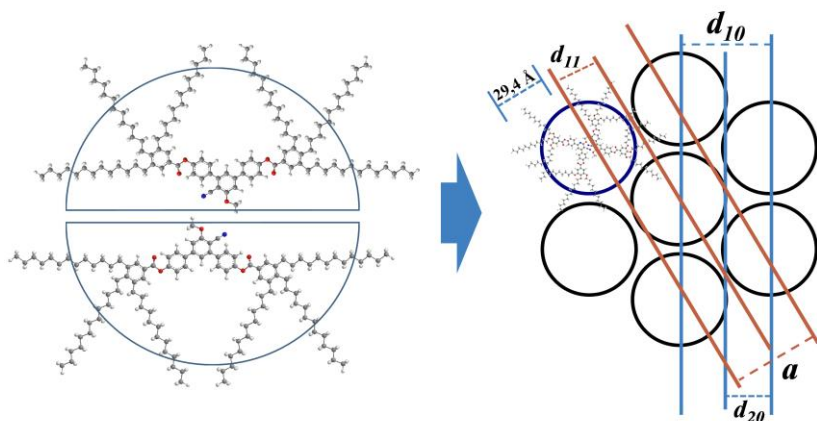


Figura 58. Representação esquemática de diferentes conformações adotadas pelos cristais líquidos na organização sugerida para o composto **16c** em meio disco com duas moléculas por disco em um padrão de empacotamento hexagonal.

Como pode ser observado nos valores apresentados pela Tabela 5, existe uma pequena diferença entre os valores dos parâmetros de cela de 37 a 38 Å, entre os ésteres **15c** e **16c**. Bem como no tamanho das moléculas em sua conformação mais estendida (≈ 54.7 Å). Além disso, o fato de dois mesógenos constituírem um disco, promove um aumento no tamanho estimado para cada disco contribuindo assim para a diferença apresentada nos valores dos parâmetros de cela.

Esta diferença, aliada a falta de periodicidade no empacotamento, sugere uma forte inter digitação das cadeias alifáticas entre os discos de colunas adjacentes, ou ainda, que as cadeias alifáticas não se encontram em sua conformação mais estendida, preenchendo os espaços vazios dentro e entre os discos.¹⁰⁷

Ainda podemos citar interações do tipo CN–CN como responsáveis pela aproximação das duas moléculas do éster final **16c** resultando na formação de um disco.¹¹⁰

Contudo para o éster **15c** interações do tipo dipolo-dipolo,²⁸ microsegregação de fase,³⁰ ou ainda interações do tipo van der Waals³¹ podem ser atribuídas a aproximação de duas moléculas para forma um disco.

3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS SÉRIES **15**, **16** E **17**.

As propriedades foto-físicas dos ésteres finais das **Séries 15**, **16** e **17**, foram investigadas em solução de clorofórmio na concentração de 1×10^{-5} M, por análise de absorção em ultravioleta na região do visível e emissão de fluorescência, respectivamente, os dados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Os ésteres da **Série 15** exibiram absorções entre 273 e 314 nm com coeficientes de absorvidade molar (ϵ) na faixa de $2,80 \times 10^4$ a $3,95 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹, e são atribuídas à transições π – π^* , Figura 59. Entretanto, estes compostos não são luminescentes.

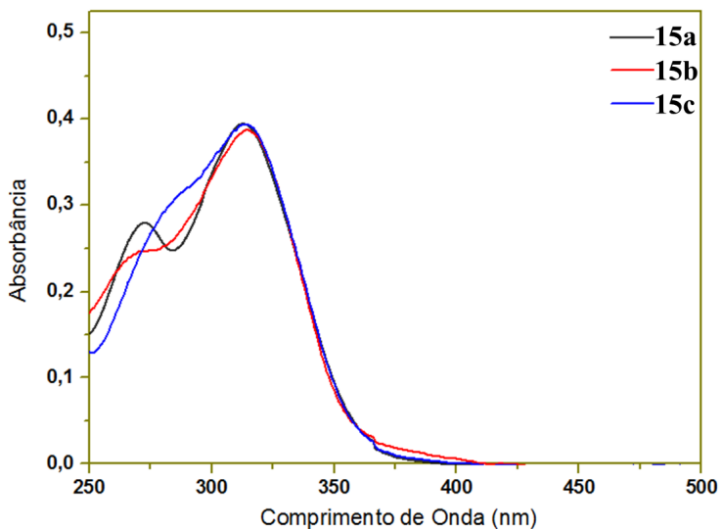


Figura 59. Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio com concentração de 1×10^{-5} M, para os compostos da **Série 15**.

Os ésteres finais da **Série 16** apresentam duas bandas principais de absorção, a primeira situada entre 268 e 280 nm com ϵ entre $3,53 \times 10^4$ e $4,93 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, é atribuída a uma transição $\pi-\pi^*$. Aqui é possível observar um efeito hipercrômico causado pela disposição dos grupos auxocromos (grupos alcóxi), em diferentes posições nos grupos laterais. O derivado **16d**, com suas cadeias alcóxi nas posições *-para*, apresenta o sinal de maior intensidade, entre os ésteres da **série 16**. Já a segunda banda localizada entre 328 e 330 nm, com ϵ ligeiramente menor, entre $2,57 \times 10^4$ e $3,02 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ relativa ao núcleo curvado 3-ciano-4,6-*bis*(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina.⁸¹

Diferentemente dos compostos da **Série 15**, os compostos **16a-d** apresentam luminescência na região do azul do espectro do visível, com máximos de emissão em torno de 371 a 372 nm. Isto resultou em deslocamentos de Stokes de 42 a 44 nm, os quais foram calculados considerando-se o máximo de absorção das bandas de menor energia e as bandas relativas aos máximos de emissão, Figura 60.⁶⁶ Além disso, foram determinados os rendimentos quânticos de luminescência para os ésteres finais da **Série 16**, apresentando valores moderados entre 18 e 27%.

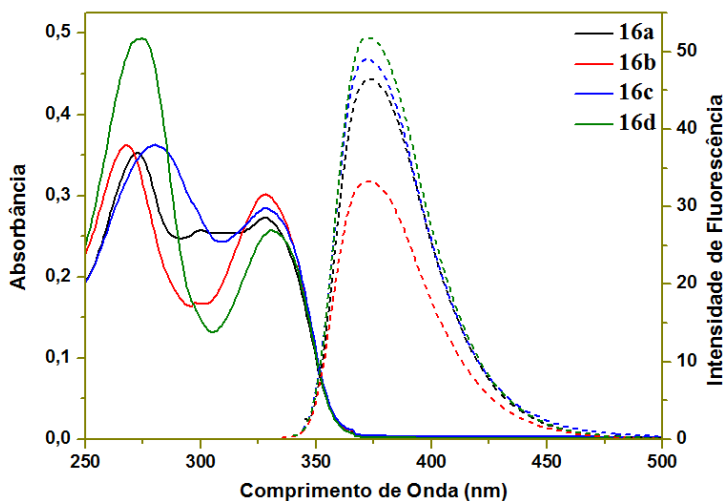


Figura 60. Espectros de absorção e emissão em solução de clorofórmio em concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, para os compostos da **Série 16**.

Os ésteres finais da **Série 17** apresentam para o éster **17a** duas bandas e para o éster **17b** três bandas principais de absorção. Para o éster final **17a** a primeira banda em 270 nm ($\epsilon = 7,62 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a segunda em 331 nm ($\epsilon = 2,53 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) são atribuídas a transições $\pi-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ do núcleo curvado 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina,⁷⁹ respectivamente.

E para o éster **17b** a primeira banda em 264 nm ($\epsilon = 3,75 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a segunda em 334 nm ($\epsilon = 4,94 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e a terceira em 367 nm ($\epsilon = 4,62 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Atribuídas às transições $\pi-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ do núcleo curvado cianopiridina⁷⁹ e $\pi-\pi^*$, respectivamente.

Na **Série 17**, apenas **17a** apresentou luminescência na região do azul do espectro do visível, com máximo de emissão em 371nm. Resultando em um deslocamento de Stokes de 40 nm, Figura 61.⁶⁶ O rendimento quântico de luminescência para o éster final **17a**, é de 19%, similar aos rendimentos quânticos apresentados pelos ésteres da **Série 16**.

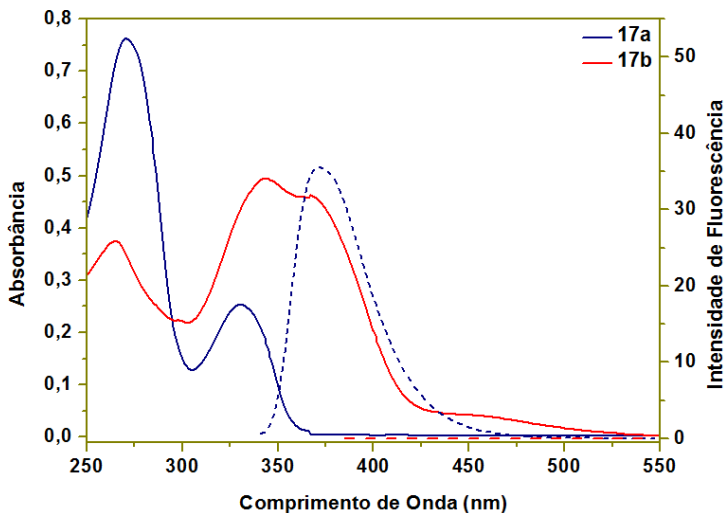


Figura 61. Espectros de absorção e emissão em solução de clorofórmio em concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, para os compostos da **Série 17**.

O padrão para o estudo da emissão (sulfato de quinina 1,0 M em ácido sulfúrico) foi escolhido de acordo com a região de absorção

máxima próxima a dos compostos das **Séries 16 e 17**, para que suas propriedades possam ser correlacionadas.

Tabela 6. Propriedades ópticas de absorção no UV-vis (nm), emissão fluorescente (nm), deslocamento de Stokes (nm) e rendimentos quânticos Φ_F (%).

Comp.	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ ($\varepsilon \times 10^4$)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	Stokes	ϕ_F^a
15a	273 (2,80) / 313 (3,95)	-	-	-
15b	313 (3,87)	-	-	-
15c	314 (3,94)	-	-	-
16a	273 (3,53) / 328 (2,72)	372	44	25
16b	268 (3,62) / 328 (3,02)	371	43	18
16c	280 (3,63) / 328 (2,84)	371	43	26
16d	275 (4,93) / 330 (2,57)	372	42	27
17a	270 (7,62) / 331 (2,53)	371	40	19
17b	264 (3,75) / 334 (4,94) / 367 (4,62)	-	-	-

^a Rendimentos quânticos calculados com base no padrão sulfato de quinina ($\phi_F = 0,546$) 1,0 M em H_2SO_4 .

O estudo das propriedades foto-físicas em solução revelou que o número de cadeias alcóxi, pouco influencia na luminescência dos ésteres da **Série 16**. Contudo, quando os compostos apresentam as cadeias na posição *-para*, uma influência significativa é notada, devido ao grupo alcóxi atuar como doador de elétrons, aumentando a conjugação e por consequência a intensidade da fluorescência. Obsevou-se, ainda que a alteração no núcleo curvado mostrou-se determinante para o surgimento de fluorescência nestes compostos, uma vez que o grupo cianopiridina é um promissor fluoróforo quando incluído entre unidades π -conjugadas.^{81, 82, 83}

Ainda é interessante notar a semelhança entre as propriedades foto-físicas do éster final **17a** com as encontradas no composto **16d**, onde se observa uma menor intensidade de fluorescência no éster **17a**, em detrimento de sua elevada absorção. Isto ocorre devido à presença dos grupos carboxilatos adicionais as unidades terminais alongadas utilizadas no composto **17a**.

Da mesma forma o grupo conector azo utilizado nas unidades terminais alongadas do éster final **17b** suprimiu totalmente a fluorescência para o composto **17b**.

4. CONCLUSÃO

Três novas séries de compostos com centro curvado e/ou policatenares curvados derivados de chalcona e cianopiridina foram projetados, sintetizados e caracterizados através das técnicas propostas.

Através do estudo da relação entre a anisometria e as propriedades mesomórficas foi possível evidenciar que as modificações estruturais empregadas influenciaram fortemente no comportamento mesomórfico, e ainda tiveram influência significativa nas propriedades fotofísicas apresentadas pelas **Séries 16 e 17**.

Os compostos **15c** e **16c**, em estruturas policatenares curvadas apresentaram comportamento líquido cristalino à temperatura ambiente em mesofases Col_h, porém **15c** apresentou comportamento monotrópico. Acreditamos que a quantidade e disposição das cadeias alifáticas foram determinantes para o surgimento de mesofases Col.

Em levantamento bibliográfico foi relatado que o derivado **15d** (sintetizado, porém não isolado), apresenta propriedades mesomórficas com mesofases esmécticas e nemáticas, porém a elevadas temperaturas,¹⁵ estranhamente o derivado **16d**, com geometria intermediária entre os cristais líquidos descritos por Ahipa e co-autores⁸⁵ (mais curtos) e o composto **17a** (mais alongado), não apresenta comportamento mesomórfico.

As estruturas alongadas derivadas de cianopiridina da **Série 17**, também apresentaram comportamento líquido cristalino enantiotrópico em mesofases polares altamente organizadas tipo banana, similares a SmCP. Através da anisometria curvada empregada, característica de compostos do tipo banana contendo mais de 5 anéis fenil com um núcleo de elevada polarizabilidade, como o cianopiridina.

As propriedades ópticas revelaram que a inclusão do grupo cianopiridina entre estruturas π -conjugadas induz a fluorescência, apresentada pelos compostos da **Série 16** e pelo éster **17a**, com rendimentos quânticos moderados entre 18 e 27 %. Ainda é interessante notar a significativa inibição da luminescência apresentada pelos grupos conectores éster e azo adicionados nas unidades terminais alongadas da **Série 17**, onde o grupo azo inibiu totalmente a fluorescência no composto final **17b**. Atestando assim o grupo conector éster como a melhor opção para ligar as unidades aromáticas na modificação da anisometria das estruturas derivadas de cianopiridina. Os compostos finais ainda apresentaram boa estabilidade térmica acima de 260 °C.

Com isto descrevemos o heterociclo cianopiridina como uma boa opção de escolha para construção de novos mesogenos

luminescentes, em estruturas curvadas ou policatenaes curvadas capazes de apresentar polimorfismo.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IV) foram obtidos em aparelho Bruker, modelo ALPHA Transmittance FT-IR com módulo universal de amostras, em pastilhas de KBr.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Varian Mercury Plus 400 MHz (^1H) e 100,6 MHz (^{13}C) ou Bruker AC-200F, 200 MHz (^1H) e 50,4 MHz (^{13}C), usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou dimetilsulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$).

Os espectros de massas de alta resolução (HRMS) foram obtidos em aparelho Bruker, modelo MicrOTOF-QII com fonte de ionização APPI, e as amostras foram injetadas utilizando microseringas Hamilton de 500 μL modelo 1750 RN SYR.

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas das mesofases foram determinados em microscópio de luz polarizada Olympus, modelo BX53, equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo modelo FP 82 HT *Hot Stage*, cuja temperatura foi controlada em um processador Mettler Toledo modelo FP 90. As microfotografias foram obtidas através de uma câmera digital Olympus, modelo DP73, acoplada ao microscópio, e ligada a um micro computador.

As temperaturas de transição e os valores das variações de entalpia (ΔH) foram obtidos por calorimetria diferencial de varredura em aparelho TA-Instruments, modelo Q2000, sob fluxo de nitrogênio, em taxas de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A estabilidade térmica dos compostos foi analisada por termo gravimetria em aparelho Shimadzu, modelo TGA-50, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} , a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em capsula de Pt com variações de temperatura de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Os experimentos de difração de raios X (DRX) foram conduzidos em difratômetro PANalytical modelo X'Pert-PRO, utilizando um feixe monocromático $\text{CuK}\alpha$ beam ($\lambda = 1.5405\text{ \AA}$), com potência aplicada de 1,2 kVA, e a radiação difratada foi coletada por detector X'Celerator. As amostras foram colocadas sobre lâminas de vidro e aquecidas até a fase isotrópica, para então serem resfriadas até temperatura ambiente, resultando em filmes de aproximadamente 1 mm de espessura. Os filmes foram aquecidos até a fase isotrópica e as

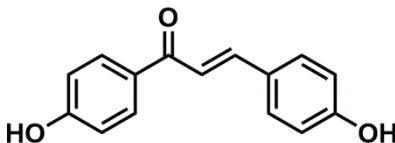
leituras das difrações das mesofases foram coletadas durante o resfriamento até temperatura ambiente.

As análises ópticas de absorção e emissão foram conduzidas em espectrofotômetros de UV-vis Spectro Vision Double Beam modelo DB-1880S e de fluorescência Hitachi modelo F7000, respectivamente. Em solução de clorofórmio, medidas em cubetas de quartzo, a 25 °C.

Os reagentes utilizados nas sínteses, 4-hidroxibenzoato de metila (99% Acros), ácido 3,4-di-hidroxibenzoico ($\geq 97\%$ Sigma-Aldrich), ácido 3,5-di-hidroxibenzoico (97% Sigma-Aldrich), ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzoico (97% Sigma-Aldrich), 1-bromododecano (97%, Sigma-Aldrich), 4-hidroxiacetofenona ($\geq 98\%$, Fluka), 4-hidroxibenzaldeído (98%, Sigma-Aldrich), éter etílico trifluoreto de boro (BF_3OEt_2 , 46-51%, Sigma-Aldrich), malononitrila ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), metóxido de sódio (NaOCH_3 , 95% Sigma-Aldrich). Todos os outros reagentes e solventes inorgânicos e orgânicos foram adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich, Merck, Acros, Vetec e Synth) e foram utilizados sem prévia purificação. Diclorometano (CH_2Cl_2) foi seco por destilação com cloreto de cálcio anidro, trietilamina (TEA) ou piridina (Py) foram secos por destilação com hidróxido de potássio (KOH), os solventes ou reagentes secos foram estocados com peneira molecular 4A.

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (TLC), e as purificações dos compostos sintetizados foram conduzidas por recristalização utilizando os solventes comercialmente obtidos e por cromatografia em coluna com sílica-gel 60Å, 230 – 400 mesh (Sigma-Aldrich).

5.1. SÍNTESES

***trans*-1,3-bis(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona (3)**

Em balão de fundo redondo de 125 mL foram adicionados a acetofenona **1** (2,72 g, 20 mmol), o benzaldeído **2** (3,66 g, 30 mmol) e dioxano (4 mL) como solvente, esta solução foi agitada até completa dissolução e então foram adicionados gradualmente BF_3OEt_2 (1,25 mL, 20 mmol). Manteve-se a mistura sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas, e ao fim do processo foi adicionado acetato de etila (EtOAc) gelado à mistura, um precipitado amarelo formou-se e foi coletado por filtração em büchner e lavado com água gelada. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna com hexano/EtOAc 1:1 (v/v), conduzindo a um sólido amarelo.

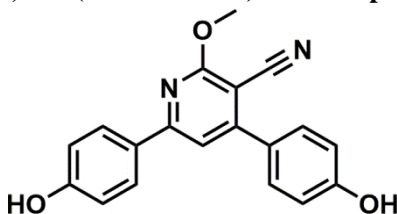
Rendimento: 3,79 g (64%).

Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$): 200,2 – 202,4, (Lit.⁷⁰ = 196 – 198).

IV (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3298, 3016, 2802, 2684, 2604, 1643, 1603, 1584, 1562, 1509, 1446, 1344, 1280, 1217, 1262, 1113, 1032, 974, 815, 609, 534, 516.

RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 10,36 (*S*_{alargado}, 1 H, O–H), 10,06 (*S*_{alargado}, 1 H, O–H), 8,04 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar–H), 7,71 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar–H), 7,65 (*d*, 1 H, *J* = 15,6 Hz, =C–H), 7,62 (*d*, 1 H, *J* = 15,3 Hz, =C–H), 6,88 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar–H), 6,83 (*d*, 2H, *J* = 8,6 Hz, Ar–H).

RMN de ^{13}C (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm: 187,09; 161,95; 159,87; 143,23; 131,00; 130,80; 129,48; 126,03; 118,54; 115,82; 115,34.

3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina (4)

Em balão de fundo redondo de 125 mL, foram adicionados NaOCH_3 (13,39g, 248 mmol) em metanol (40 mL), e agitados até completa dissolução, então foi adicionada lentamente a chalcona **3** (3,0g, 12,4 mmol) e malononitrila (0,82g, 12,4 mmol). Esta mistura foi agitada a temperatura ambiente por 12 horas, onde um sólido é formado e coletado por filtração em büchner. É então lavado com metanol frio e purificado por cromatografia em coluna com $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 95:5 (v/v), conduzindo a um sólido amarelo pálido.

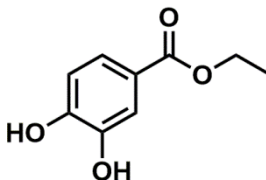
Rendimento: 1,27 g (32%).

Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$): 291,2 – 291,8.

IV (KBr) ν_{max} , cm^{-1} : 3563, 3383, 2221, 1613, 1582, 1541, 1515, 1446, 1366, 1282, 1268, 1242, 1170, 1136, 1003, 824, 601.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 e gotas de $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 9,33 (*s*, *alargado*, 2 H, Ar–OH), 7,78 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar–H), 7,32 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2 H, Ar–H), 7,16 (*s*, 1 H, Py–H), 6,78 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar–H), 6,75 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar–H), 3,95 (*s*, 3 H, O– CH_3).

RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3 e gotas de $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm: 159,33; 158,66; 158,64; 157,16; 129,28; 128,35; 127,91; 126,75; 115,46; 115,40; 111,43; 53,80.

3,4-bis-hidroxibenzoato de etila (6a)

Em balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o ácido 3,4-bis-hidroxibenzoico **5a** (10,0 g, 64,9 mmol) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (3,0 mL) em etanol (60 mL), como solvente, esta solução foi mantida em refluxo e sob constante agitação por 18 horas. Após este período o solvente foi removido em evaporador rotatório, e o sólido branco obtido foi dissolvido em EtOAc (150 mL). Nesta solução, foram realizadas extrações sucessivas com água destilada (2 x 20 mL), com solução saturada de NaHCO₃ (2 x 20 mL) e novamente com água destilada (2 x 20 mL). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido em evaporador rotatório, o sólido obtido foi purificado por recristalização em etanol e água.

Rendimento: 10,3 g (87%).

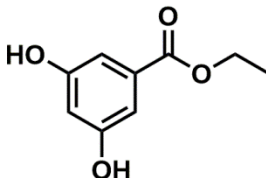
Ponto de Fusão (°C): 128,2 – 130,0, (Lit.¹¹¹ = 129 – 130).

IV (KBr) ν_{max} cm⁻¹: 3498, 3426, 3267, 3065, 2982, 2935, 2906, 1685, 1611, 1517, 1369, 1336, 1234, 1185, 1130, 1024, 765, 638, 543.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 7,35 (*m*, 2 H, Ar-H), 6,80 (*m*, 1 H, Ar-H), 4,23 (*m*, 2 H, *J* = 7,1 Hz, -OCH₂-), 1,27 (*t*, 3 H, *J* = 7,1 Hz, -OCH₂CH₃).

O procedimento adotado para a síntese dos compostos **6b** e **6c** é o mesmo empregado na síntese de **6a** (p.125).

3,5-bis-hidroxibenzoato de etila (**6b**)



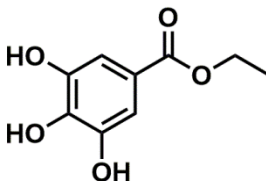
Rendimento: 9,81 g (81 %).

Ponto de Fusão (°C): 129,8 – 130,2, (Lit. ¹¹² = 128,5).

IV (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3495, 3289, 2985, 2908, 1690, 1607, 1464, 1372, 1335, 1260, 1162, 1009, 870, 764, 677.

RMN de ^1H (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 9,62 (*s*_{alargado}, 2 H, O–H), 6,81 (*t*, 2 H, Ar–H), 6,43 (*m*, 1 H, Ar–H), 4,26 (*m*, 2 H, $J = 7,1$ Hz, O–CH₂–), 1,28 (*t*, 3 H, $J = 7,1$ Hz, O–CH₂–CH₃).

3,4,5-tris-hidroxibenzoato de etila (**6c**)

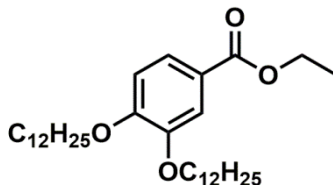


Rendimento: 5,11 g (88 %).

Ponto de Fusão (°C): 147,2 – 151,9 °C (Lit. ¹¹³ = 154 – 155).

IV (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3453, 3295, 2975, 1707, 1619, 1535, 1468, 1411, 1384, 1315, 1256, 1199, 1042, 1025, 896, 866, 762, 638.

RMN de ^1H (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 9,13 (*s*_{alargado}, 2 H, O–H), 6,95 (*s*, 2 H, Ar–H), 4,21 (*m*, 2 H, $J = 7,3$ Hz, O–CH₂–), 1,26 (*t*, 3 H, $J = 7,3$ Hz, O–CH₂–CH₃).

3,4-bis(dodecilo)benzoato de etila (7a)

Em balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o 3,4-bis-hidroxibenzoato de etila **6a** (1,0 g, 5,5 mmol), o TBAB (0,3 g, 0,9 mmol) e butanona (50 mL), como solvente, então esta mistura foi agitada até completa dissolução, para que então o carbonato de potássio (3,0 g, 22,0 mmol) fosse adicionado aos poucos, e posteriormente adicionado o 1-bromododecano (2,9 mL, 12,5 mmol). Manteve-se esta mistura em refluxo e sob constante agitação por 24 horas. Ao final deste período a suspensão formada foi filtrada ainda quente em büchner para retirar o sal residual que foi lavado com butanona. O filtrado foi concentrado em evaporador rotatório, conduzindo a um sólido que foi purificado por recristalização em metanol.

Rendimento: 2,60 g (90%).

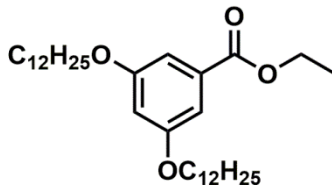
Ponto de Fusão (°C): 59,6 – 60,4.

IV (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3094, 2919, 2849, 1711, 1597, 1520, 1466, 1391, 1348, 1277, 1212, 1130, 1032, 867, 761, 724.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,65 (*m*, 1 H, Ar-H), 7,54 (*d*, 1 H, Ar-H), 6,87 (*d*, 1 H, *J* = 8,8 Hz, Ar-H), 4,35 (*m*, 2 H, *J* = 7,3 Hz, -OCH₂CH₃), 4,05 (*t*, 4 H, *J* = 6,4 Hz, -OCH₂-), 1,84 (*m*, 4 H, -OCH₂CH₂-), 1,21 (*s* alargado, 36 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 6 H, *J* = 6,8 Hz, -CH₃).

O procedimento adotado para a síntese dos compostos **7b** e **7c** é o mesmo empregado na síntese de **7a** (p.127).

3,5-bis(dodeciloxi)benzoato de etila (**7b**)



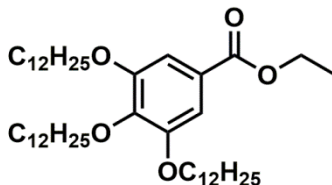
Rendimento: 8,15 g (82 %).

Ponto de Fusão (°C): 56,5 – 59,8.

IV (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 3092, 2920, 2849, 1721, 1603, 1470, 1444, 1390, 1325, 1235, 1166, 1111, 1054, 940, 858, 762, 719, 675, 634.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,17 (*s*_{alargado}, 2 H, Ar-H), 6,64 (*s*_{alargado}, 1 H, Ar-H), 4,38 (*m*, 2 H, $J = 7,3$ Hz, -OCH₂CH₃), 3,97 (*t*, 4 H, $J = 6,4$ Hz, -OCH₂-), 1,78 (*m*, 4 H, -OCH₂CH₂-), 1,39 (*t*, 3H, $J = 7,3$ Hz, -OCH₂CH₃), 1,27 (*s*_{alargado}, 36 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 6 H, $J = 6,8$ Hz, -CH₃).

3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila (**7c**)

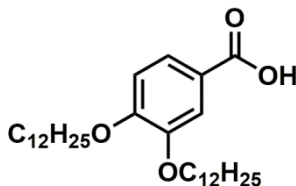


Rendimento: 5,48 g (77 %).

Ponto de Fusão (°C): 57,3 – 57,9.

IV (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 2920, 2849, 1713, 1588, 1503, 1468, 1429, 1390, 1429, 1335, 1219, 1119, 1032, 762.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 e gotas de $\text{DMSO } d_6$) δ ppm: 7,25 (*s*_{alargado}, 2 H, Ar-H), 4,36 (*m*, 2 H, $J = 7,1$ Hz, -OCH₂CH₃), 4,01 (*t*, 6 H, $J = 6,6$ Hz, -OCH₂-), 1,77 (*m*, 6 H, -OCH₂CH₂-), 1,38 (*t*, 3H, $J = 7,1$ Hz, -OCH₂CH₃), 1,27 (*s*_{alargado}, 54 H, -CH₂-), 0,87 (*t*, 9 H, $J = 6,6$ Hz, -CH₃).

Ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico (8a)

Em balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o 3,4-bis-(dodeciloxi)benzoato de etila **7a** (2,0 g, 3,8 mmol), o hidróxido de potássio (KOH) (0,3 g, 5,7 mmol) e uma mistura etanol/água (50:10 mL). A mistura foi mantida em refluxo sob constante agitação por 8 horas, e ao fim deste período foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em água e gelo (150 mL) e acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com solução de HCl (10 %). Formou-se um precipitado que foi filtrado e lavado com água destilada e em seguida foi dissolvido em CH_2Cl_2 e seco em sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado em evaporador rotatório, conduzindo ao produto sem maiores purificações.

Rendimento: 1,8 g (95%).

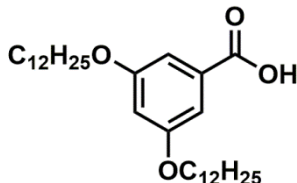
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$): 118,7 – 119,5, (Lit.⁹⁵ = 119,5 – 120,5).

IV (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3449, 2917, 2849, 2623, 2552, 1670, 1444, 1279, 1226, 1140, 769.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,72 (*d*, 1 H, $J = 8,1$ Hz, Ar-H), 7,58 (*br*, 1 H, Ar-H), 6,90 (*d*, 1 H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 4,06 (*m*, 4 H O-CH₂), 1,85 (*m*, 4 H, OCH₂-CH₂-), 1,27 (*s*_{alargado}, 36 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 6 H, $J = 6,8$ Hz, -CH₃).

O procedimento adotado para a síntese dos compostos **8b** e **8c** é o mesmo empregado na síntese de **8a** (p.129).

Ácido 3,5-bis(dodeciloxi)benzoico (**8b**)



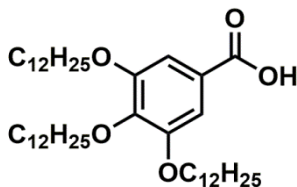
Rendimento: 6,97 (92 %).

Ponto de Fusão: 56,2 – 60,1 °C, (Lit. ⁹⁶ = 62,7 – 63,7 °C).

IV (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3406, 2920, 2851, 1692, 1596, 1468, 1446, 1393, 1321, 1270, 1168, 1060, 938, 923, 858, 760, 736, 719, 671.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,34 (*d*_{sobreposto}, 1 H, Ar–H), 6,73 (*s*_{alargado}, 2 H, Ar–H), 4,03 (*m*, 4 H, –OCH₂–), 1,84 (*m*, 4 H, –OCH₂CH₂–), 1,34 (*s*_{alargado}, 36 H, –CH₂–), 0,96 (*t*, 6 H, –CH₃).

Ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoico (**8c**)

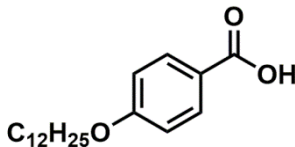


Rendimento: 3,88 g (75 %).

Ponto de Fusão (°C): 54,1 – 56,3, (Lit. ⁹⁵ = 52 – 53).

IV (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3463, 2920, 2849, 1684, 1588, 1505, 1468, 1429, 1378, 1331, 1274, 1225, 1119, 1066, 991, 864, 768, 722.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,36 (*d*_{sobreposto}, 2 H, Ar–H), 3,99 (*m*, 6 H, –OCH₂–), 1,78 (*m*, 6 H, –OCH₂CH₂–), 1,35 (*s*_{alargado}, 54 H, –CH₂–), 0,97 (*t*, 9 H, *J* = 6,8 Hz, –CH₃).

Ácido 4-(dodeciloxi)benzóico (8d)

i. Alquilação do 4-hidróxibenzoato de metila: Em balão de fundo redondo de 500 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o 4-hidroxibenzoato de metila (10,0 g, 65,7 mmol), o carbonato de potássio (36,3 g, 262,8 mmol) e a butanona (200 mL), como solvente. A mistura foi agitada para formar uma suspensão, e então o 1-bromododecano (18,9 mL, 78,8 mmol) foi adicionado a mistura, que foi mantida em refluxo e sob constante agitação por 24 horas. Ao final deste período a suspensão formada foi filtrada ainda quente em büchner para retirar o sal residual que foi lavado com butanona. O filtrado foi concentrado em evaporador rotatório, conduzindo a um óleo que foi conduzido a próxima etapa sem maiores purificações.

ii. Hidrólise do 4-(dodeciloxi)benzoato de metila: Em balão de fundo redondo de 1 L, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o 4-(dodeciloxi)benzoato de metila (19,9 g, 62,4 mmol), KOH (10,5 g, 18,7 mmol) e uma mistura etanol/água (275:125 mL). A mistura foi mantida em refluxo sob constante agitação por 3 horas, e ao fim deste período foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em água e gelo (700 mL) e acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com solução de HCl (10 %). Formou-se um precipitado que foi filtrado e lavado com água destilada e purificado por recristalização em ⁱPrOH e Água.

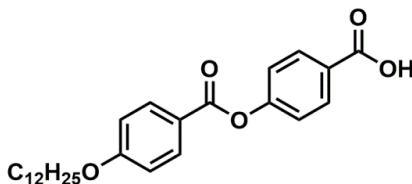
Rendimento: 15,59 g (82 %).

Temperaturas de Transição de Fase (°C): Cr 94,7 SmC 131,2 N 137,5 Iso, (Lit. ¹¹⁴ = Cr 95,1 SmC 128,9 N 137,2 Iso).

IV (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3469, 2917, 2849, 2560, 1687, 1672, 1605, 1307, 1256, 1169, 846, 771, 649.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,07 (*d*, 2 H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 6,95 (*d*, 2 H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 4,03 (*t*, 2 H, $J = 6,4$ Hz, O-CH₂), 1,81 (*m*, 2 H, OCH₂-CH₂-), 1,26 (*s*_{alargado}, 18 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 3 H, $J = 6,4$ Hz, -CH₃).

Ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzóico (9)



i. Esterificação do Ácido 4-(dodeciloxi)benzóico 8d com 4-hidróxibenzaldeído 2 : Em balão de fundo redondo, tipo Schlenk de 125 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o ácido **8d** (2,72 g, 8,9 mmol), o aldeído **2** (1,08 g, 8,9 mmol), DCC (2,19 g, 10,6 mmol), DMAP (0,13g 1,0mmol) e CH₂Cl₂ previamente seco (40 mL), esta suspensão foi então purgada com argônio e mantida em atmosfera inerte, sob agitação e a temperatura ambiente por 24 horas. Ao fim deste período, a dicicloexiluréia (DHU) formada, foi removida por filtração em büchner, e o filtrado teve o solvente removido em evaporador rotatório, formando um sólido branco amarelado, que foi conduzido a próxima etapa sem maiores purificações.

ii. Oxidação do 4-(dodeciloxi)benzoato de 4-formilfenila: Em balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um condensador de allihn, foram adicionados o 4-(dodeciloxi)benzoato de 4-formilfenila (3,65 g, 8,9 mmol) e acetona (70 mL), como solvente. A mistura foi mantida sob agitação até completa dissolução, e então foi adicionado permanganato de potássio (2,11 g, 13,3 mmol), como agente oxidante. Na sequência a suspensão foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 4 horas, e ao final deste período foi adicionado lentamente solução saturada de NaHSO₃ (20 mL), mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. Por fim verteu-se a suspensão em solução de HCl 5% (100 mL), e manteve-se novamente sob agitação por um novo período de 30 minutos, e ao fim deste período, formou-se um sólido branco que foi coletado por filtração em büchner e lavado com água destilada. Este sólido foi purificado por recristalização em ¹PrOH e água, originando um sólido branco cristalino.

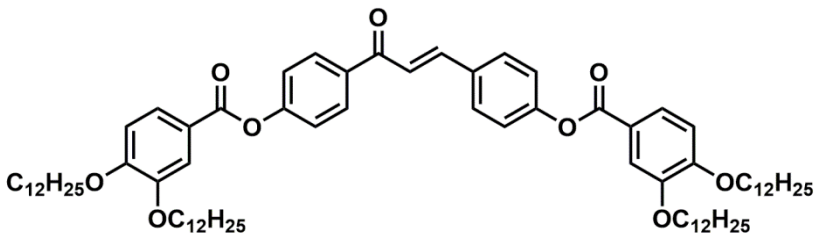
Rendimento: 2,92 g (77 %).

Temperaturas de Transição de Fase (°C): Cr 119 SmC 208 Iso, (Lit. ⁹⁸ Cr 120 SmC 209 N 220,5 Iso).

IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2955, 2919, 2851, 1732, 1689, 1603, 1511, 1430, 1260, 1216, 1163, 1069, 763.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,14 – 8,09 (*m*, 4 H, Ar–H), 7,28 (*d*, 2 H, *J* = 8,3 Hz, Ar–H), 6,99 (*d*, 2 H, *J* = 9,3 Hz, Ar–H), 4,06 (*t*, 2 H, *J* = 6,4 Hz, O–CH₂), 1,83 (*m*, 2 H, OCH₂CH₂–), 1,27 (*S*alargado, 18 H, –CH₂–), 0,88 (*t*, 3 H, *J* = 6,4 Hz, –CH₃).

***trans*-(1,3-bis-fenilprop-2-en-1-ona)bis(4,1-fenileno) bis(3,4-bis(dodeciloxi)benzoil) éster 15a**



i. Síntese do Cloreto de 3,4-bis(dodeciloxi)benzoíla: Em balão de fundo redondo de 50 mL, acoplado a um condensador de allihn equipado com um tubo de CaCl₂ anidro (agente dessecante), foi adicionado o ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (0,8 g, 1,6 mmol), cloreto de tioníla (SOCl₂) em excesso (10 mL) e dimetilformamida (DMF) (1 gota) como catalizador. A solução foi mantida sob constante agitação em refluxo por 5 horas e ao fim deste período o excesso de SOCl₂ foi removido por evaporador rotatório. Formando um sólido amarelo pálido que foi imediatamente conduzido à próxima etapa.

ii. Esterificação do (E)-1,3-bis(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-ona 3 com o cloreto de ácido recém preparado: Em balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a condensador de allihn equipado com tubo de CaCl₂ anidro, contendo o cloreto de 3,4-bis(dodeciloxi)benzoíla (0,83 g, 1,6 mmol), foi adicionado CH₂Cl₂ previamente seco (15 mL), esta mistura foi agitada até completa dissolução, em seguida foi adicionada a chalcona **3** (0,15g 0,6 mmol) e TEA (1 mL). A mistura foi mantida sob agitação em refluxo por 24 horas, e ao fim deste período foi levada a temperatura ambiente. Foram então realizadas extrações sucessivas com água destilada (2 x 5 mL), solução de HCl 5% (2 x 5 mL) e água destilada (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada para retirar o agente dessecante, e o filtrado foi evaporado em evaporador rotatório, conduzindo a um sólido amarelo pálido que foi então purificado por cromatografia em coluna com CH₂Cl₂/EtOAc 95:5 (v/v).

Rendimento: 0,59 g (95%).

Ponto de Fusão (°C): 107,0.

IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3077, 2920, 2849, 1729, 1662, 1599, 1517, 1289, 1276, 1207, 1162, 1013, 964, 793.

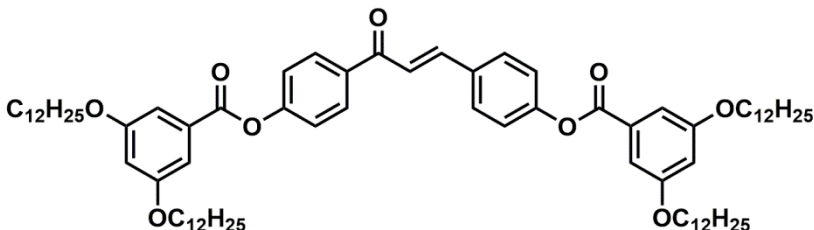
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,13 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,88 – 7,84 (*m*, 3 H, =C-H e Ar-H), 7,74 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,68 (*s*_{alargado}, 2 H, Ar-H), 7,54 (*d*, 1 H, *J* = 15,6 Hz, =C-H), 7,38 (*d*, 2

H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,30 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz Ar-H), 6,95 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 4,09 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1,87 (*m*, 8 H, O-CH₂-CH₂-), 1,27 (*s*_{alargado}, 72 H, -CH₂-), 0,89 (*m*, 12 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 189,11; 164,70; 164,51; 154,70; 154,03; 153,96; 152,84; 148,66; 148,64; 135,54; 132,37; 130,10; 129,63; 124,51; 124,45; 122,46; 122,08; 121,74; 121,08; 120,95; 114,49; 111,84; 104,96; 69,31; 69,03; 31,91; 29,68; 29,64; 29,60; 29,59; 29,38; 29,66; 29,35; 29,13; 29,00; 25,98; 25,94; 22,67; 14,11.

HRMS (APPI): calculado para [C₇₇H₁₁₆O₉ + H]⁺ = 1185,8692 g mol⁻¹, encontrado = 1185,8697 g mol⁻¹.

***trans*-(1,3-difenilprop-2-en-1-ona)bis(4,1-fenileno) bis(3,5-bis(dodeciloxi)benzoil) éster 15b**



O procedimento adotado para a síntese dos compostos **15b** é o mesmo empregado na síntese de **15a** (p. 133).

Rendimento: 0,33 g (32 %).

Ponto de Fusão (°C): < 25.

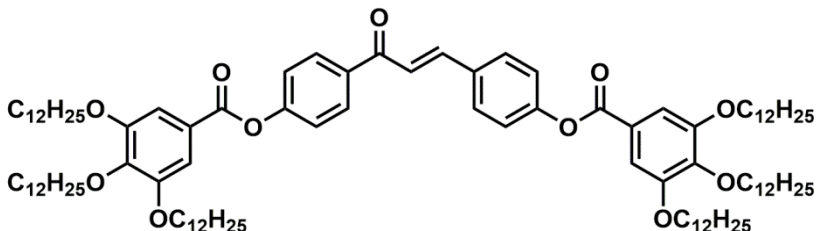
IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2924, 2853, 1741, 1666, 1599, 1505, 1448, 1350, 1325, 1299, 1203, 1164, 1056, 1013, 754.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,14 (*d*, 2 H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,86 (*d*, 1 H, $J = 15,6$ Hz, =C-H), 7,74 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,53 (*d*, 1 H, $J = 15,6$ Hz, =C-H), 7,38 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,34 – 7,28 (*m*, 6 H, Ar-H), 6,74 (*m*, 2 H, Ar-H), 4,02 (*t*, 8 H, O-CH₂-), 1,81 (*m*, 8 H, O-CH₂-CH₂-), 1,28 (*s*_{alargado}, 72 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 12 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 189,09; 164,75; 164,57; 160,32; 160,30; 152,67; 143,96; 135,72; 132,54; 130,75; 130,62; 130,16; 129,68; 122,37; 122,01; 121,84; 108,22; 108,19; 68,41; 31,91; 29,66; 29,63; 29,59; 29,57; 29,36; 29,35; 29,16; 26,01; 22,69; 14,12.

HRMS (APPI): calculado para [C₇₇H₁₁₆O₉ + H]⁺ = 1185,8692 g mol⁻¹, encontrado = 1185,8693 g mol⁻¹.

trans*-(1,3-bis-fenilprop-2-en-1-ona)bis(4,1-fenileno) bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoil) éster **15c*



O procedimento adotado para a síntese dos compostos **15c** é o mesmo empregado na síntese de **15a** (p. 133).

Rendimento: 0,28 g (27 %).

Temperaturas de Transição de Fase: (M_x 14,4 Col_h 25,0 Cr 41,1) Cr_2 72,9 Iso ; Iso 35,7 Col_h 2,4 M_x .

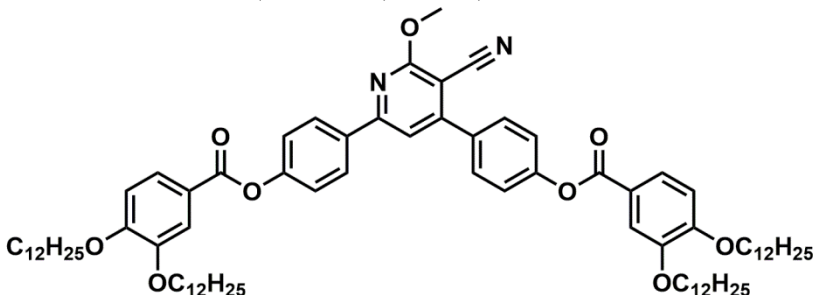
IV (KBr) v_{max} cm^{-1} : 3069, 2918, 2851, 1735, 1660, 1597, 1503, 1468, 1431, 1337, 1189, 1162, 1123, 1027, 983, 942, 858, 752.

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8,14 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,87 (*d*, 1 H, $J = 15,6$ Hz, =C-H), 7,74 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,54 (*d*, 1 H, $J = 15,6$ Hz, =C-H), 7,43 (*s*, 2 H, Ar-H), 7,42 (*s*, 2 H, Ar-H), 7,37 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 7,29 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 4,07 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1,88 – 1,83 (*m*, 12 H, O-CH₂-CH₂-), 1,27 (*s* Salgado, 108 H, -CH₂-), 0,89 (*m*, 18 H, -CH₃).

RMN de ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 189,09; 164,71; 164,53; 154,61; 152,98; 152,76; 143,20; 143,12; 135,66; 132,49; 130,14; 129,66; 123,44; 123,31; 122,47; 122,10; 108,55; 108,52; 73,59; 69,24; 31,93; 31,91; 30,32; 29,74; 29,73; 29,71; 29,69; 29,65; 29,62; 29,55; 29,38; 29,36; 29,26; 26,07; 22,68; 14,11;

HRMS (APPI): calculado para $[C_{101}H_{164}O_{11} + H]^+ = 1554,2232$ g mol^{-1} , encontrado: 1554,2230 g mol^{-1} .

(3-ciano-2-metoxipiridina-4,6-diil)bis(4,1-fenileno) bis(3,4-bis(dodeciloxi)benzoi) éster 16a



i. Síntese do Cloreto de 3,4-bis(dodeciloxi)benzóila: Em balão de fundo redondo de 50 mL, acoplado a um condensador de allihn equipado com um tubo de CaCl₂ anidro (agente dessecante), foi adicionado o ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico **8a** (0,6 g, 1,2 mmol), SOCl₂ (10mL) e DMF (1 gota) como catalizador. A solução foi mantida sob constante agitação em refluxo por 5 horas e ao fim deste período o excesso de SOCl₂ foi removido por evaporador rotatório. Formando um sólido amarelo pálido que foi imediatamente conduzido à próxima etapa.

*ii. Esterificação do 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** com o cloreto de ácido recém preparado:* Em balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a condensador de allihn equipado com tubo de CaCl₂ anidro, contendo o cloreto de 3,4-bis(dodeciloxi)benzóila (0,62 g, 1,2 mmol), foi adicionado CH₂Cl₂ seco (10 mL), esta mistura foi agitada até completa dissolução, em seguida foi adicionado o composto **4** (0,15g 0,5 mmol) e TEA (1 mL). A mistura foi mantida sob agitação em refluxo por 24 horas, e ao fim já em temperatura ambiente foram realizadas extrações sucessivas com água destilada (2 x 5 mL), solução de HCl 5% (2 x 5 mL) e água destilada (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada para retirar o agente dessecante, e o filtrado foi evaporado em evaporador rotatório, conduzindo a um sólido branco que foi então purificado por cromatografia em coluna com CH₂Cl₂/EtOAc 95:5 (v/v).

Rendimento: 0,22 g (37 %).

Ponto de Fusão (°C): 54,7.

IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3079, 2922, 2849, 2225, 1735, 1666, 1592, 1552, 1519, 1466, 1427, 1307, 1276, 1201, 1166, 1140, 1011, 964, 874, 752.

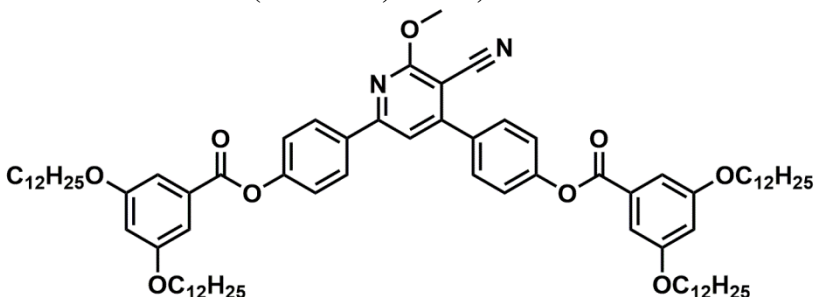
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,19 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,85 (*m*, 2 H, Ar-H), 7,75 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,69 (*s*, 2 H, Ar-H), 7,52 (*s*, 1 H, Py-H), 7,41 (*d*, 2 H, Ar-H), 7,37 (*d*, 2 H, Ar-H),

6,96 (*d*, 2 H, Ar-H), 4,23 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4,09 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1,87 (*m*, 8 H, O-CH₂-CH₂-), 1,27 (*s*_{alargado}, 72 H, -CH₂-), 0,89 (*m*, 12 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 165,10; 157,28; 155,85; 154,15; 153,13; 148,84; 134,75; 133,63; 129,66; 128,57; 124,54; 122,50; 122,33; 121,29; 115,37; 114,95; 114,92; 113,36; 112,18; 104,20; 93,10; 69,49; 69,17; 54,63; 31,91; 29,68; 29,65; 29,59; 29,40; 29,37; 29,34; 29,22; 29,09; 26,02; 25,97; 22,66; 14,06.

HRMS (APPI): calculado para [C₈₁H₁₁₈N₂O₉ + H]⁺ = 1263,8910 g mol⁻¹, encontrado = 1263,8908 g mol⁻¹.

(3-ciano-2-metoxipiridina-4,6-diil)bis(4,1-fenileno) bis(3,5-bis(dodeciloxi)benzoil) éster **16b**



O procedimento adotado para a síntese dos compostos **16b** é o mesmo empregado na síntese de **16a** (p. 137).

Rendimento: 0,61 g (54 %).

Ponto de Fusão (°C): < 25.

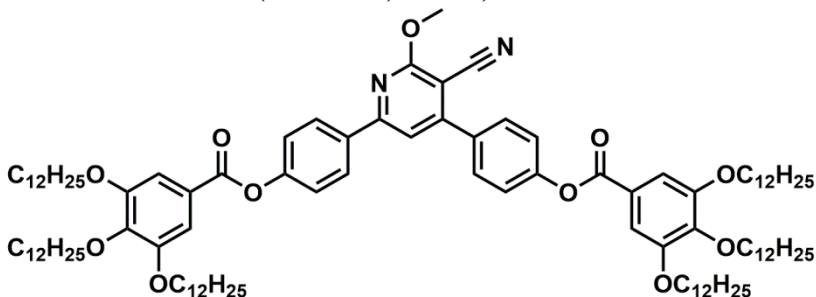
IV (KBr) v_{max} cm⁻¹: 3077, 2920, 2851, 2229, 1733, 1727, 1605, 1678, 1552, 1511, 1466, 1368, 1256, 1211, 1164, 1058, 1007, 842, 760.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,20 (*d*, 2 H, *J* = 8,6, Hz, Ar-H), 7,76 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,52 (*s*, 1 H, Py-H), 7,41 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,37 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,35 (*s*, 2 H, Ar-H), 7,34 (*s*, 2 H, Ar-H), 6,74 (*s*, 2 H, Ar-H), 4,23 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4,02 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1,82 (*m*, 8 H, O-CH₂-CH₂-), 1,28 (*s*_{alargado}, 72 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 12 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 165,05; 164,79; 164,74; 160,30; 157,18; 155,73; 152,84; 152,35; 134,85; 133,75; 130,77; 130,73; 129,72; 128,61; 122,42; 122,23; 108,20; 98,03; 68,40; 54,68; 31,90; 29,65; 29,62; 29,58; 29,56; 29,36; 29,34; 29,16; 26,00; 22,67; 14,11.

HRMS (APPI): calculado para $[C_{81}H_{118}N_2O_9 + H]^+ = 1263,8910 \text{ g mol}^{-1}$, encontrado = $1263,8901 \text{ g mol}^{-1}$.

(3-ciano-2-metoxipiridina-4,6-diil)bis(4,1-fenileno) bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoil) éster **16c**



O procedimento adotado para a síntese dos compostos **16c** é o mesmo empregado na síntese de **16a** (p. 137).

Rendimento: 0,86 g (71 %).

Temperaturas de Transição de Fase (°C): Cr \approx -13 Col_h 41,6 Iso; Iso 35,5 Col_h \approx -18 Cr.

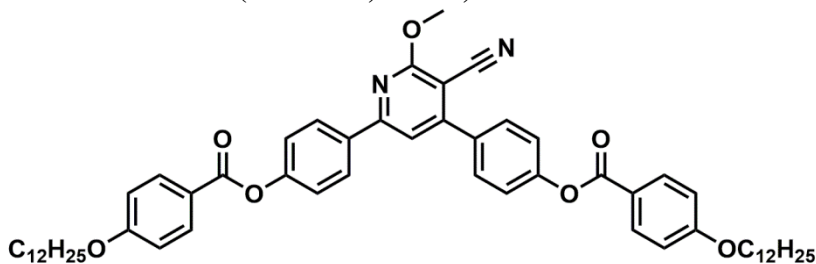
IV (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 3071, 2922, 2853, 2221, 1733, 1588, 1548, 1507, 1466, 1431, 1335, 1193, 1166, 1117, 1011, 860, 752.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,20 (*d*, 2 H, $J = 8,3$ Hz, Ar-H), 7,77 (*d*, 2 H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,53 (*s*, 1 H, Py-H), 7,44 (*s*, 4 H, Ar-H), 7,43 – 7,34 (*m*, 4 H, Ar-H), 4,24 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4,09 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1,84 (*m*, 12 H, O-CH₂-CH₂-), 1,28 (*s*_{alargado}, 108 H, -CH₂-), 0,89 (*t*, 18 H, -CH₃).

RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ ppm: 165,08; 164,76; 164,70; 157,22; 155,80; 153,01; 152,48; 143,28; 134,83; 133,73; 129,70; 128,59; 128,55; 123,52; 123,47; 122,50; 122,33; 115,39; 108,67; 73,60; 69,32; 54,66; 31,91; 30,34; 29,71; 29,68; 29,62; 29,55; 29,38; 29,35; 29,30; 26,08; 26,05; 22,67; 14,08.

HRMS (APPI): calculado para $[C_{105}H_{166}N_2O_{11} + Na]^+ = 1654,2384 \text{ g mol}^{-1}$, encontrado = $1654,2328 \text{ g mol}^{-1}$.

(3-ciano-2-metoxipiridina-4,6-diil)bis(4,1-fenileno) bis(4-(dodeciloxi)benzoil) éster **16d**



O procedimento adotado para a síntese dos compostos **16d** é o mesmo empregado na síntese de **16a** (p. 137).

Rendimento: 0,49 g (54 %).

Ponto de Fusão (°C): 68,3.

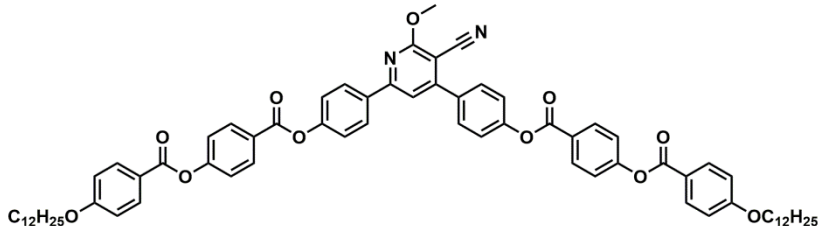
IV (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 3077, 2920, 2851, 2229, 1733, 1727, 1605, 1678, 1552, 1511, 1466, 1368, 1256, 1211, 1164, 1058, 1007, 842, 760.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,19 – 8,16 (*m*, 6 H, Ar-H), 7,74 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,51 (*s*, 1 H, Py-H), 7,40 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,37 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,01 – 6,98 (*m*, 4 H, Ar-H), 4,22 (*s*, 3H, Py-CH₃), 4,06 (*m*, 4 H, O-CH₂-), 1,84 (*m*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1,28 (*s* alargado, 36 H, -CH₂-), 0,90 (*t*, 6 H, -CH₃).

RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ ppm: 165,05; 163,69; 157,25; 155,79; 152,98; 152,48; 135,56; 134,69; 133,58; 132,38; 132,35; 129,66; 128,57; 122,53; 122,32; 121,11; 115,49; 114,33; 113,34; 92,94; 68,34; 54,67; 31,90; 29,64; 29,62; 29,58; 29,55; 29,34; 29,06; 25,96; 22,68; 14,12.

HRMS (APPI): calculado para $[\text{C}_{57}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_7 + \text{H}]^+$ = 895,5256 g mol⁻¹, encontrado = 895,5250 g mol⁻¹.

(3-ciano-2-metoxipiridina-4,6-diil)bis(4,1-fenileno) bis(4-((4-dodeciloxi)benzoil)oxi)benzoil) éster 17a



i. Síntese do Cloreto de 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzoila: Em balão de fundo redondo de 50 mL, acoplado a um condensador de allihn equipado com um tubo de CaCl₂ anidro, foi adicionado o ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzóico **9** (0,6 g, 2,6 mmol), C₂O₂Cl₂ (0,18 mL, 2,1 mmol), CH₂Cl₂ (10 mL), como solvente e DMF (1 gota) como catalizador. A solução foi mantida sob constante agitação em refluxo por 6 horas e ao fim deste período o solvente foi removido por evaporador rotatório. Formando um sólido amarelado que foi conduzido à próxima etapa.

*ii. Esterificação do 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** com o cloreto de ácido recém preparado:* Em balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a condensador de allihn equipado com tubo de CaCl₂ anidro, contendo o cloreto de ácido **9** (0,63 g, 1,4 mmol), foi adicionado CH₂Cl₂ seco (10 mL), esta mistura foi agitada até completa dissolução, em seguida foi adicionado o composto **4** (0,18g, 0,6 mmol), TEA (1,0 mL) e DMAP catalítico. A mistura foi mantida sob agitação em refluxo por 24 horas, e ao fim conduzida a temperatura ambiente para realizar sucessivas extrações com água destilada (2 x 10 mL), solução de HCl 5% (2 x 10 mL) e água destilada (2 x 10 mL). A fase orgânica foi então seca com sulfato de sódio anidro, filtrada para retirar o sal dessecante e o filtrado foi evaporado em evaporador rotatório, conduzindo a um sólido amarelo pálido que foi então purificado por cromatografia em coluna com CHCl₃.

Rendimento: 0,54 g (82 %).

Temperatura de Transição de Fase (°C): Cr 130,4 B 177,1 Iso; Iso 174,8 B 113,2 Cr.

IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3076, 2921, 2851, 2223, 1736, 1605, 1509, 1469, 1258, 1161, 1061, 842, 759.

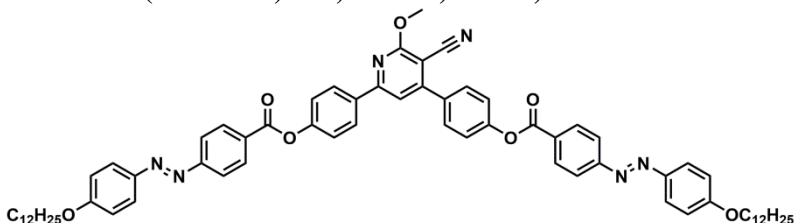
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,31 (*d*, 4 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 8,21 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 8,17 (*d*, 4 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,77 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,53 (*s*, 1 H, Py-H), 7,41 – 7,39 (*m*, 8 H,

Ar-H), 7,00 (*d*, 4 H, $J = 8,6$ Hz, Ar-H), 4,23 (*s*, 3H, Py-CH₃), 4,06 (*t*, 4 H, O-CH₂-), 1,84 (*m*, 4 H, OCH₂CH₂-), 1,49 (*m*, 4 H, OCH₂CH₂CH₂-) 1,28 (*s*_{alargado}, 32 H, -CH₂-), 0,90 (*t*, 6 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 165,03; 164,20; 164,11; 164,07; 163,83; 163,81; 163,78; 157,14; 155,68; 155,53; 155,52; 152,77; 152,27; 134,90; 133,78; 132,37; 131,84; 131,81; 129,72; 128,63; 126,51; 126,46; 122,39; 122,19; 122,14; 122,07; 120,80; 120,85; 115,35; 114,39; 113,32; 93,05; 68,36; 54,64; 31,87; 29,61; 29,59; 29,54; 29,52; 29,32; 29,30; 29,04; 25,94; 22,64; 14,08.

HRMS (APPI): calculado para [C₇₁H₇₈N₂O₁₁ + Na]⁺ = 1157,5498 g mol⁻¹, encontrado = 1157,5504 g mol⁻¹.

3'-ciano-2'-metoxi-[1,6':4',1''-terfenil]-4,4''-diil bis(4-((E)-(4-(dodeciloxi)fenil)diazenil)benzoil) éster 17b



i. Síntese do Cloreto de (E)-4-((4-(dodeciloxi)fenil)diazenil)benzoila: Em balão de fundo redondo de 50 mL, acoplado a um condensador de allihn equipado com um tubo de CaCl₂ anidro, foi adicionado o ácido **14** (0,6 g, 1,5 mmol), C₂O₂Cl₂ (0,19 mL, 2,1 mmol), CH₂Cl₂ (10 mL), como solvente e DMF (1 gota) como catalizador. A solução foi mantida sob agitação em refluxo por 6 horas e ao fim deste período o solvente foi removido em evaporador rotatório. Formando um sólido amarelado que foi conduzido à próxima etapa.

*ii. Esterificação do 3-ciano-4,6-bis(4-hidroxifenil)-2-metoxipiridina **4** com o cloreto de ácido recém preparado:* Em balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a condensador de allihn equipado com tubo de CaCl₂ anidro, contendo o cloreto de (E)-4-((4-(dodeciloxi)fenil)diazenil)benzoila (0,63 g, 1,5 mmol), foi adicionado CH₂Cl₂ seco (10 mL), esta mistura foi agitada até completa dissolução, em seguida foi adicionado o composto **4** (0,19g, 0,6 mmol), TEA (1,0 mL) e DMAP catalítico. A mistura foi mantida sob agitação em refluxo por 24 horas, e ao fim conduzida a temperatura ambiente para realizar sucessivas extrações com água destilada (2 x 10 mL), solução de HCl 5% (2 x 10 mL) e água destilada (2 x 10 mL). A fase orgânica foi então seca com sulfato de sódio anidro, filtrada para retirar o sal dessecante e o filtrado foi evaporado em evaporador rotatório, conduzindo a um sólido pastoso alaranjado que foi então purificado por cromatografia em coluna com CHCl₃.

Rendimento: 0,51 g (77%).

Temperaturas de transição de fase (°C): Cr 169,4 B 172,1 Iso; Iso 168,0 B 144,3 Cr

IV (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3074, 2921, 2851, 2221, 1734, 1599, 1548, 1501, 1469, 1252, 1209, 1138, 1010, 838.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,37 (*d*, 4 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 8,22 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 8,01 – 7,97 (*m*, 8 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,78 (*d*, 2 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,53 (*s*, 1 H, Py-H), 7,47 – 7,41 (*m*, 4 H, Ar-H), 7,04 (*d*, 4 H, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 4,23 (*s*, 3H, Py-CH₃), 4,06

(*t*, 4 H, O-CH₂-), 1,84 (*m*, 4 H, OCH₂CH₂-), 1,49 (*m*, 4 H, OCH₂CH₂CH₂-) 1,28 (*s*_{alargado}, 32 H, -CH₂-), 0,90 (*t*, 6 H, -CH₃).

RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ ppm: 165,03; 164,20; 164,11; 164,07; 163,83; 163,81; 163,78; 157,14; 155,68; 155,53; 155,52; 152,77; 152,27; 134,90; 133,78; 132,37; 131,84; 131,81; 129,72; 128,63; 126,51; 126,46; 122,39; 122,19; 122,14; 122,07; 120,80; 120,85; 115,35; 114,39; 113,32; 93,05; 68,36; 54,64; 31,87; 29,61; 29,59; 29,54; 29,52; 29,32; 29,30; 29,04; 25,94; 22,64; 14,08.

HRMS (APPI): calculado para [C₆₉H₇₈N₆O₇ + H]⁺ = 1103,6005 g mol⁻¹, encontrado = 1103,6013 g mol⁻¹.

6. REFERÊNCIAS

01. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. W. H. Freeman andCo.: New York, 3 ed. 2005.
02. CHANDRASEKHAR S. **Liquid crystals**. Second UK: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992.
03. BLINOV, L. M. **Structure and properties of liquid crystals**. Springer: London, 2011.
04. LAGERWALL, J. P. F.; SCALIA G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. **Current Applied Physics**. 12, p. 1387-1412, 2012.
05. DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V. **Handbook of liquid crystals: Fundamentals**. WILEY-VHC Verlag GmbH.:Weinheim, v.1, 1998.
06. DIERKING, I. **Textures of liquid crystals**. WILEY-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
07. BUSHBY, R. J.; KELLY S. M.; O'NEILL M. **Liquid crystalline semiconductors – materials, properties and applications**. 169, p. 1-6, 2013.
08. KAAFARANI, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry of Materials**. 23, 3, p. 378-396, 2011.
09. WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photosensitized discotic liquid crystals. **Macromolecules**. 43, 3, p. 1319-1328, 2010.
10. CHOUDHURY, T. D.; RAO, N. V. S.; TENENT, R.; *et al.* Homeotropic alignment and director structures in thin films of triphenylamine-based discotic liquid crystals controlled by supporting nanostructured substrates and surface confinement. **Journal of Physical Chemistry B**. 115, 4, p. 609-617, 2011.

11. ECCHER, J. **Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.
12. GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; *et al.* An introduction to materials discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**. 11, p. 2631-2636, 2001.
13. HOA, M. L. K.; LU, M.; ZHANG, Y. Preparation of porous materials with ordered hole structure. **Advances in Colloid and Interface Science**. 121, p. 9-23, 2006.
14. MULET, X.; BOYD, B. J.; DRUMMOND, C. J. Advances in drug delivery and medical imaging using colloidallyotropic liquid crystalline dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**. 393, p. 1-20, 2013.
15. LIBSTER, D.; ASERIN, A.; GARTI, N. Interactions of biomacromolecules with reverse hexagonal liquid crystals: Drug delivery and crystallization applications. **Journal of Colloid and Interface Science**. 356, p. 375-386, 2011.
16. SINGH, S. Phase transitions in liquid crystals. **Physics Reports**. 324, p. 107-269, 2000.
17. SINGH, S. **Liquid crystals – Fundamentals**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2002.
18. MINGOS, D. M. P. **Liquid crystals II – 95 structure and bonding**. Springer-Verlag: Berlin, 1999.
19. KOTADIYA, V. C.; BHOYA, U. C. The mesomorphic properties of chalcone dimer derivatives. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 608, p. 116-124, 2015.
20. VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H.; BARBERA, J.; *et al.* Luminescent columnar liquid crystals generated by self-assembly of 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Journal of Materials Chemistry**. 21, p. 5916-5922, 2011.

21. GALLARDO, H.; FERREIRA, F.; VIEIRA, A. A.; *et al.* Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. **Tetrahedron**. 67, p. 9491-9499, 2011.
22. SUTHAR, D. M.; DOSHI, A. A.; DOSHI, A. V. Synthesis and evaluation of liquid crystalline properties of a novel homologous series: α -3-[4'-*n*-alkoxy benzoyloxy] phenyl- β -4'-nitro benzoyl ethylenes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 574, p. 75-83, 2013.
23. VASCONCELOS, U. B. Heterotolanos: Desenho, síntese e caracterização de cristais líquidos quirais. **Tese**. (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
24. CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid crystals of disk-like molecules. **Pramāna**. 9, 5, p. 471-480, 1977.
25. VIJAYARAGHAVAN, D.; KUMAR, S. Self-assembled superlattices of gold nanoparticles in a discotic liquid crystal. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 508, p. 101-114, 2009.
26. GIHM, S. H.; KIM, B. G.; KIM, S.; *et al.* Characterization of self-assembled structure of discotic liquid crystal molecules using small-angle X-ray scattering and computer simulation methods based on intermolecular interactions. **Molecular Structures**. 984, p. 371-375, 2010.
27. CAMEREL, F.; ZIESSEL, R.; DONNIO, B.; *et al.* Formation of gels and liquid crystals induced by Pt··Pt and π - π^* interactions in luminescent σ -alkynyl platinum (II) terpyridine complexes. **Angewandte Chemie International Edition**. 46, p. 2659-2662, 2007.
28. MARKOVITSI, D.; GERMAIN, A.; MILLIE, P.; *et al.* Triphenylene columnar liquid crystals: Excited states and energy transfer. **The Journal of Physical Chemistry**. 99, p. 1005-1017, 1995.

29. LI, J.; HE, Z.; ZHAO, H.; *et al.* Homeotropic alignment through charge-transfer-induced columnar mesophase formation in an unsymmetrically substituted triphenylene derivative. **Pure and Applied Chemistry**. 82, p. 1993-2003, 2010.
30. ZHANG, P.; BAI, B.; WANG, H.; *et al.* The synthesis and mesomorphic behaviour of tetracatenar and hexacatenar bi-1,3,4-oxadiazole derivatives. **Liquid Crystals**. 36, p. 7-12, 2009.
31. MURTHY, N. S.; DANTAS, S. O.; IQBAL, Z.; *et al.* X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. **Carbon**. 39, p. 809-813, 2001.
32. VYKLIČKY, L.; EICHHORN, S. H.; KATZ, T. J. Helical discotic liquid crystals. **Chemical Materials**. 15, p. 3594-3601, 2003.
33. WÖHRLE, T.; WURZBACH, I.; KIRRES, J.; *et al.* Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**. 116, p. 1139-1241, 2016.
34. BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Discotic nematic liquid crystals: Science and technology. **Chemical Society Reviews**. 39, p. 264-285, 2010.
35. DETERT, H.; LEHMANN, M.; MEIER, H. Star-shaped conjugated systems. **Materials**. 3, p. 3218-3330, 2010.
36. BELTRAN, E.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; *et al.* Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: Columnar liquid crystal, fluorescent, solvatofluorochromic and electrochemical properties. **Journal of Materials Chemistry**. 22, p. 7797-7805, 2012.
37. HEGMANN, T.; NEUMANN, B.; KAIN, J.; *et al.* Butterfly-mesogens: *para*-cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases. **Journal of Materials Chemistry**. 10, p. 2244-2248, 2000.
38. PARASKOS, A. J.; NISHIYAMA, Y.; SWAGER, T. M. Synthesis and characterization of triphenylene-dione half-disc mesogens. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 411, p. 363-375, 2004.

39. DAL BÓ, A. G.; MICHELETTO, Y. M. S.; GIACOMELLI, F. C.; *et al.* Synthesis of new monodendrons, gallic acid derivatives, self-assembled in a columnar phase. **Liquid Crystals**. 43, p. 292-304, 2016.
40. GHARBIA M.; GHARBI A.; NGUYEN H. T.; *et al.* Polycatenar liquid crystals with long rigid aromatic cores: a review of recent works. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**. 7, p. 312-325, 2002.
41. YASUDA, T.; OOI, H.; MORITA, J.; *et al.* π -Conjugated oligothiophene-based polycatenar liquid crystals: Self-organization and photoconductive, luminescent, and redox properties. **Advanced Functional Materials**. 19, p. 411-419, 2009.
42. GIMENO, N.; VERGARA, J.; CANO, M.; *et al.* Janus-type dendromesogens: A tool to control the nanosegregation and polar organization of bent-core structures. **Chemistry of Materials**. 25, p. 286-296, 2013.
43. TSAI, H.-H. G.; CHOU, L.-C.; LIN, S.-C.; *et al.* Heterocyclic columnar hexacatenar bisthiazoles. **Tetrahedron Letters**. 50, p. 1906-1910, 2009.
44. YANG, X.; DAI, H.; HE, Q.; *et al.* Hexagonal columnar mesophases of polycatenar para-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. **Liquid Crystals**. 40, p. 1028-1034, 2013.
45. HAN, J. 1,3,4-Oxadiazole based Liquid Crystals. **Journal of Materials Chemistry C**. 1, 47, p. 7779-7797, 2013.
46. WANG, H.; ZHANG, F.; BAI, B.; *et al.* Synthesis, liquid crystalline properties and fluorescence of polycatenar 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Liquid Crystals**. 35, p. 905-912, 2008.
47. ALSTERMARK, C.; ERIKSSON, M.; NILSSON, M.; *et al.* Biforked mesogens with ester linkages, derived from 3-(3,4-dialkoxyphenyl)-propanoic acid. **Liquid Crystals**. 8, p. 75-80, 1990.

48. SULTANA, N. H.; KELLY, S. M.; MANSOOR, B.; *et al.* Polycatenar oligophenylene liquid crystals. **Liquid Crystals**. 34, p. 1307-1316, 2007.
49. GORECKA, E.; POCHIECHA, D.; MIECZKOWSKI, J.; *et al.* Axially polar columnar phase made of polycatenar bent-shaped molecules. **Journal of American Chemical Society**. 126, p. 15946-15947, 2004.
50. HIRD, M. Banana-shaped and other bent-core liquid crystals. **Liquid Crystals Today**. 14, 2, p. 9-21, 2005.
51. GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA A. A.; *et al.* Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. **Liquid Crystals**. 35, p. 857-863, 2008.
52. MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R. Cristais líquidos ferroelétricos: CLF uma nova abordagem sintética. **Química Nova**. 23, 3, p. 354-362, 2001.
53. REDDY, R. A.; TSCHIERSCHE, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. **Journal of Materials Chemistry**. 16, p. 907-961, 2006.
54. FOLCIA, C. L.; ORTEGA, J.; ETXEBARRIA, J.; *et al.* Spontaneous and field-induced mesomorphism of a silyl-terminated bent-core liquid crystal as determined from second-harmonic generation and resonant X-ray scattering. **Soft Matter**. 10, p. 196-205, 2014.
55. GALLARDO, H.; FERREIRA, F.; VIEIRA, A. A.; *et al.* Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. **Tetrahedron**. 67, p. 9491-9499, 2011.
56. EREMIN, A.; JÁKLI, A. Polar bent-shape liquid crystals – from molecular bend to layer splay and chirality. **Soft Matter**. 9, p. 615-637, 2013.
57. ACHTEN, R. **Banana-shaped Liquid Crystals**. Tese, Universidade de Wageningen. Wageningen, 2006.

58. TAKEZOE, H.; TAKANISHI, Y. Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world. **Japanese Journal of Applied Physics**. 45, 2A, p. 597-625, 2006.
59. ESCARIO, M. C. Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura "tipo banana": preparación y caracterización. **Tese**. (Doutorado em Química) – Universidad de Zaragoza. Zaragoza, 2013.
60. CHEN, M.-C.; LEE, S.-C.; HO, C.-C.; *et al.* Calamitic metallomesogens derived from unsymmetric pyrazoles. **Tetrahedron**. 65, p. 9460-9467, 2009.
61. MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A. High resolution X-ray diffraction study of a tubular liquid crystal. **Advanced Materials**. 10, 16, p. 1363-1366, 1998.
62. LIAO, C.-C.; WANG, C.-S.; SHEU, H.-S.; LAI, C. K. Symmetrical dimer liquid crystals derived from benzoxazoles. **Tetrahedron**. 64, p. 7977-7985, 2008.
63. PERCEC, V.; CHO, W.-D.; UNGAR, G. Increasing the diameter of cylindrical and spherical supramolecular dendrimers by decreasing the solid angle of their monodendrons via periphery functionalization. **Journal of the American Chemical Society**. 122, p. 10273-10281, 2000.
64. VALEUR, B. **Molecular fluorescence: Principals and applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
65. LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer: Singapore, 3 ed. 2006.
66. WESTPHAL, E. **Cristais líquidos funcionalizados derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol: Síntese, caracterização e estudo das propriedades físicas**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

67. DUTTA, G. K.; GUHA, S.; PATIL, S. Synthesis of liquid crystalline benzothiazolebased derivatives: A study of their optical and electrical properties. **Organic Electronics**. 11, 1, p. 1-9, 2010.
68. SINGH, P.; ANAND, A.; KUMAR, V. Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. **European Journal of Medicinal Chemistry**. 85, p. 758-777, 2014.
69. KARKI, R.; KANG, Y.; KIM, C. H.; *et al.* Hydroxychalcones as potential anti-angiogenic agent. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. 33, 9, p. 2925-2929, 2012.
70. NARENDER, T.; PAPI REDDY, K. A simple and highly efficient method for the synthesis of chalcones by using borontrifluoride-etherate. **Tetrahedron Letters**. 48, p. 3177-3180, 2007.
71. ZHOU, Z.; ZHUO, J.; YAN, S.; *et al.* Design and synthesis of 3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles as new tyrosinase inhibitors. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**. 21, p. 2156-2162, 2013.
72. CHAUDHARI, R. P.; DOSHI, A. V. Study of the relation between molecular structure and mesomorphic behavior with reference to a novel homologous series: α -3-[4'-*n*-alkoxy benzoyloxy] phenyl- β -3'-nitro benzoyl ethylenes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 570, p. 109-116, 2013.
73. SUWITO, H.; JUMINA; MUSTOFA; *et al.* Chalcones: Synthesis, structure diversity and pharmacological aspects. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**. 6, 5, p. 1076-1088, 2014.
74. CHAUHAN, H. N.; DOSHI, A. V. A novel homologous series of thermotropicmesogens of ethylene derivatives: α -4-[4'-*n*-alkoxy benzoyloxy] phenyl β -4'-methoxy benzoyl ethylenes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 570, p. 12-19, 2013.
75. CHAUDHARI, R. P.; DOSHI, A. A.; DOSHI, A. V. A study of liquid crystalline properties and their relation to the molecular structure of novel ethylene derivatives. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 582, p. 63-71, 2013.

76. CHAUHAN, H. N.; VYAS, N. N.; DOSHI, A. V. Mesogenic behavior of a novel homologous series: α -4-[4'-*n*-alkoxy benzoyloxy] benzoyl- β -4''-chloro phenyl ethylenes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 575, p. 96-103, 2013.
77. LIM, Y.-W. C.; HA, S. T.; YEAP, G. Y.; *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of new heterocycle liquid crystals with central ester-chalcone linkages. **Journal of Taibah University for Science**. *Article in press*. 2016.
78. KOZHEVNIKOV, V. N.; COWLING, S. J.; KARADAKOV, P. B.; *et al.* Mesomorphic 1,2,4-triazine-4-oxides in the synthesis of new heterocyclic liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**. 18, p. 1703-1710, 2008.
79. BENSTEAD, M.; ROSSER, G. A.; BEEBY, A.; *et al.* Addressing fluorescence and liquid crystal behaviour in multi-mesogenic BODIPY materials. **New Journal of Chemistry**. 35, p. 1410-1417, 2011.
80. TUZIMOTO, P.; SANTOS, D. M. P. O.; MOREIRA, T. S.; *et al.* Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core. **Liquid Crystals**. 41, 8, p. 1097-1108, 2014.
81. AHIPA, T. N.; KUMAR, V.; ADHIKARI, A. V. Synthesis, structural analysis and solvatochromic behaviour of 4,6-bis (4-butoxyphenyl)-2-methoxynicotinonitrile mesogen. **Liquid Crystals**. 40, 1, p. 31-38, 2013.
82. VISHNUMURTHY, K.A.; SUNITHA, M.S.; ADHIKARI, A. V. New optical limiting polymeric materials with different π -electron conjugation bridge structures: Synthesis and characterization. **European Polymer Journal**. 48, p. 1575-1585, 2012.
83. YOU, J.; LAI, S.-L.; LIU, W.; *et al.* Bipolar cyano-substituted pyridine derivatives for applications in organic light-emitting devices. **Journal of Materials Chemistry**. 22, p. 8922-8929, 2012.

84. AHIPA, T. N.; KUMAR, V.; ADHIKARI, A. V. New columnar liquid crystal materials based on luminescent 2-methoxy-3-cyanopyridines. **Structural Chemistry**. 25, 4, p. 1165-1174, 2014.
85. AHIPA, T. N.; KUMAR, V.; ADHIKARI, A. V. Trihydrazone functionalized cyanopyridinediscoids: synthesis, mesogenic and optical properties. **Tetrahedron Letters**. 55, p. 495-500, 2014.
86. AL-JABER, N. A.; BOUGASIM, A. S. A.; KARAH, M. M. S. Study of Michael addition on chalcones and or chalcone analogues. **Journal of Saudi Chemical Society**. 16, p. 45-53, 2012.
87. AGRAWAL, P. K. **Carbon 13-C NMR of Flavonoids**. Elsevier: Amsterdam, 1989.
88. RIADI, Y.; MAMOUNI, R.; ROUTIER, S.; *et al.* Ecofriendly synthesis of 3-cyanopyridine derivatives by multi-component reaction catalyzed by animal bone meal. **Environmental Chemistry Letters**. 12, p. 523-527, 2014.
89. MOVASSAGHI, M.; HILL, M. D. Synthesis of substituted pyridine derivatives via the ruthenium-catalyzed cycloisomerization of 3-azadienynes. **Journal of the American Chemical Society**. 128, p. 4592-4593, 2006.
90. TROST, B. M.; GUTIERREZ, A. C. Ruthenium-catalyzed cycloisomerization-6 π -cyclization: A novel route to pyridines. **Organic Letters**. 9, 8, p. 1473-1476, 2007.
91. HAJBI, Y.; SUZENET, F.; KHOULI, M.; *et al.* Polysubstituted 2,3-dihydrofuro[2,3-*b*]pyridines and 3,4-dihydro-2*H*-pyrano[2,3-*b*]pyridines via microwave-activated inverse electron demand Diels-Alder reactions. **Tetrahedron**. 63, p. 8286-8297, 2007.
92. FENG, H.; LI, Y.; VAN DER EYCKEN, E. V.; *et al.* Synthesis of polysubstituted pyridines under combined microwave and ultrasound irradiation: K₂CO₃-promoted tandem addition/cyclization/hydrogen shift process. **Tetrahedron Letters**. 53, p. 1160-1162, 2012.

93. AL ARAB, M. M. A facile synthesis of 6-alkoxy-2,4-diaryl-5-cyanopyridine. **Journal of Heretocyclic Chemistry**. 26, p. 1665-1673, 1989.
94. HERAVI, M. R. P.; SOUFI, A. Synthesis of new 4,6-diaryl-2-(aryltio)nicotinonitriles in Triton X-100 aqueous micellar media. **Chinese Chemical Letters**. 26, 2, p. 263-266, 2015.
95. CHENG, X.; BAI, X.; JING, S.; *et al.* Self-Assembly of imidazolium-based rodlike ionic liquid crystals: Transition from lamellar to micellar organization. **Chemistry - A European Journal**. 16, p. 4588-4601, 2010.
96. ROPPONEN, J.; NUMMELIN, S.; RISSANEN, K. Bisfunctionalized janus molecules. **Organic Letters**. 6, 15, p. 2495-2497, 2004.
97. KHAIRUDDEAN, M.; TWIEG, R. J. Liquid crystals derived from semifluorinated alkoxybenzoyl hydrazines. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 503, 1, p. 3-31, 2009.
98. MURTHY, H. N. S.; SADASHIVA, B. K. Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of unsymmetrical five-ring bent-core compounds. **Journal of Materials Chemistry**. 14, p. 2813-2821, 2004.
99. MATHARU, A. S.; JEEVA, S.; RAMANUJAM, P. S. Liquid crystals for holographic optical data storage. **Chemical Society Reviews**. 36, p. 1868-1880, 2007.
100. DICESARE, N.; LAKOWICZ, J. R. New color chemosensors for monosaccharides based on azo dyes. **Organic Letters**. 3, p. 3891-3893, 2001.
101. GHOSH, S.; BANTHIA, A. K.; MAIYA, B. G. New insight into the synthesis of a novel azo-based optically active polyamidoamine side chain dendritic polyester architectural photoswitch. **Organic Letters**. 4, p. 3603-3606, 2002.
102. BHUNIA, H. P.; BASAK, A.; CHAKI, T. K.; *et al.* Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid: a

- renewable resource V. Synthesis of copolyester. **European Polymer Journal** 36, p. 1157-1165, 2000.
103. NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple method for the esterification of carboxylic acids. **Angewandte Chemie International Edition**. 17, p. 522-524, 1978.
104. LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; *et al.* Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics. **Angewandte Chemie International Edition**. 46, p. 4832-4887, 2007.
105. LUO, J.; JENSEN, A. H.; BROOKS, N. R.; *et al.* 1,2,4-Triazolium perfluorobutanesulfonate as an archetypal pure protic organic ionic plastic crystal electrolyte for all-solid-state fuel cells". **Energy & Environmental Science**. 8, p. 1276-1291, 2015.
106. BLANTON, T. N.; CHEN, H. P.; MASTRANGELO, J.; *et al.* An X-ray diffraction study of triphenyl based discotic liquid crystals. **Advances in X-ray Analysis**. 44, p. 18-23, 2001.
107. TANG, J.; HUANG, R.; GAO, H.; *et al.* Columnar mesophases of luminescent polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles **RSC Advances**. 2, 7, p. 2842-2847, 2012.
108. WESTPHAL, E.; PREHM, M.; BECHTOLD, I. H.; *et al.* Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. **Journal of Materials Chemistry C**. 1, 48, p. 8011-8022, 2013.
109. KISHIKAWA, K.; FURUSAWA, S.; YAMAKI, T.; *et al.* Novel superstructure of nondiscoid mesogens: Uneven-parallel association of half-disk molecules, 3,4,5-trialkoxybenzoic anhydrides, to a columnar structure and its one-directionally geared interdigitation. **Journal of the American Chemical Society**. 124, p. 1597-1605, 2002.
110. KURIBAYASHI, M.; HORI, K. Crystal structures of 4-cyano-4-hexylbiphenyl (6CB) and 4-cyano-4-heptylbiphenyl (7CB) in

- relation to odd-even effects. **Liquid Crystals**. 26, p. 809-815, 1999.
111. REY, J.; GARCÍA, F. C.; GARCÍA, J. M. Synthesis and radical polymerisation of methacrylic monomers with crown ethers or their dipodal counter parts in the pendant structure. **Reactive and Functional Polymers**. 71, p. 948-957, 2011.
112. HE, Q.; HAN, Y.; WANG, Y.; *et al.* Size-regulable vesicles based on anion- π interactions. **Chemistry A European Journal**. 20, p. 7486-7491, 2014.
113. K. CHENG, K.; WANG, X.; ZHANG, S.; *et al.* Discovery of small-molecule inhibitors of the TLR1/TLR2 complex. **Angewandte Chemie - International Edition**. 51, p. 12246-12249, 2012.
114. KUMAR, C. R. S.; JHA, A.; SASTRY, S. S. Induced crystal G phase of liquid crystalline amide through inter molecular hydrogen bonding. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 356, p. 334-339, 2010.

7. ANEXOS

7.1. Artigo Relacionado à Tese Publicado

LIQUID CRYSTALS, 2016
<http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1216185>



Polycatenar liquid crystals based on bent-shaped chalcone and cyanopyridine molecules

Rafael L. Coelho, Eduard Westphal*, Daniela Z. Mezalira and Hugo Gallardo

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil

ABSTRACT

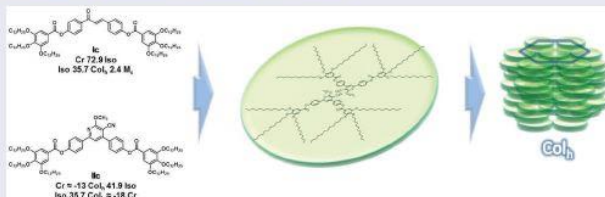
In this study, the synthesis, structural characterisation and mesomorphic and optical properties of seven new bent-shaped and polycatenar bent-shaped compounds derived from chalcone and cyanopyridine are reported. The mesomorphic behaviour was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarised optical microscopy (POM) and X-ray diffraction (XRD) and correlated with the molecular structure. Two bent-core hexacatenars molecules (Ic and IIc) presented liquid crystalline properties, showing a hexagonal columnar (Col_h) phases at room temperature, being each disc constituted by two mesogens. Optical studies were also performed for the final molecules, being conducted by ultraviolet-visible and fluorescence spectrometry. The cyanopyridine derivatives show moderate luminescence quantum yields, ranging between 18% and 27%, with emission maxima around 371 nm. It is also shown that while the chalcone central unit favours a calamitic liquid crystalline behaviour in molecules with lower number of aliphatic chains, a polycatenar structure with cyanopyridine as the central unit favours a Col_h arrangement, also providing luminescence properties to the molecule.

ARTICLE HISTORY

Received 2 June 2016
 Accepted 19 July 2016

KEYWORDS

Liquid crystals; bent-shaped; polycatenars; cyanopyridines; chalcones



1. Introduction

Organic materials with low molecular mass form the basis of a class of compounds which are currently of great interest, gaining increasing importance. These materials, most of them synthetic, provide the advantages of lightness and flexibility along with unconventional optical, electro-optical, magnetic and/or electrical physical properties. These characteristics allow these compounds to be employed in electronic and optoelectronic devices [1–5].

Among these materials, liquid crystals (LCs) have a prominent position, being one of the first organic materials to be widely applied in electronic and optoelectronic devices [6,7], resulting in a multi billionaire

industry. Besides the use in displays, the applicability of liquid crystalline materials as organic semiconductors for application in organic field effect transistors (OFETs) [8], organic light emitting diodes (OLEDs) [9] and organic photovoltaic cells (OPV) [10], has already been shown. Furthermore, the development of new, more robust and more efficient applications is strongly dependent on the synthesis of materials with molecular anisometry, which is a major factor in the design of new liquid crystalline materials. In this regard, it is essential to have a deep understanding of the relationship between the molecular structure, the structure of mesophases and other properties of the materials.

CONTACT Hugo Gallardo hugo.gallardo@ufsc.br Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

*Present address: Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brazil.

Supplemental data for this article can be accessed here.

© 2016 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Polycatenar LCs represent an intermediate structure, between calamitic and discotic mesogens, with interesting behaviour, being therefore intensively investigated in the past two decades [11,12]. Calamitic polycatenar LCs have polyaromatic cores with up to three or four rings linked to each other through the *para* positions of the aromatic ring, and at the extremities aromatic terminal units are substituted by more than two aliphatic chains. Due to its structural hybrid form, polycatenar LCs can exhibit a rich polymesomorphism with lamellar and columnar phases in the same analogue series or molecule, as a result of the incompatibility of the volume of the different molecular sections and microsegregation phenomena [12].

The use of different functional groups or different heterocycles may result in additional interesting properties to the molecules, like luminescence, for example, expanding the applicability range of the material. Heterocycles such as tris-triazolotriazine [13], 1,2,3-triazole [14], 1,3,4-oxadiazoles [15], 1,2,4-oxadiazoles [16,17], boron dipyrromethene [18] and 1,3,4-thiadiazole [19,20], have a great influence over the molecular shape, dipole moment and other molecular characteristics [21]. Cyanopyridines [22] are also an interesting alternative, as already demonstrated by their induction of luminescence [23,24], liquid crystalline behaviour [24–26] and as a bent-shaped design promoter [26–28]. Furthermore, the synthetic route to obtain a cyanopyridine core involves the preparation of chalcones which are widely known to have promising liquid crystalline activity when linked to 4-substituted phenyl esters with long aliphatic chains in symmetrical [29] or asymmetric [30–32] structures, usually featuring calamitic phases.

Therefore, in this paper, we describe the synthesis, characterisation and study of the liquid crystalline and photophysical properties of two new series of bent-shaped and polycatenar bent-shaped liquid crystalline molecules. These compounds were based on chalcone **Ia–c** and cyanopyridine **IIa–d** with a different number and position of long alkoxy chains (Figure 1). The observed properties were correlated to the structure of the respective molecule and the advantages of the cyanopyridine over the chalcone core through the phase stability and luminescence of the final compounds was demonstrated.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

The target compounds were obtained through a convergent synthetic route (Scheme 1), starting by the

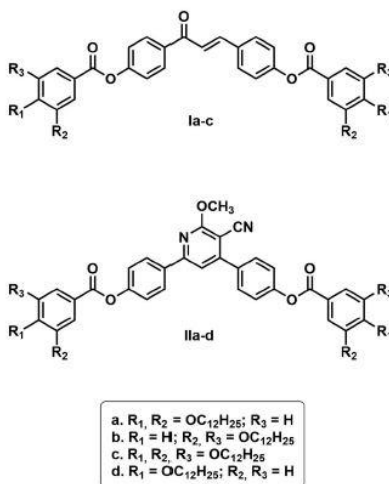
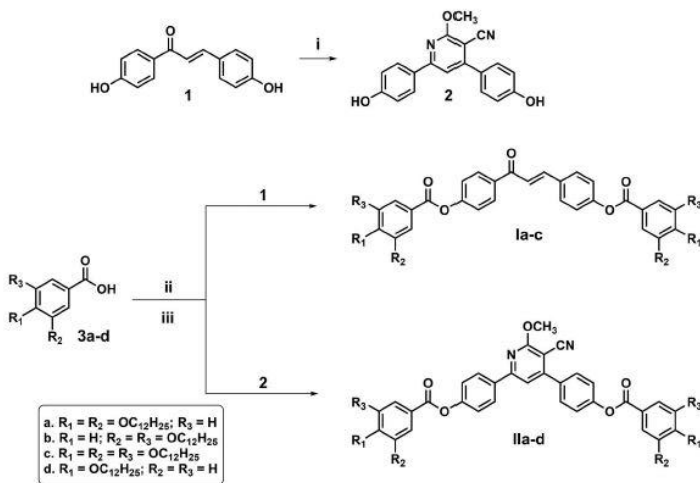


Figure 1. Series of compounds **Ia–c** and **IIa–d**.

synthesis of the central bent core and the carboxylic acid, followed by their connection by an esterification reaction.

First, the benzoic acids **3a–d**, substituted with long alkoxy chains in different number and positions were prepared according to the methodologies described in the literature [33]. The synthetic route is based on an initial protection of the carboxylic acid functional group by a Fischer esterification, followed by alkylation of the hydroxyl via Williamson etherification using 1-bromododecane, K_2CO_3 and butanone. In the case of the reagents containing more than one hydroxyl group, TBAB (tetrabutylammonium bromide) was employed to ensure complete alkylation. At the end, deprotection of the carboxylic acid by alkaline hydrolysis followed by acidification resulted in the substituted carboxylic acids **3a–d**.

In parallel, the central bent cores based on (*E*)-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one **1** and 3-cyano-4,6-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methoxy pyridine **2** were prepared. The chalcone **1** was prepared by a modified literature procedure, through a Claisen–Schmidt condensation between 4-hydroxyacetophenone and 4-hydroxybenzaldehyde with boron trifluoride diethyl etherate in dioxane [27]. For more information about this experimental procedure and the structural characterisation of **1**, see Online Supplemental Data.



Scheme 1. Synthetic route for intermediates and final compounds Ia-c and IIa-d reagents: (i.) malononitrile, NaOMe and methanol; (ii.) SOCl_2 and DMF (catalytic); (iii.) TEA, DMAP and CH_2Cl_2 .

Cyclisation of the chalcone **1** using sodium methoxide and malononitrile in methanol [24] afforded the cyanopyridine centre **2**.

As described in Scheme 1, the final step consisted in the conversion of the carboxylic acids **3a-d** into their respective benzoyl chlorides with SOCl_2 followed by an esterification reaction with the dihydroxy benzoates **1** or **2**. After the necessary purifications, two new series of compounds derived from 4,4'-di(benzoyloxy)chalcone **Ia-c** and 3-cyano-4,6-bis(4-benzoyloxyphenyl)-2-methoxypyridine **IIa-d** (Figure 1) were obtained with yields of between 27% and 95%.

The structure and purity of the synthesised compounds were fully characterised by melting point (m. p.), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra and high resolution mass spectra (HRMS). The experimental procedures and characterisation data are described in the experimental section.

2.2. Thermal and mesomorphic studies

The phase transition temperatures, liquid crystalline behaviour and mesophase textures of the two series of final compounds were initially investigated by polarised optical microscopy (POM) equipped with a

hot stage. By differential scanning calorimetry (DSC) measurements, under nitrogen atmosphere and with heating/cooling cycles employing rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$, the transitions temperatures were ratified and the respective involved energies determined. Thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen atmosphere, being considered the temperature in which 1% of mass was lost by the material. The data obtained in these measurements are summarised in Table 1.

As described in Table 1, compounds synthesised in this work with two (**IIa**) and four (**Ia,b** and **IIa,b**) alkoxy chains do not show any liquid crystalline behaviour. On the other hand, when a total of six long alkoxy chains are present and a polycatenar bent-shaped structure is formed, a liquid crystalline behaviour is observed, as noticed for **Ic** of the chalcones series and **Iic** of the cyanopyridines series.

When analysing by POM, a monotropic liquid crystalline behaviour was observed for compound **Ic**, melting directly to the isotropic liquid at around 73°C , on heating. On cooling, fan-shaped focal conic texture were observed around 37°C (Figure 2(a)). Interestingly, no indication of crystallisation at room temperature was noticed, even after 1 week. The texture allied to the high viscosity of the material are

Table 1. Transition temperatures (°C), enthalpy (kJ mol⁻¹) and decomposition temperatures (°C) of compounds la-c and la-d.

Compounds	Transitions ^a - T [ΔH]	T _{dec} ^b
la	Cr 107.0 [93.0] Iso Iso 92.6 [77.7] Cr ₁ 10.1 [5.5] Cr ₂	317
lb	Cr -24.4 [11.4] Iso Iso -29.3 [10.3] Cr	295
lc	(M _x 14.4 [24.2] Col _h 25.0 [29.6] Cr ₁ 41.1 [8.8]) Cr ₂ 72.9 [112.2] Iso Iso (35.7 [3.7] Col _h 2.4 [21.6] M _x)	316
ld ^c	Cr 74.5 Sm 91.9 N 102.4 Iso	-
lla	Cr ≈ 29 [5.1] Cr ₂ 54.7 [29.4] Iso Iso ≈ 28 [18.6] Cr	288
llb	*	261
llc	Cr ≈ -13 [14.8] Col _h 41.6 [2.7] Iso Iso 35.5 [2.5] Col _h ≈ -18 [11.9] Cr	266
lld	Cr 68.3 [12.4] Iso Iso 60.0 [11.9] Cr	291

Cr = crystal; M_x = unknown phase; Col_h = hexagonal columnar phase; Iso = isotropic liquid.

* Liquid at room temperature. No phase transition was observed when cooling to -80°C.

^a Transition temperatures determined by DSC during second heating/cooling cycle, at a scan rate of 10°C min⁻¹. Transitions in parentheses indicate monotropic (metastable) phases.

^b Determined by TGA, thermogravimetric measurements considering the temperature corresponding to 1% of mass loss, under nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10°C min⁻¹.

^c Phase transition temperatures provided in the literature [29].

indicative of a hexagonal columnar (Col_h) organisation [34,35].

The thermal behaviour of compound **1c** observed by POM was confirmed by DSC measurements, as shown in Figure 3. During the first heating/cooling cycle (Figure 3, 1st Run) only one endothermic signal at 72.9°C (111.7 kJ mol⁻¹) was observed, which relates to the Cr-Iso transition. On cooling from the isotropic liquid, an exothermic signal corresponding to the Iso-Col_h transition at 35.7°C (42 kJ mol⁻¹) was observed. This large thermal hysteresis is commonly observed in monotropic (metastable) phases and may vary depending on the cooling rate employed and the conditions of the measurements (DSC, POM and XRD). Continuing with the cooling, a second exothermic transition (Col_h-M_x) is observed at 2.4°C (21.4 kJ mol⁻¹). Due the impossibility of POM and XRD measurements at the M_x temperature range, no reliable phase identification can be made, being therefore described as an unknown M_x phase. No other exothermic transition was observed when the sample was further cooled until -40°C. Interestingly, the energies involved in the exothermic peaks (4.2 and 21.4 kJ mol⁻¹) are significantly lower than the energy involved in melting transition (111.7 kJ mol⁻¹), suggesting that the material is not in its thermodynamically more stable form. On the heating process from the M_x phase (Figure 3, 2nd Run), a complex thermal behaviour was noticed. First, an endothermic transition was observed at 14.4°C, which is followed by two exothermic signals, a crystallisation around 25°C and another transition

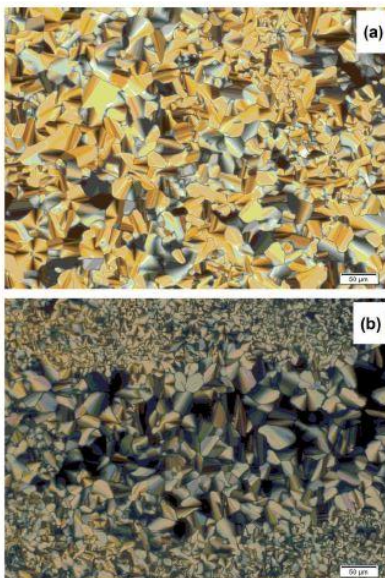


Figure 2. (Colour online) POM micrographs taken upon cooling from the isotropic phase (20× magnification): (a) **1c** Col_h at 36.5°C (b) **1c** Col_h at 39.2°C, showing pseudo and fan-shaped focal conic textures.

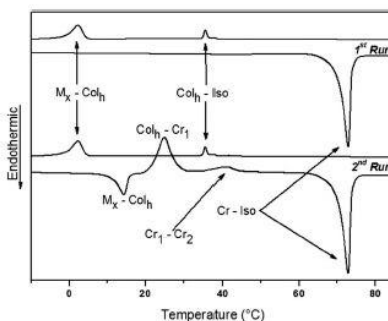


Figure 3. DSC of compound **1c** during first heating/cooling and on second heating/cooling, at 10°C min⁻¹.

around 41°C. At 73°C, the melting of the material is again observed, with an energy similar to the one measured in the first heating scan. Further heating/cooling

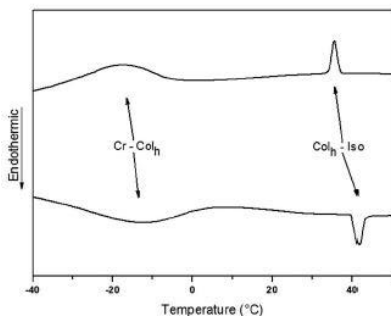


Figure 4. DSC of compound **IIc** at $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ – the second heating and cooling cycles are shown.

scans show the same pattern of the second run (Figure 3), demonstrating the reproducibility of the material behaviour.

In contrast to compound **Ic**, compound **IIc** showed an enantiotropic behaviour. Due to its waxy appearance and through observation by POM, it was verified that the material was in the liquid crystalline state at room temperature, with a transition to an isotropic liquid at around 40°C . On cooling, there was slow growth of fan-shaped focal conic texture (Figure 2(b)), again indicating the formation of a Col_h organisation.

The DSC analysis of compound **IIc** (Figure 4) confirmed the room temperature liquid crystalline behaviour, with the material melting ($\text{Cr}-\text{Col}_h$ transition) at around -13°C (14.8 kJ mol^{-1}) and remaining in this phase until the Col_h -Iso transition at 41.6°C (2.7 kJ mol^{-1}). On cooling, the Iso- Col_h transition was observed at 35.5°C (2.5 kJ mol^{-1}) and the Col_h -Cr transition around -18°C (11.9 kJ mol^{-1}).

The compound (*E*)-(1,3-diphenylprop-2-en-1-one) bis(4,1-phenylene) bis(4-bis(dodecyloxy)benzoate), described as **Id** in Figure 1, was not prepared in this study since it has been previously described by Kotadiya et al. [29]. The authors report a homologous series of thermotropic LCs based on chalcones, that presents predominantly nematogenic behaviour and, when longer alkyl chains are present, also smectogenic.

For both series of molecules prepared in this work, the greater the number of alkoxy chains the lower the temperature at which the transition to the isotropic liquid occurs (melting points for compounds **Ia,b** and **IIa,b,d** and clearing point for compounds **Ic** and **IIc**). The additional chains hinder the molecular packing/proximity necessary for the crystal or mesophase

maintenance, resulting in lower thermal energy necessary to the isotropisation of the material. An exception to this behaviour was observed when the dodecyloxy chains are at positions 3 and 5 (compounds **Ib** and **IIb**). In these cases, the lowest temperatures for the transition to the liquid state were observed, with the materials being in the liquid form already at room temperature. It seems that the empty space between the alkoxy chains in the positions 3 and 5 (from the aromatic ring) increases the free volume, hindering the packing necessary for both mesophase formation and crystallisation, resulting in the liquid state at room temperature. In addition, it is interesting to note that the compounds derived from the cyanopyridine core **IIa-d** have lower transition temperatures when compared with derivatives from the chalcone core **Ia-d**, although the compounds of series **II** have an extra aromatic ring in their structure when compared with the compounds of series **I**. This may be the result of the greater rigid core curvature promoted by the pyridine ring allied to the reduction of co-planarity between the pyridine heterocycle and the benzene aromatic rings [24] due to steric effects. These factors hinder effective packing, lowering the temperature necessary to bring the material to the isotropic state. The more linear structure of the chalcone central group, allied to the absence of lateral substituents, may also explain the reason why a liquid crystalline behaviour is observed for compound **Id** but not for **IIId**.

The products of both series showed good thermal stability, as determined by the TGA considering the temperature at which 1% mass loss of the material occurred. It was also noted that for the products derived from the cyanopyridine core, the decomposition temperatures were slightly lower than the values for the corresponding chalcone derivatives. Within each series of compounds, those containing alkoxy chains at positions 3 and 5 (**Ib** and **IIb**) showed slightly lower decomposition temperatures when compared with the other compounds in the same series.

2.3. X-ray diffraction

In order to obtain more information on the molecular organisation in the liquid crystalline state and to unequivocally confirm the observations made by POM, powder XRD measurements were taken at various temperatures for both liquid crystalline compounds synthesised in this work (**Ic** and **IIc**).

The diffractograms presented in Figure 5(a,b) and summarised in Table 2 show typical patterns characteristic of hexagonal packing, ratifying the Col_h organisation for both compounds (**Ic** and **IIc**). On cooling

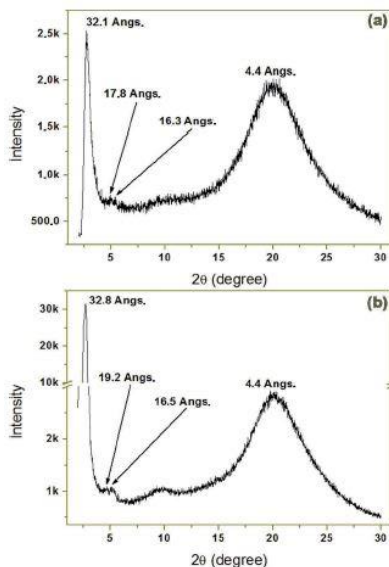


Figure 5. Diffractograms of liquid crystalline compounds (a) of Ic at $\approx 40^\circ\text{C}$ and (b) of IIc at 25°C .

Table 2. X-ray diffraction data for compounds Ic and IIc in the Col_h phases.

Compounds	Miller index	d_{obsid}^a	a^{ab}	d_{calc}^{ac}	L^{ad}	Z^e
Ic at $\approx 40^\circ\text{C}$	10	32.1	36.8	31.8	54.8	2.00
	11	17.8		18.4		
	20	16.3		15.9		
IIc at 25°C	10	32.8	38.1	31.8	54.6	2.04
	11	19.2		18.4		
	20	16.5		15.9		

^a Units = Angstroms (\AA) or (\AA^3) to volume values.

^b a was calculated using the following equation: $a = 2/3\sqrt{3}(d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + 2d_{20})$.

^c d_{calc} values were obtained from $1/d_{\text{calc}}^2 = 4/3[(h^2 + k^2 + hk)/a^2]$.

^d L corresponds to the molecular length assuming the most stretched conformation.

^e Z is the number of molecules per disc.

from the isotropic liquid, in the liquid crystalline state, the diffractograms of **Ic** and **IIc** show a strong diffraction peak at small angles region, which is assigned as the d_{10} reflection. Still in the small angle region, a series of lower intensity peaks with a d-spacing ratio of $\sqrt{3}$ (d_{11}) and $\sqrt{4}$ (d_{20}) could also be observed, as typical for Col_h phases. The broad reflection centred at 4.4 \AA was assigned to the mean distance between the disordered aliphatic chains and the aromatic cores [33,36,37]. The

reflection around 3.5 \AA (d_{01}) normally present in organised columnar phases was not observed, indicating the absence of periodicity between the discs of a column, which is the result of disordered columnar packing [35,38]. For compound **Ic**, the presence of several diffraction peaks, including in the wide angles region, indicate the crystallisation of the material at room temperature, as opposed to what was observed by DSC and POM. The difference between the temperatures observed for the Col_h -Cr transition in compound **Ic** is due to the different conditions under which the POM, DSC and XRD analyses were performed, this being common for monotropic phases due their instability.

Through the data obtained from the diffractograms for compounds **Ic** and **IIc** it was possible to calculate the lattice parameter values (a) for the Col_h phases and, thereafter, the calculated values for the reflections (see Table 2). A good correlation between the experimental (d_{obs}) and calculated (d_{calc}) data can be observed. Besides, by using equation (1) [39–41], the number of mesogens present on each disc slice (Z) could also be estimated, where: Mm = molar mass; N = Avogadro's number; a = lattice parameter; h = distance between mesogens; ρ = density of the materials, assumed to be 1 g cm^{-3} . Due to the absence of the diffraction peak related to the periodicity in the discs packing (d_{01}), a value of 4.4 was adopted as the height of each disc slide [42], which is referent to the lateral mean distance of the aliphatic chains and mesogens, as discussed above.

$$Z = \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a^2 h N \rho}{Mm} \quad (1)$$

The results indicate that the discs in the Col_h phase for both compounds (**Ic** and **IIc**) are constituted by two mesogens. It is interesting that despite the change in the curvature from chalcone to cyanopyridine, there was no significant change in the cell parameter or the organisation of the mesogens.

Since each disc slice is constituted by two mesogens, every molecule must adopt a half-disc shape, as schematically illustrated in Figure 6. It is important to note that liquid crystals are a dynamic system, and although the molecules were represented in such conformation, different conformations are likely to be present without changing significantly the disc size and shape. The molecular length (L) of the mesogens in their half-disc shape in the most stretched conformation was estimated by minimising the energy using the MM2 method employing the ChemBio3D Ultra software (version 13.0), being the values described in Table 2.

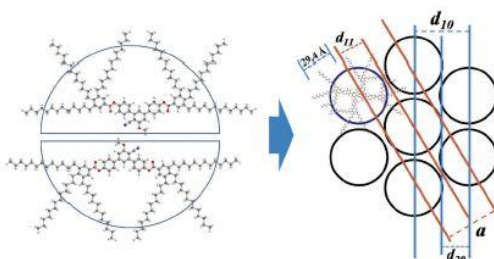


Figure 6. (Colour online) Schematic representation of two lc molecules packing together into one disc and the discs organising themselves in a hexagonal lattice. The d spacing of the XRD reflections and the lattice parameter are also illustrated.

As can be observed from the values reported in Table 2, there is a significant difference between the values for the cell parameter a (37–38 Å) and the size of the molecules in their most extended conformation ($L \approx 54.7$ Å). Supposing that the disc diameter is not significantly greater than the molecular length, then the ratio of the cell parameter and the disc diameter (a/L) is approximately 0.7. This value, that is, the significant difference among the cell parameter (disc size) and the molecular length, suggests a strong interdigitation of aliphatic chains between the discs of adjacent columns, or even that the aliphatic chains are not found in their most extended conformation, filling in the empty spaces within and between the discs [41]. We can also cite dipole–dipole interactions [43] and microsegregation [44] for chalcone **Ic**, and also CN–CN interactions for cyanopyridine **Ic**, as being responsible for bringing the two molecular units together, resulting in the formation of a disc [45].

2.4. Optical properties

The photophysical properties of the compounds synthesised in this work were investigated in chloroform solution and the data are shown in Table 3. Compounds **Ia–c** showed absorptions maxima at 273 and 314 nm (Figure 7(a)) with molar absorptivity (ϵ) in the range of 2.80×10^4 – 3.95×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹, attributed to the π – π^* transitions. No significant luminescence could be detected for the compounds **Ia–c**.

According to Table 3 and Figure 7(b), compounds derived from cyanopyridines **IIa–d**, present two major absorption bands in the UV-vis spectra. The first of these is situated between 268 and 280 nm, has a ϵ value in the range of 3.53×10^4 and 4.93×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ and is assigned to π – π^* transitions. The second band is located between 328 and 330 nm and has a slightly lower ϵ value

Table 3. Summary of photophysical properties: wavelength of maximum absorption (nm), wavelength of maximum emission (nm), Stokes shifts (nm) and quantum yields of fluorescence.

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ a (ϵ) ^b	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ a, c	Stokes shift ^d	Φ_f /%
Ia	273 (2.80)/313 (3.95)	–	–	–
Ib	313 (3.87)	–	–	–
Ic	314 (3.94)	–	–	–
IIa	273 (3.53)/328 (2.72)	372	44	25
IIb	268 (3.62)/328 (3.02)	371	43	18
IIc	280 (3.63)/328 (2.84)	371	43	26
IId	275 (4.93)/330 (2.57)	372	42	27

^a Measured in CHCl₃ (1.0×10^{-5} mol L⁻¹).

^b Molar absorptivity (1.0×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹).

^c Excited at absorption maxima of the lower energy band.

^d Calculated as described in the literature [46].

(between 2.57×10^4 and 3.02×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹), being attributed to the π – π^* transitions of the 3-cyano-4,6-bis(4-phenyl)-2-methoxypyridine [22] bent core.

In contrast to the chalcone derivatives synthesised in this work, compounds **IIa–d** exhibited luminescence in the blue region of the visible spectrum, with emission maxima at around 371 nm. This resulted in Stokes shifts of 42–44 nm, which were calculated considering the difference between the wavelength of maximum absorption of the lower energy band and the maximum of the emission band of the respective molecule [46]. In addition, the quantum yields of fluorescence for **IIa–d** compounds had moderate values between 18% and 27%.

The study on the photophysical properties in solution revealed that the number of alkoxy chains, as well as their position, has little influence on the luminescence of compounds **IIa–d**. It was observed, however, that the change in the bent core from chalcone to cyanopyridine is determinant for the appearance of fluorescence in compounds **IIa–d**. Therefore, the cyanopyridine group is promising as luminescence inducer when included between π -conjugated units [22–24].

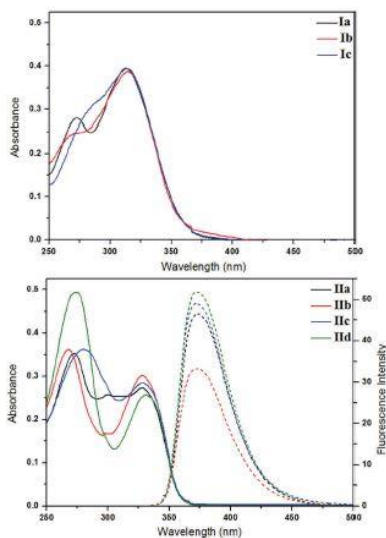


Figure 7. (Colour online) Spectra of final compounds in chloroform solution (1×10^{-5} M): (a) absorptions of Ia–c and (b) absorptions (full lines) and fluorescence emissions (short dashed lines) of IIa–d.

3. Conclusion

Two new series of bent-shaped compounds derived from chalcones and cyanopyridine were planned and prepared. From the synthesised compounds, just **Ic** and **Iic** present liquid crystalline behaviour, showing an hexagonal columnar arrangement at room temperature. However, **Ic** shows unstable monotropic liquid crystalline behaviour. The results of this study suggest that the number and arrangement of the alkoxy chains in the bent structures is decisive for the appearance of Col_h phase, being favoured in a polycatenar (hexacatenar) structure. Results also suggest that, while the more linear structure derived from the chalcone unit is better for molecules containing a low number of aliphatic chains, the cyanopyridine bent core stabilises the liquid crystalline behaviour in hexacatenar systems.

The optical properties show that the inclusion of the cyanopyridine core between π -conjugated structures induces the fluorescence, as observed for the **IIa–d** compounds. Furthermore, although the position and amount of alkyl chains in the side groups may be determinant for liquid crystalline behaviour, they

have little influence on the luminescence of these compounds.

Finally, the good thermal stability associated with the fluorescence induced by cyanopyridine core, in a curved design, has been shown to be effective both in relation to lamellar and columnar liquid crystalline behaviour. The polycatenar structure of compounds **Ic** and **Iic** are promising in the search of new and more efficient luminescent liquid crystalline structures.

4. Experimental

4.1. Materials and methods

The chemicals used in this study were methyl 4-hydroxybenzoate (99%, Acros), 3,4-dihydroxybenzoic acid ($\geq 97\%$ Sigma-Aldrich), 3,5-dihydroxybenzoic acid (97% Sigma-Aldrich), 3,4,5-trihydroxybenzoic acid (97% Sigma-Aldrich), 1-bromododecane (97%, Sigma-Aldrich), 4-hydroxyacetophenone ($\geq 98\%$, Fluka), 4-hydroxybenzaldehyde (98%, Sigma-Aldrich), boron trifluoride diethyl etherate (46–51%, Sigma-Aldrich), malononitrile ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) and sodium methoxide (95% Sigma-Aldrich). All other inorganic and organic reagents and solvents were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich, Merck, Acros, Vetec and Synth) and used as received. Dichloromethane was dried by distillation over anhydrous calcium chloride and stored on molecular sieves (4 Å). Purifications were carried out by recrystallisation using commercial grade solvents and by column chromatography on silica gel 60 Å, 230–400 mesh (Sigma-Aldrich).

4.2. Instrumentation

FT-IR spectra were recorded on a Bruker spectrometer (model ALPHA) in KBr discs. ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus spectrometer operating at 400 MHz (^1H) and 100.6 MHz (^{13}C) or, when indicated, with a Bruker AC-200F spectrometer operating at 200 MHz (^1H) and 50.4 MHz (^{13}C). The following abbreviations were used to designate multiplicities: *s* = singlet, *d* = doublet, *t* = triplet, *m* = multiplet, *br* = broad. Chemical shifts were expressed in ppm and through the coupling constant (*J*) in Hz. High resolution mass spectra were recorded on a MicrOTOF QII Bruker, using an atmospheric pressure photoionisation (APPI) source, and the samples being injected using a Hamilton 500 μL syringe (model 1750 RN SYR). Melting points and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo

FP-82 hot stage and an Olympus DP73 digital camera. Thermal transitions were determined by DSC measurements carried out on a Q2000 module (TA Instruments) using a heating/cooling rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and a nitrogen flow of 50 mL min^{-1} . Thermal stability was investigated by TGA using a Shimadzu TGA-50 module, at a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and with a nitrogen flow of 20 mL min^{-1} . The measurements were performed in Pt crucibles and the temperature was varied from 30°C to 900°C . XRD experiments were performed with an X'Pert PRO (PANalytical) diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ beam ($\lambda = 1.5405\text{ \AA}$) and using the X'Celerator detector to collect the diffracted radiation. Films were prepared by depositing an amount of powder on a glass plate, where the temperature was controlled with a TCU2000 – Temperature Control Unit (Anton Paar), which allows the temperature to be controlled during the measurements. The films were heated until the isotropic phase was reached and the diffraction patterns were collected during cooling to room temperature. UV-visible and fluorescence spectra were obtained on Spectro Vision DB and Hitachi F7000 spectrophotometers, respectively, from chloroform solutions placed in quartz cuvettes.

4.3. Synthesis

The benzoic acids intermediates **3a–d**, required for the synthesis of the final esters of series **I** and **II** were prepared according to literature procedures [33]. Since the synthesis of these benzoic acids is widely known, it will not be described in this paper. The synthesis of chalcone **1** is based in a literature procedure [27], with some minor modifications. The methodology as well as its characterisation data can be found in the supporting information.

4.3.1. 3-Cyano-4,6-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methoxypropidine **2**

Under constant stirring, solid sodium methoxide (248 mmol) was slowly added to a suspension constituted by chalcone **1** (12.4 mmol) and malononitrile (12.4 mmol) in methanol (40 mL). After complete addition, the mixture is stirred at room temperature for further 12 h. After this period, the formed precipitate was collected by filtration, washed with methanol and purified by column chromatography in CH_2Cl_2 and EtOAc 95:5 (v/v) to give an off white solid. Yield: 32%. M.p.: $291.2\text{--}291.8^{\circ}\text{C}$. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$: 3563, 3383, 2221, 1613, 1582, 1541, 1515, 1446, 1366, 1282, 1268, 1242, 1170, 1136, 1003, 824, 601. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 + drops of $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm: 9.33

(br, 2 H, Ar–OH), 7.79 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 7.33 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 7.16 (s, 1 H, Py–H), 6.79 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 6.76 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 3.95 (s, 3 H, O– CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz): δ ppm = 159.33, 158.66, 158.64, 157.16, 129.28, 128.35, 127.91, 126.75, 115.46, 115.40, 111.43, 53.80.

4.3.2. General method for synthesis of chalcones **I** and cyanopyridines **II**

4.3.2.1. (E)-(1,3-diphenylprop-2-en-1-one)bis(4,1-phenylene)bis(3,4-bis(dodecyloxy)benzoate) **1a**. In this method 1 eq. (0.6 mmol) of **1** (to chalcones **I**) or **2** (to cyanopyridines **II**), 2.5 eq. (1.6 mmol) of freshly prepared acid chlorides derived from acids **3a–d** and 10 mL of dry CH_2Cl_2 for the solubilisation of the reagents were placed in a bottle flask. Triethylamine was then added drop-to-drop and the solution was stirred under reflux for 24 h. At room temperature, the organic phase was then washed with water, 5% HCl and again with water. The organic phase was then dried, the solvent removed and the crude product purified by column chromatography with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 95:5 (v/v). Yield: 95%. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$: 3077, 2920, 2849, 1729, 1662, 1599, 1517, 1289, 1276, 1207, 1162, 1013, 964, 793. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.14 (d, 2 H, $J = 8.8\text{ Hz}$, Ar–H), 7.88 (m, (1 H = C–H) and (2 H Ar–H)), 7.75 (d, 2 H, $J = 8.8\text{ Hz}$, Ar–H), 7.68 (br, 2 H Ar–H), 7.56 (d, 1 H, $J = 15.6\text{ Hz}$, = C–H), 7.39 (d, 2 H, $J = 8.8\text{ Hz}$, Ar–H), 7.31 (d, 2 H, $J = 8.8\text{ Hz}$, Ar–H), 6.74 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 4.10 (t, 8 H, O– CH_2 –), 1.88 (m, 8 H, O– CH_2 – CH_2 –), 1.27 (br, 72 H, – CH_2 –), 0.89 (m, 12 H, – CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 189.11, 164.70, 164.51, 154.70, 154.03, 153.96, 152.84, 148.66, 148.64, 135.54, 132.37, 130.10, 129.63, 124.51, 124.45, 122.46, 122.08, 121.74, 121.08, 120.95, 114.49, 111.84, 104.96, 69.31, 69.03, 31.91, 29.68, 29.64, 29.60, 29.59, 29.38, 29.66, 29.35, 29.13, 29.00, 25.98, 25.94, 22.67, 14.11. APPI HRMS: calculated for $[\text{C}_{77}\text{H}_{116}\text{O}_9 + \text{H}]^+$ 1185.8692, found 1185.8697.

4.3.2.2. (E)-(1,3-diphenylprop-2-en-1-one)bis(4,1-phenylene) bis(3,5-bis(dodecyloxy)benzoate) **1b**. Yield: 32%. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$: 2924, 2853, 1741, 1666, 1599, 1505, 1448, 1350, 1325, 1299, 1203, 1164, 1056, 1013, 754. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.16 (d, 2 H, $J = 8.8\text{ Hz}$, Ar–H), 7.90 (d, 1 H, $J = 15.6\text{ Hz}$, = C–H), 7.76 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 7.57 (d, 1 H, $J = 15.6\text{ Hz}$, = C–H), 7.40 (d, 2 H, $J = 8.6\text{ Hz}$, Ar–H), 7.34 (m, 6 H, Ar–H), 6.74 (m, 2 H, Ar–H), 4.02 (t, 8 H, $J = 6.4\text{ Hz}$, O– CH_2 –), 1.81 (m, 8 H, O– CH_2 – CH_2 –), 1.28 (br, 72 H, – CH_2 –), 0.89 (t, 12 H, – CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ

ppm = 189.09, 164.75, 164.57, 160.32, 160.30, 152.67, 143.96, 135.72, 132.54, 130.75, 130.62, 130.16, 129.68, 122.37, 122.01, 121.84, 108.22, 108.19, 68.41, 31.91, 29.66, 29.63, 29.59, 29.57, 29.36, 29.35, 29.16, 26.01, 22.69, 14.12. APPI HRMS: calculated for $[C_{27}H_{16}O_9 + H]^+$ 1185.8692, found 1185.8693.

4.3.2.3. (E)-(1,3-diphenylprop-2-en-1-one)bis(4,1-phenylene) bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate) Ic. Yield: 27%. IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3069, 2918, 2851, 1735, 1660, 1597, 1503, 1468, 1431, 1337, 1189, 1162, 1123, 1027, 983, 942, 858, 752. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.15 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.89 (*d*, 1 H, *J* = 15.6 Hz, = C-H), 7.75 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.56 (*d*, 1 H, *J* = 15.6 Hz, = C-H), 7.43 (*s*, 2 H, Ar-H), 7.42 (*s*, 2 H, Ar-H), 7.38 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.30 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 4.08 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1.85 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1.27 (*br*, 108 H, -CH₂-), 0.89 (*m*, 18 H, -CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 189.09, 164.71, 164.53, 154.61, 152.98, 152.76, 143.20, 143.12, 135.66, 132.49, 130.14, 129.66, 123.44, 123.31, 122.47, 122.10, 108.55, 108.52, 73.59, 69.24, 31.93, 31.91, 30.32, 29.74, 29.73, 29.71, 29.69, 29.65, 29.62, 29.55, 29.38, 29.36, 29.26, 26.07, 22.68, 14.11. APPI HRMS: calculated for $[C_{101}H_{164}O_{11} + H]^+$ 1554.2346, found 1554.2343.

4.3.2.4. (3-cyano-2-methoxyppyridine-4,6-diyl)bis(4,1-phenylene) bis(3,4-bis(dodecyloxy)benzoate) IIa. Yield: 37%. IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3079, 2922, 2849, 2225, 1735, 1666, 1592, 1552, 1519, 1466, 1427, 1307, 1276, 1201, 1166, 1140, 1011, 964, 874, 752. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.20 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.86 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.76 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.69 (*br*, 2 H, Ar-H), 7.52 (*s*, 1 H, Py-H), 7.42 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.38 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 6.96 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 4.23 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4.09 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1.87 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1.27 (*br*, 72 H, -CH₂-), 0.89 (*m*, 12 H, -CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 165.10, 157.28, 155.85, 154.15, 153.13, 148.84, 134.75, 133.63, 129.66, 128.57, 124.54, 122.50, 122.33, 121.29, 115.37, 114.95, 114.92, 113.36, 112.18, 104.20, 93.10, 69.49, 69.17, 54.63, 31.91, 29.68, 29.65, 29.59, 29.40, 29.37, 29.34, 29.22, 29.09, 26.02, 25.97, 22.66, 14.06. APPI HRMS: calculated for $[C_{81}H_{118}N_2O_9 + H]^+$ 1263.8910, found 1263.8908.

4.3.2.5. (3-cyano-2-methoxyppyridine-4,6-diyl)bis(4,1-phenylene) bis(3,5-bis(dodecyloxy)benzoate) IIb. Yield: 54%. IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3077, 2920, 2851, 2229, 1733, 1727, 1605, 1678, 1552, 1511, 1466, 1368, 1256, 1211, 1164, 1058, 1007, 842, 760. ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.21 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.77 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.52 (*s*, 1 H, Py-H), 7.42 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.38 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.35 (*s*, 2 H, Ar-H), 7.34 (*s*, 2 H, Ar-H), 6.74 (*s*, 2 H, Ar-H), 4.23 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4.02 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1.81 (*m*, 8 H, O-CH₂-), 1.28 (*br*, 72 H, -CH₂-), 0.89 (*t*, 12 H, -CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 165.05, 164.79, 164.74, 160.30, 157.18, 155.73, 152.84, 152.35, 134.85, 133.75, 130.77, 130.73, 129.72, 128.61, 122.42, 122.23, 108.20, 98.03, 68.40, 54.68, 31.90, 29.65, 29.62, 29.58, 29.56, 29.36, 29.34, 29.16, 26.00, 22.67, 14.11. APPI HRMS: calculated for $[C_{81}H_{118}N_2O_9 + H]^+$ 1263.8910, found 1263.8901.

4.3.2.6. (3-cyano-2-methoxyppyridine-4,6-diyl)bis(4,1-phenylene) bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate) IIc. Yield: 71%. IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3071, 2922, 2853, 2221, 1733, 1588, 1548, 1507, 1466, 1431, 1335, 1193, 1166, 1117, 1011, 860, 752. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.22 (*d*, 2 H, *J* = 8.8 Hz, Ar-H), 7.78 (*d*, 2 H, *J* = 8.8 Hz, Ar-H), 7.53 (*s*, 1 H, Py-H), 7.44 (*s*, 4 H, Ar-H), 7.38 (*m*, 4 H, Ar-H), 4.24 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4.08 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1.82 (*m*, 12 H, O-CH₂-), 1.28 (*br*, 108 H, -CH₂-), 0.89 (*t*, 18 H, -CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 165.08, 164.76, 164.70, 157.22, 155.80, 153.01, 152.48, 143.28, 134.83, 133.73, 129.70, 128.59, 128.55, 123.52, 123.47, 122.50, 122.33, 115.39, 108.67, 73.60, 69.32, 54.66, 31.91, 30.34, 29.71, 29.68, 29.62, 29.55, 29.38, 29.35, 29.30, 26.08, 26.05, 22.67, 14.08. APPI HRMS: calculated for $[C_{105}H_{166}N_2O_{11} + Na]^+$ 1654.2384, found 1654.2328.

4.3.2.7. (3-cyano-2-methoxyppyridine-4,6-diyl)bis(4,1-phenylene) bis(4-(dodecyloxy)benzoate) IIId. Yield: 54%. IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3077, 2920, 2851, 2229, 1733, 1727, 1605, 1678, 1552, 1511, 1466, 1368, 1256, 1211, 1164, 1058, 1007, 842, 760. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm = 8.19 (*m*, 6 H, Ar-H), 7.75 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.51 (*s*, 1 H, Py-H), 7.41 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.38 (*d*, 2 H, *J* = 8.6 Hz, Ar-H), 7.01 (*m*, 4 H, Ar-H), 4.22 (*s*, 3 H, Py-CH₃), 4.06 (*m*, 4 H, O-CH₂-), 1.84 (*m*, 4 H, O-CH₂-), 1.28 (*br*, 36 H, -CH₂-), 0.90 (*t*, 6 H, -CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ ppm = 165.05, 163.69, 157.25, 155.79, 152.98, 152.48, 135.56, 134.69, 133.58, 132.38, 132.35, 129.66, 128.57, 122.53, 122.32, 121.11, 114.33, 113.34, 68.34, 54.67, 31.90, 29.64, 29.62, 29.58, 29.55, 29.34, 29.06, 25.96, 22.68, 14.12. APPI HRMS: calculated for $[C_{57}H_{70}N_2O_7 + H]^+$ 895.5256, found 895.5250.

Acknowledgements

The authors thank the following institutions for financial support: CAPES, CNPq, PRONEX/FAPESC, INCT-Catálise. We are also grateful to the Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-CFM/UFSC) for the XRD experiments and the Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) for the HRMS analysis.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by the CAPES; CNPq; PRONEX/FAPESC; INCT-Catálise.

References

- [1] Yoshino K, Ohmori Y, Fujii A, et al. Organic electronic devices based on polymeric material and tunable photonic crystal. *Jpn J Appl Phys.* 2007;46:5655–5673. doi:10.1143/JJAP.46.5655.
- [2] Mishra A, Bäuerle P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology. *Angew Chem Int Ed.* 2012;51:2020–2067. doi:10.1002/anie.201102326.
- [3] Song T, Lee S-T, Sun B. Prospects and challenges of organic/group IV nanomaterial solar cells. *J Mater Chem.* 2012;22:4216–4232. doi:10.1039/C2JM14943E.
- [4] Merlo AA, Braun JE, Vasconcelos U, et al. Chiral liquid crystalline *m*-nitrotolans and tolans: synthesis and mesomorphic properties. *Liq Cryst.* 2000;27:657–663. doi:10.1080/02678290202516.
- [5] Gallardo H, Conte G, Tuzimoto PA, et al. New luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzothiazole and bent five-membered *N*-heterocyclic cores. *Liq Cryst.* 2012;39:1099–1111. doi:10.1080/02678292.2012.698313.
- [6] Goodby JW, Bruce DW, Hird M, et al. An introduction to materials discussion no. 4: molecular topology in liquid crystals. *J Mater Chem.* 2001;11:2631–2636. doi:10.1039/b108757f.
- [7] Merlo AA, Gallardo H, Taylor TR. Cristais Líquidos Ferrolétricos – CLF. Uma abordagem sintética. *Quim Nova.* 2001;24:354–362. doi:10.1590/S0100-40422001000300012.
- [8] Wang CL, Dong HL, Hu WP, et al. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chem Rev.* 2012;112:2208–2267. doi:10.1021/cr100380z.
- [9] Ghedini M, Pucci D, Crispini A, et al. A red emitting discotic liquid crystal containing the cyclopalladatednile red chromophore. *Inorg Chem Commun.* 2007;10(2):243–246. doi:10.1016/j.inoche.2006.10.032.
- [10] Hayer A, De Halleux V, Köhler A, et al. Highly fluorescent crystalline and liquid crystalline columnar phases of pyrene-based structures. *J Phys Chem B.* 2006;110(15):7653–7659. doi:10.1021/jp0573689.
- [11] O'Neill M, Kelly SM. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. *Adv Mater.* 2003;15:1135–1146. doi:10.1002/adma.200300009.
- [12] Gharbia M, Gharbi A, Nguyen HT, et al. Polycatenar liquid crystals with long rigid aromatic cores: a review of recent works. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002;7:312–325. doi:10.1016/S1359-0294(02)00087-0.
- [13] Cristiano R, Echer J, Bechtold IH, et al. Luminescent columnar liquid crystals based on tris-triazolotriazine. *Langmuir.* 2012;28:11590–11598. doi:10.1021/la3020139.
- [14] Giroto E, Bechtold IH, Gallardo H. New liquid crystals derived from thiophene connected to the 1,2,3-triazole heterocycle. *Liq Cryst.* 2015;42(12):1798–1807. doi:10.1080/02678292.2015.1099170.
- [15] Giroto E, Echer J, Vieira AA, et al. Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole. *Tetrahedron.* 2014;70(20):3355–3360. doi:10.1016/j.tet.2013.09.079.
- [16] Gallardo H, Ferreira M, Vieira AA, et al. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. *Tetrahedron.* 2011;67:9491–9499. doi:10.1016/j.tet.2011.10.019.
- [17] Subrao M, Bhagavath P, Bhat SG, et al. Four ring achiral ferroelectric liquid crystals of 1,2,4-oxadiazoles: synthesis and characterisation. *Liq Cryst.* 2016;43(3):400–410. doi:10.1080/02678292.2015.1116626.
- [18] Benstead M, Rosser GA, Beby A, et al. Addressing fluorescence and liquid crystal behavior in multi-mesogenic BODIPY materials. *New J Chem.* 2011;35:1410–1417. doi:10.1039/C0NJ00900C.
- [19] Tuzimoto PA, Santos DMPO, Moreira TS, et al. Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core. *Liq Cryst.* 2014;41(8):1097–1108. doi:10.1080/02678292.2014.903003.
- [20] Olate FA, Ulloa JA, Vergara JM, et al. Columnar liquid crystalline tris-(ether)triazines with pendant 1,3,4-thiadiazole groups: synthesis, mesomorphic, luminescence, solvatochromic and electrochemical properties. *Liq Cryst.* 2016;43(6):811–827. doi:10.1080/02678292.2016.1144813.
- [21] Gallardo H, Westphal E. Importance of organic synthesis in the development of liquid crystals. *Curr Org Synth.* 2015;12:806–821. doi:10.2174/157017941206150828113416.
- [22] Ahipa TN, Kumar V, Adhikari AV. Synthesis, structural analysis and solvatochromic behavior of 4,6-bis(4-butoxyphenyl)-2-methoxymictonitrile mesogen. *Liq Cryst.* 2013;40(1):31–38. doi:10.1080/02678292.2012.730640.
- [23] Vishnumurthy KA, Sunitha MS, Adhikari AV. New optical limiting polymeric materials with different π -electron conjugation bridge structures: synthesis and characterization. *Eur Pol J.* 2012;48:1575–1585. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.06.003.
- [24] Ahipa TN, Kumar V, Adhikari AV. New columnar liquid crystal materials based on luminescent 2-methoxy-3-cyanopyridines. *Struct Chem.* 2014;25(4):1165–1174. doi:10.1007/s11224-014-0390-x.
- [25] Bartulin J, Martínez R, Gallardo H, et al. Synthesis and mesomorphic properties of 3,5-*bis*-(*p*-*n*-alkoxyphenyl)isoxazole and 3,5-*bis*-(*p*-*n*-alkoxyphenyl)pyrazole. *Mol Cryst Liq Cryst.* 1993;225:175–182. doi:10.1080/10587259308036227.

- [26] Kozhevnikov VN, Cowling SJ, Karadakov PB, et al. Mesomorphic 1,2,4-triazine-4-oxides in the synthesis of new heterocyclic liquid crystals. *J Mater Chem.* 2008;18:1703–1710. doi:10.1039/B718432H.
- [27] Achalkumar AS, Rao DSS, Yelamaggad CV. Non-symmetric dimers comprising chalcone and cholesterol entities: an investigation on structure–property correlations. *New J Chem.* 2014;38:4235–4248. doi:10.1039/C4NJ00426D.
- [28] Vieira AA, Bryk FR, Conte G, et al. 1,3-Dipolar cycloaddition reaction applied to synthesis of new unsymmetric liquid crystal compounds-based isoxazole. *Tetrahedron Lett.* 2009;50:905–908. doi:10.1016/j.tetlet.2008.12.021.
- [29] Kotadiya VC, Bhoja UC. The mesomorphic properties of chalcone dimer derivatives. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2015;608:116–124. doi:10.1080/15421406.2014.953720.
- [30] Chaudhari RP, Doshi AA, Doshi AV. A study of liquid crystalline properties and their relation to the molecular structure of novel ethylene derivatives. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2013;582:63–71. doi:10.1080/15421406.2013.794672.
- [31] Chauhan HN, Vyas NN, Doshi AV. Mesogenic behavior of a novel homologous series: α -4-[4'-*n*-alkoxy benzyloxy] benzoyle- β -4'-chloro phenyl ethylenes. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2013;575:96–103. doi:10.1080/15421406.2013.768894.
- [32] Lim YWC, Ha ST, Yeap GY, et al. Synthesis and mesomorphic properties of new heterocyclic liquid crystal with central ester–chalcone linkages. *J Taibah Univ Sci.* 2016. article in press. doi:10.1016/j.jtusc.2015.12.004.
- [33] Dal Bó AG, Micheletto YMS, Giacomelli FC, et al. Synthesis of new monodendrons, gallic acid derivatives, self-assembled in a columnar phase. *Liq Cryst.* 2016;43:292–304. doi:10.1080/02678292.2015.1106013.
- [34] Dierking I. *Texture of liquid crystals.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co KGaA; 2003. doi:10.1002/3527602054.
- [35] Laschat S, Baro A, Steinke N, et al. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angew Chem Int Ed.* 2007;46:4832–4887. doi:10.1002/anie.200604203.
- [36] Singh S. *Liquid crystals – fundamentals.* Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2002. ISBN:981-02-4250-6.
- [37] Mingos DMP. *Liquid crystals II – 95 structure and bonding.* Berlin: Springer-Verlag; 1999. ISBN:3-540-64937-9.
- [38] Blanton TN, Chen HP, Mastrangelo J, et al. An X-ray diffraction study of triphenyl based discotic liquid crystals. *Adv X-ray Anal.* 2000;44:18–23. ISSN:1097-0002.
- [39] Vieira AA, Gallardo H, Barberá J, et al. Luminescent columnar liquid crystals generated by self-assembly of 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J Mater Chem.* 2011;21:5916–5922. doi:10.1039/C0JM04570E.
- [40] Tang J, Huang R, Gao H, et al. Columnar mesophases of luminescent polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles. *RSC Adv.* 2012;2(7):2842–2847. doi:10.1039/c2ra01362b.
- [41] Beltrán E, Serrano JL, Sierra T, et al. Tris(triazolyl) triazine via click-chemistry: a C₃ electron-deficient core with liquid crystalline and luminescent properties. *Org Lett.* 2010;12(7):1404–1407. doi:10.1021/ol902900y.
- [42] Westphal E, Prehm M, Bechtold IH, et al. Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. *J Mater Chem C.* 2013;1(48):8011–8022. doi:10.1039/C3TC31704H.
- [43] Li J, He Z, Zhao H, et al. Homeotropic alignment through charge transfer induced columnar mesophase formation in an unsymmetrically substituted triphenylene derivative. *Pure App Chem.* 2010;82:1993–2003. doi:10.1351/PAC-CON-09-12-17.
- [44] Zhang P, Bai B, Wang H, et al. The synthesis and mesomorphic behavior of tetracatenar and hexacatenar bi-1,3,4-oxadiazole derivatives. *Liq Cryst.* 2009;36:7–12. doi:10.1080/02678290802638407.
- [45] Kuribayashi M, Hori K. Crystal structures of 4-cyano-4-hexylbiphenyl (6CB) and 4-cyano-4-heptylbiphenyl (7CB) in relation to odd-even effects. *Liq Cryst.* 1999;26:809–815. doi:10.1080/026782999204499.
- [46] Valeur B. *Molecular fluorescence: principles and applications.* Vol. 3. Weinheim: WILEY-VCH; 2001. ISBN:3-527-60024-8.

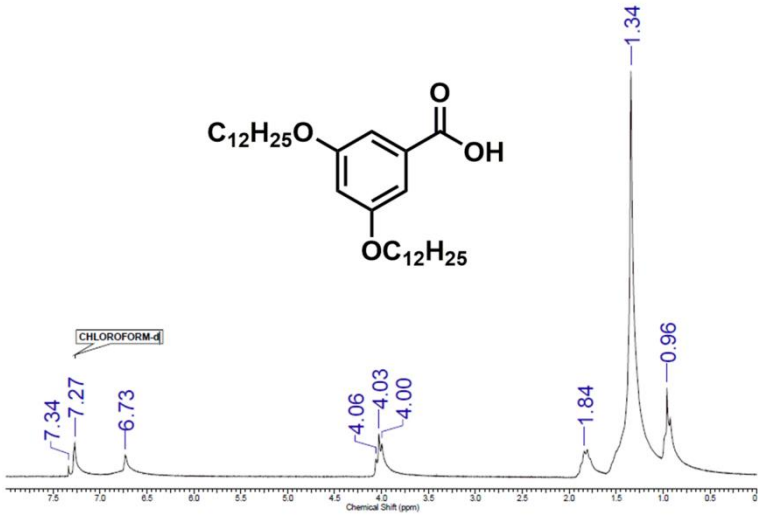
7.2. Espectros de RMN ^1H e ^{13}C 

Figura 62. Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário **8b** em CDCl_3 (200 MHz).

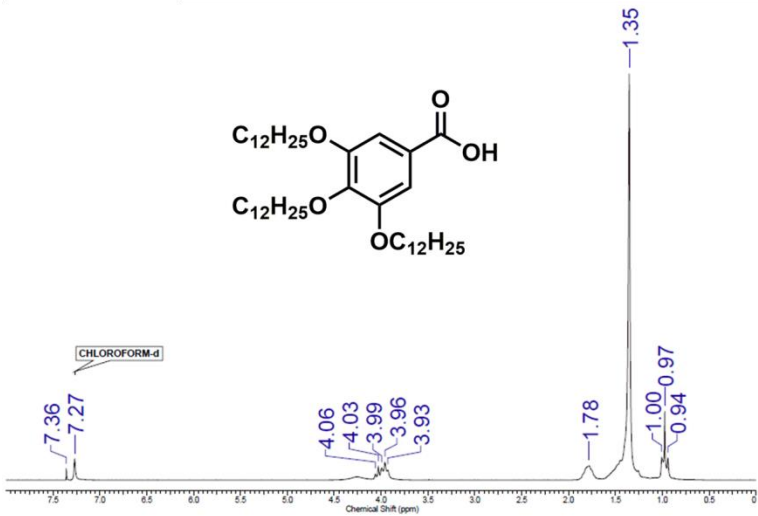


Figura 63. Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário **8c** em CDCl_3 (200 MHz).

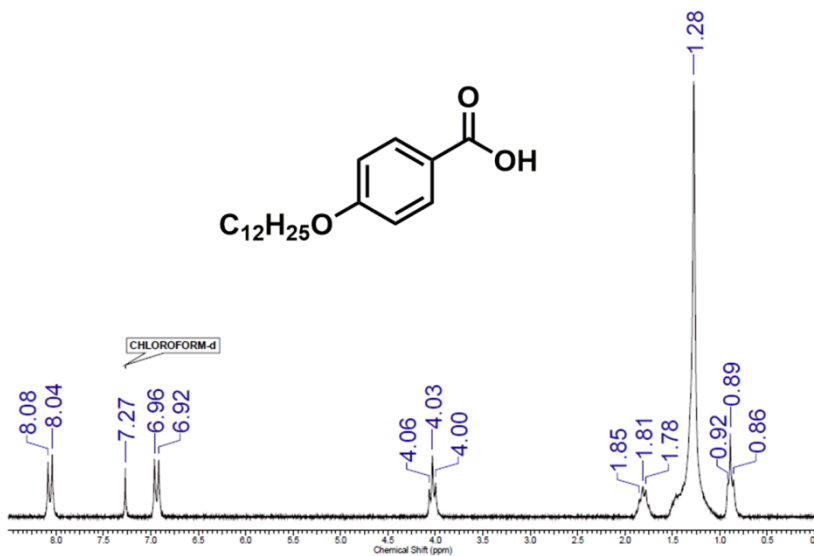


Figura 64. Espectro de RMN ^1H do ácido intermediário **8d** em CDCl_3 (200 MHz).

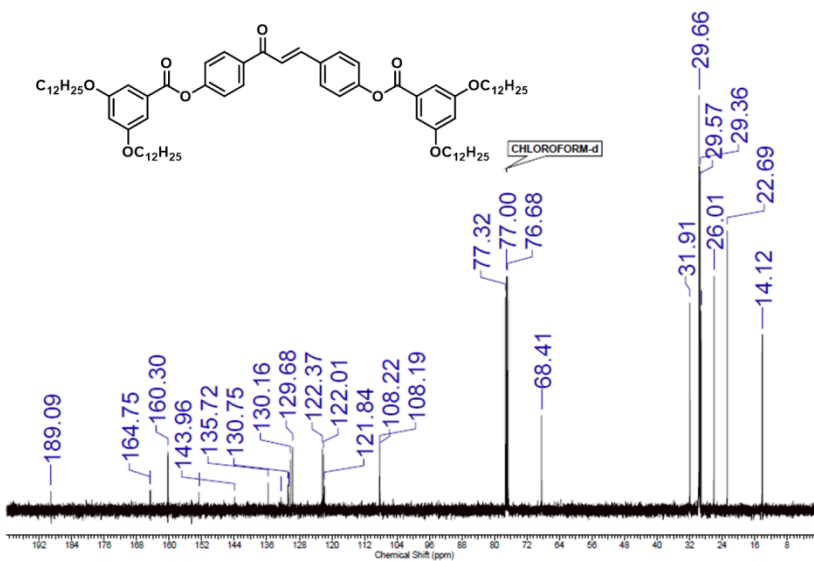


Figura 65. Espectro de RMN ^{13}C do éster final **15b** em CDCl_3 (100 MHz).

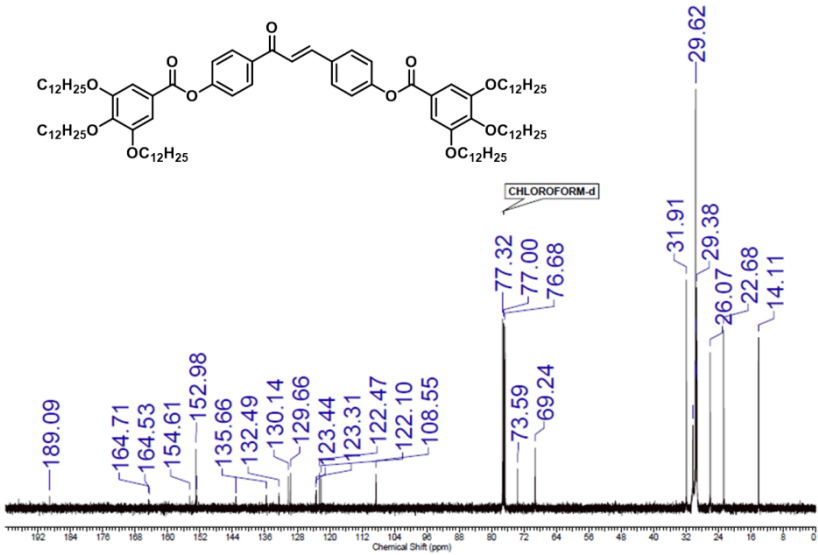


Figura 66. Espectro de RMN ^{13}C do éster final **15c** em CDCl_3 (100 MHz).

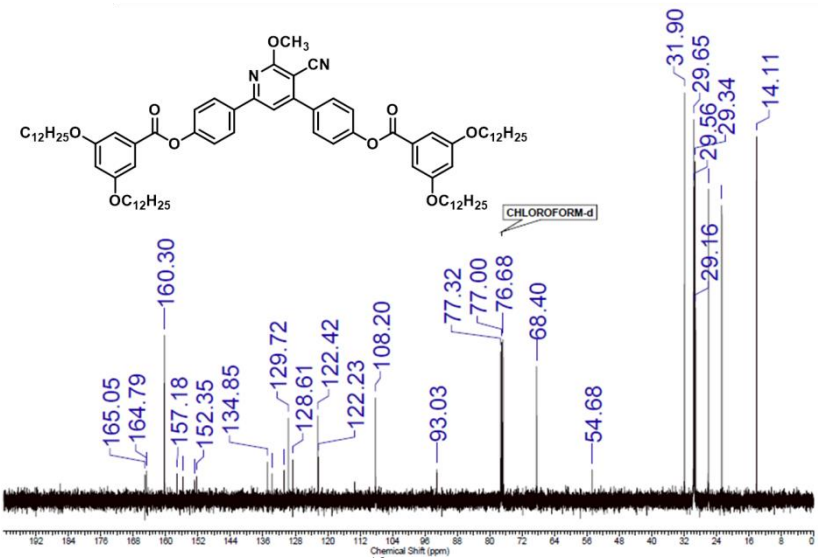


Figura 67. Espectro de RMN ^{13}C do éster final **16b** em CDCl_3 (100 MHz).

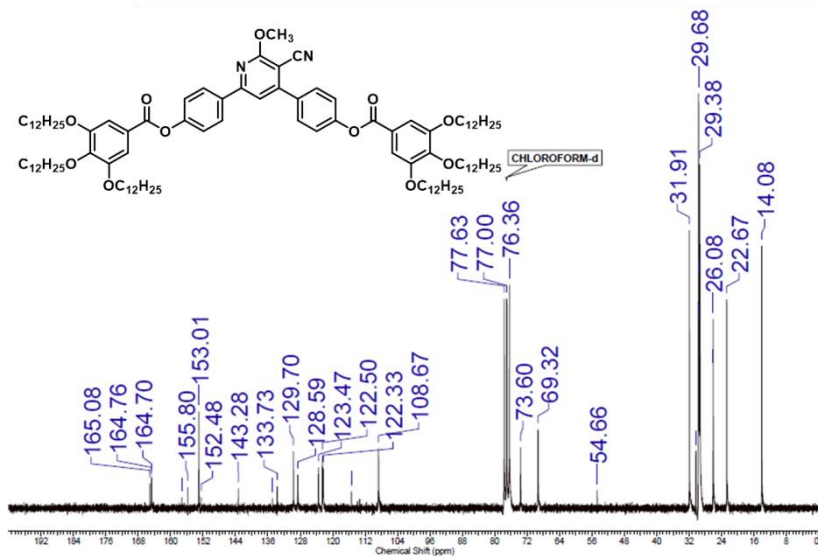


Figura 68. Espectro de RMN ¹³C do éster final **16c** em CDCl₃ (100 MHz).

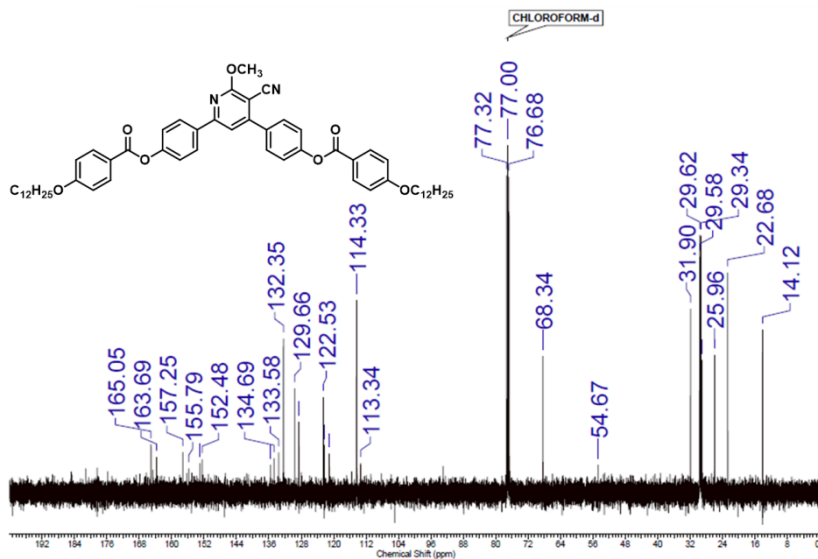


Figura 69. Espectro de RMN ¹³C do éster final **16d** em CDCl₃ (100 MHz).

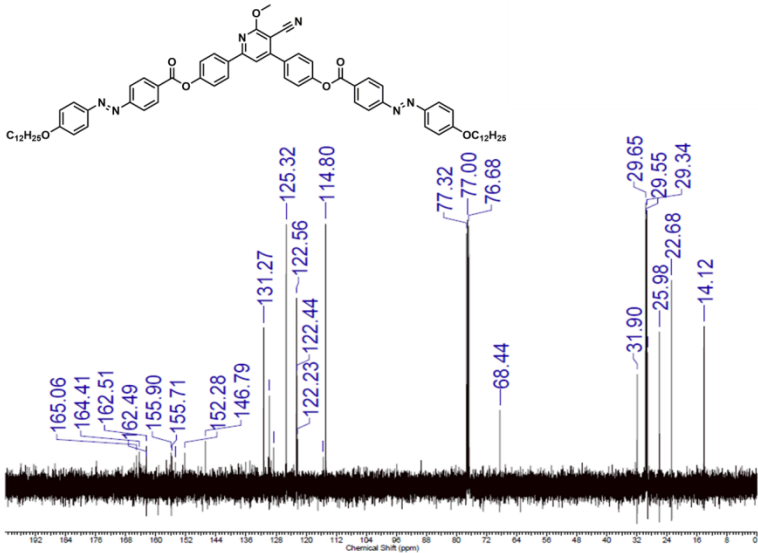


Figura 70. Espectro de RMN ^{13}C do éster final **17b** em CDCl_3 (100 MHz).

7.3. Espectros de Massas

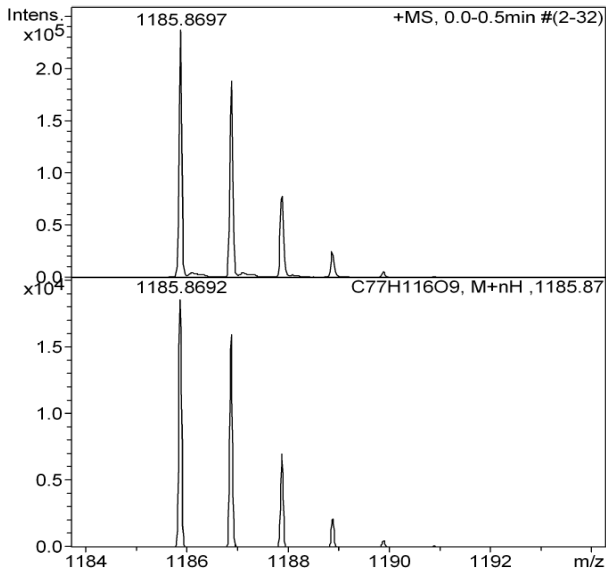


Figura 71. Espectro de massas do éster final **15a**.

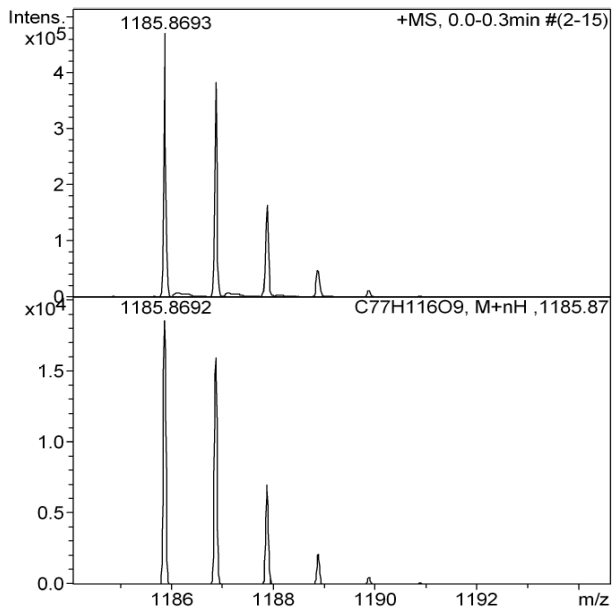


Figura 72. Espectro de massas do éster final **15b**.

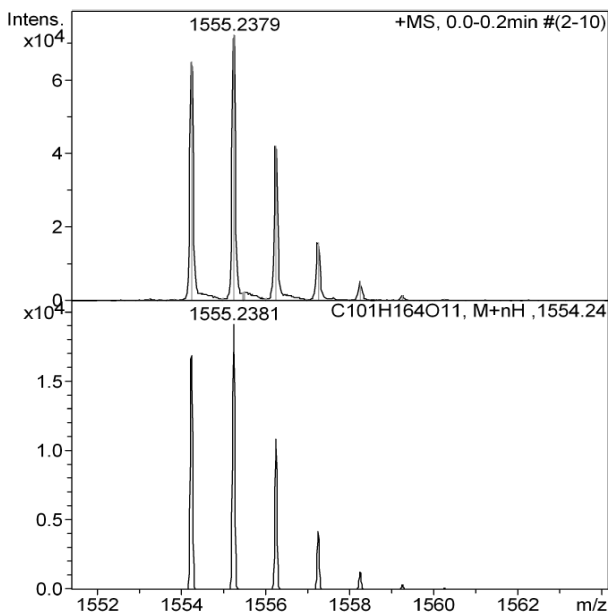


Figura 73. Espectro de massas do éster final **15c**.

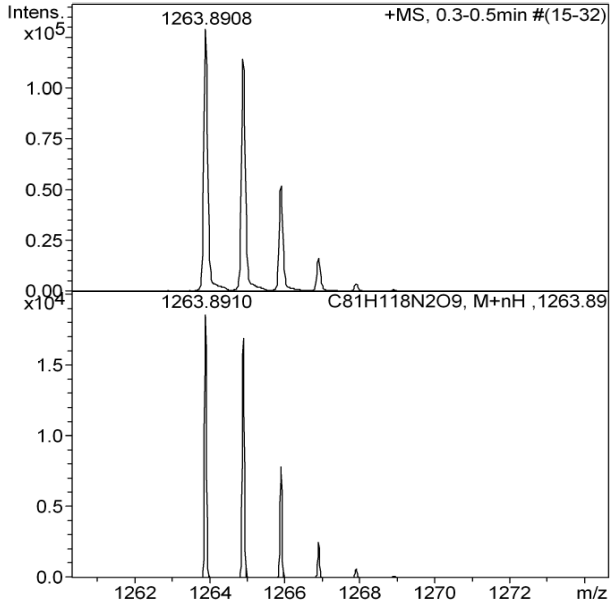


Figura 74. Espectro de massas do éster final **16a**.

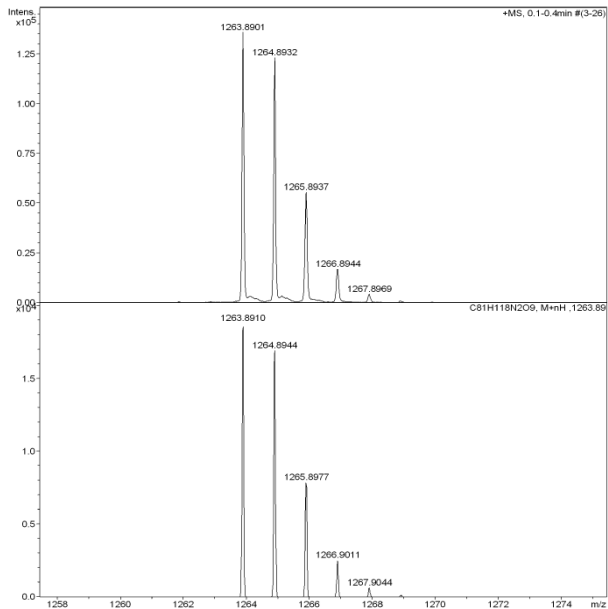


Figura 75. Espectro de massas do éster final **16b**.

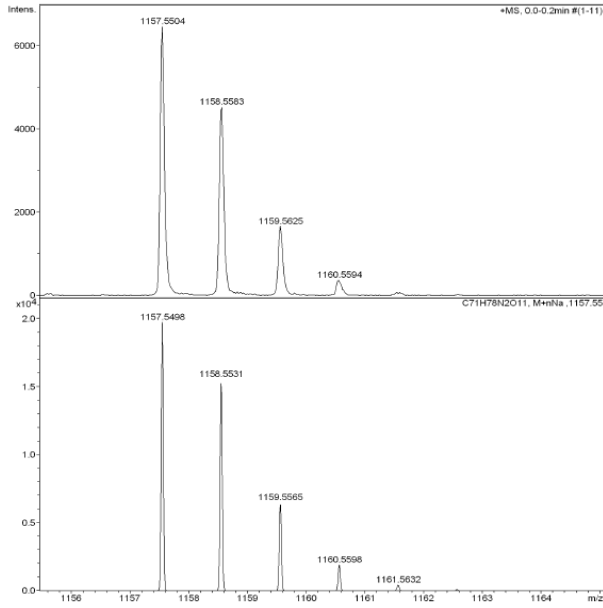


Figura 78. Espectro de massas do éster final **17a**.

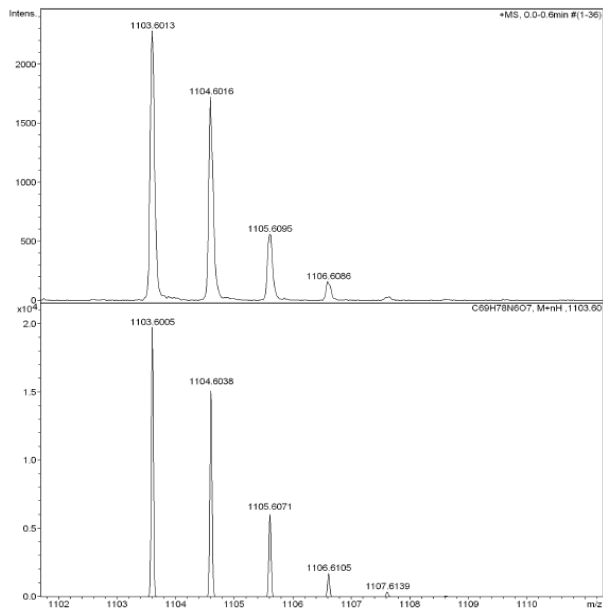


Figura 79. Espectro de massas do éster final **17b**.

7.4. Termogramas de DSC.

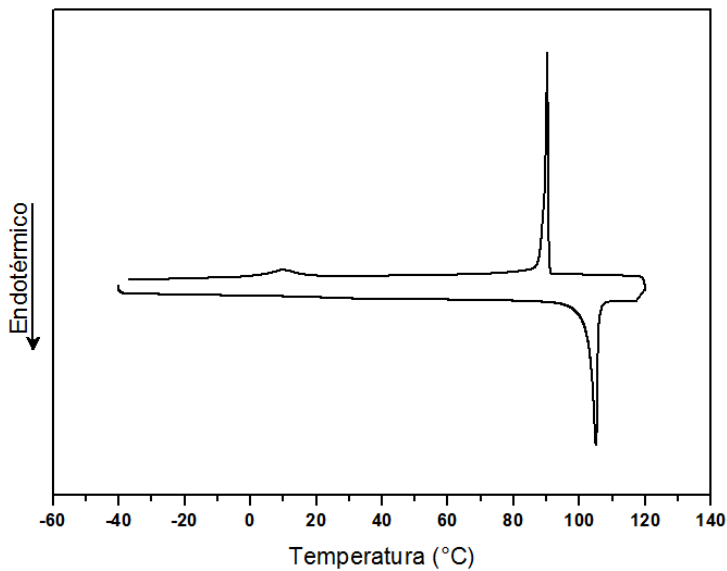


Figura 80. Termograma de DSC do éster final 15a.

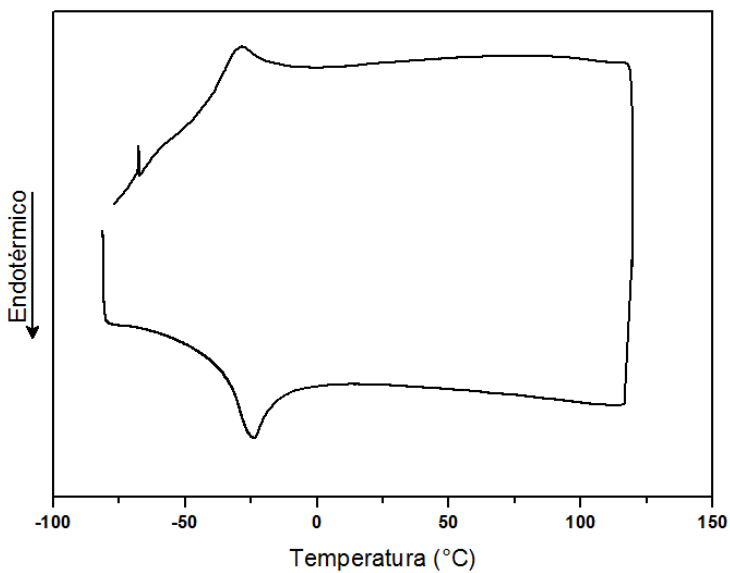


Figura 81. Termograma de DSC do éster final 15b.

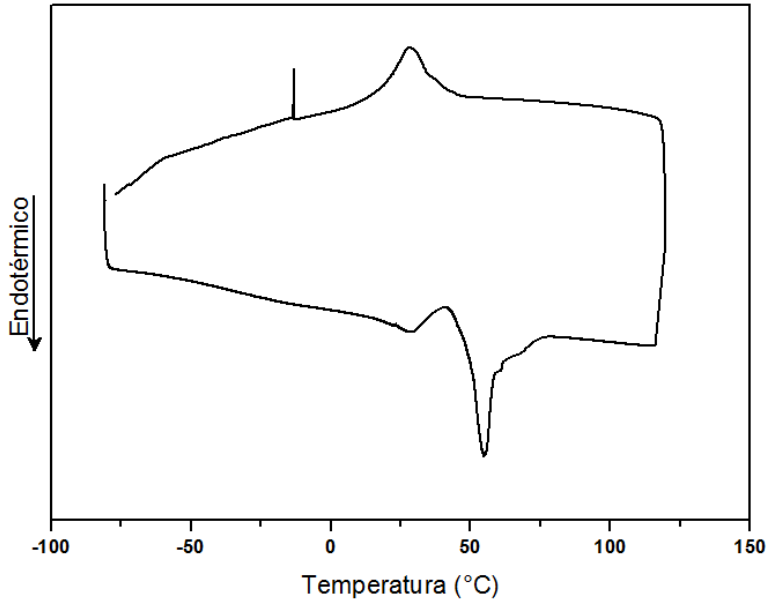


Figura 82. Termograma de DSC do éster final **16a**.

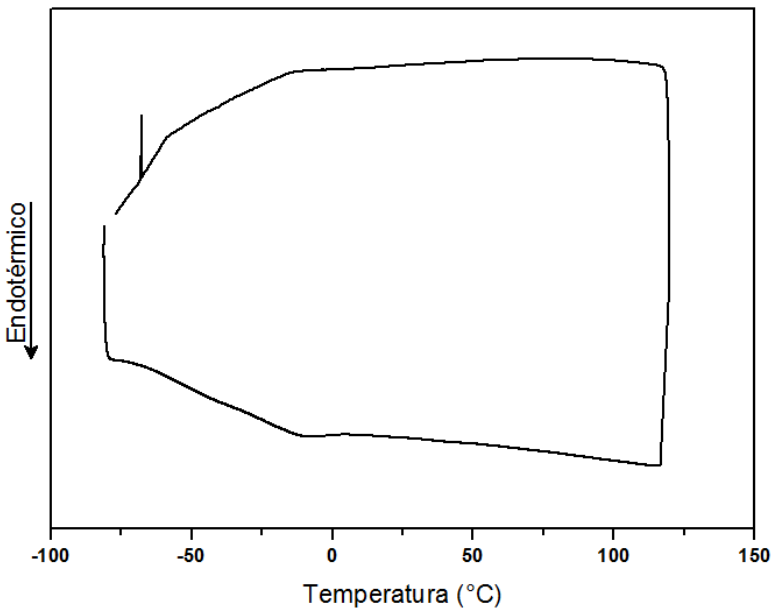


Figura 83. Termograma de DSC do éster final **16b**.

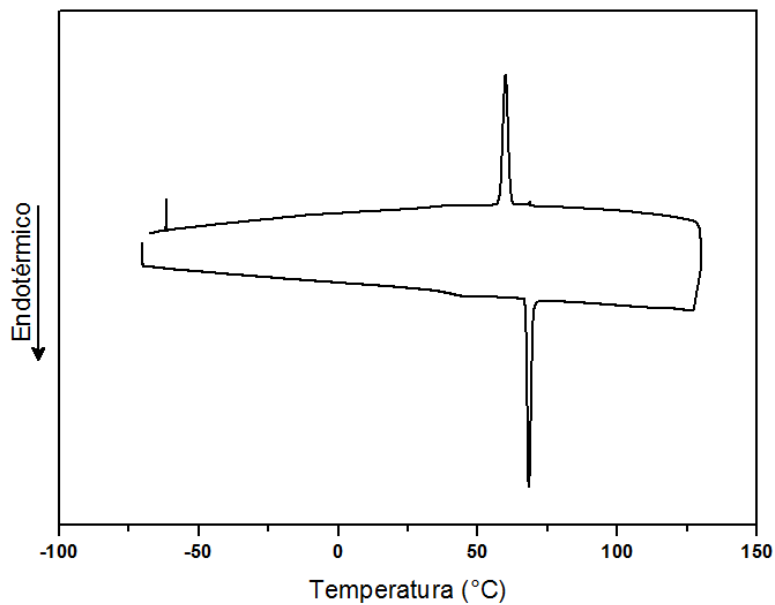


Figura 84. Termograma de DSC do éster final 16d.

7.5. Termogramas de TGA.

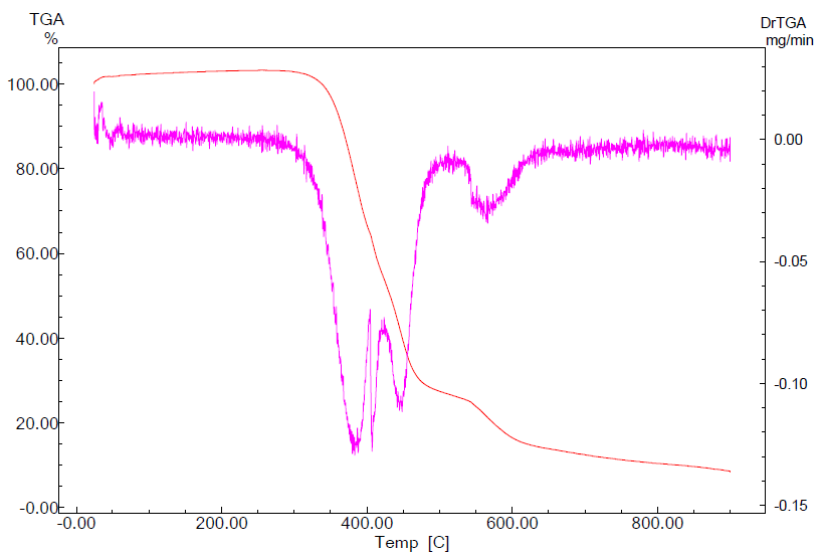


Figura 85. Termograma de TGA do éster final 15a.

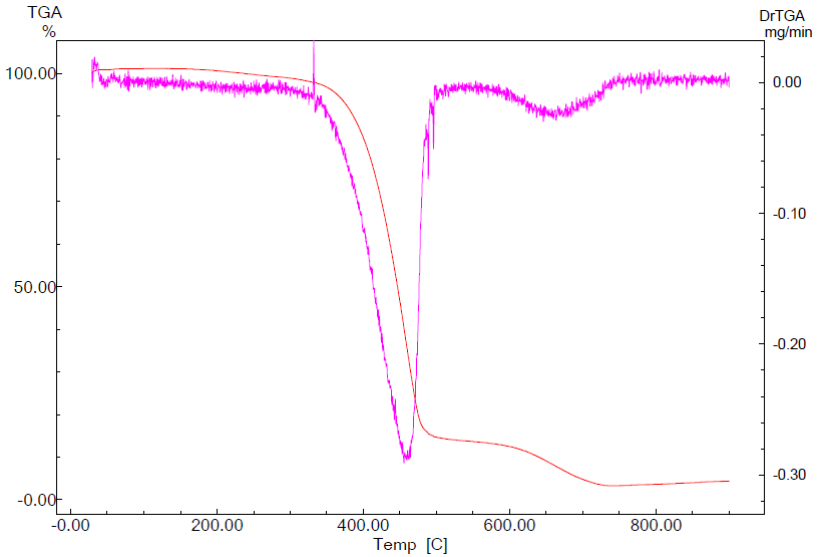


Figura 86. Termograma de TGA do éster final 15b.

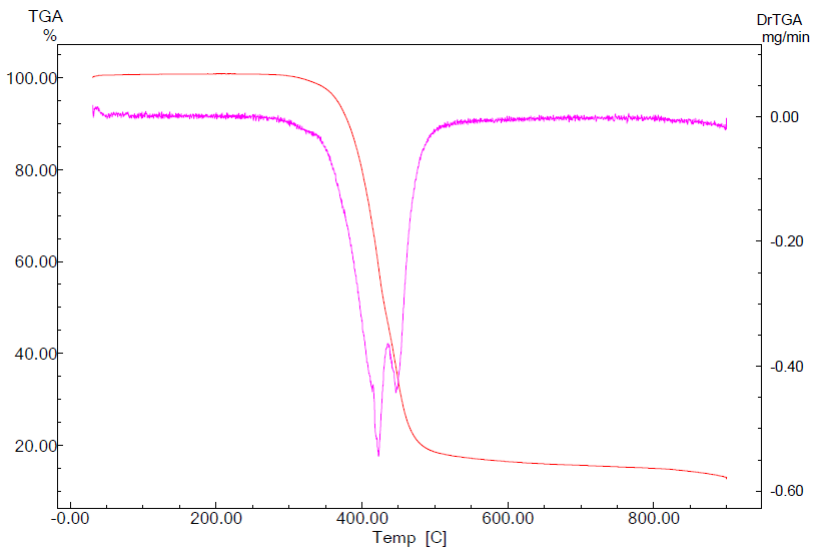


Figura 87. Termograma de TGA do éster final 15c.

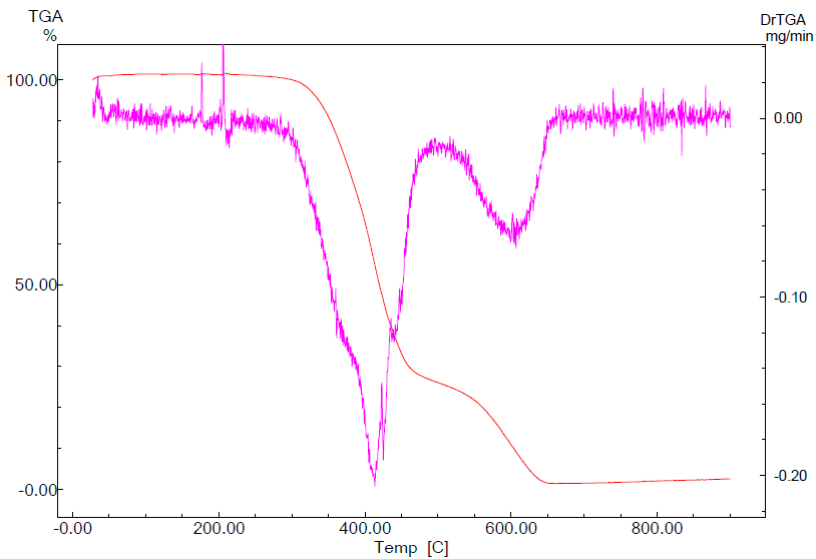


Figura 88. Termograma de TGA do éster final **16a**.

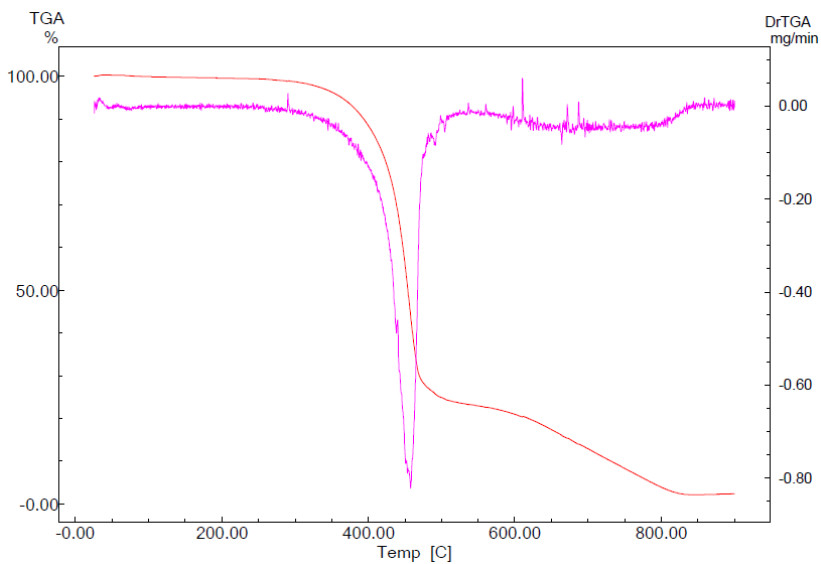


Figura 89. Termograma de TGA do éster final **16b**.

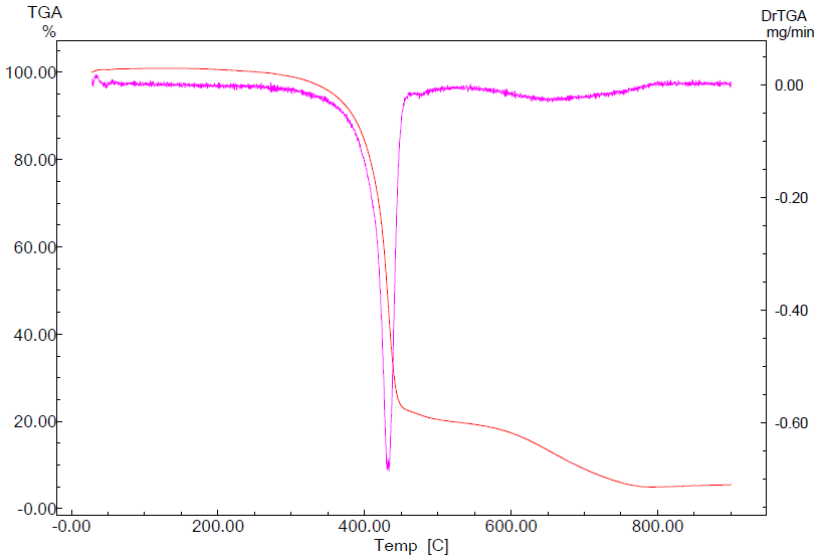


Figura 90. Termograma de TGA do éster final 16c.

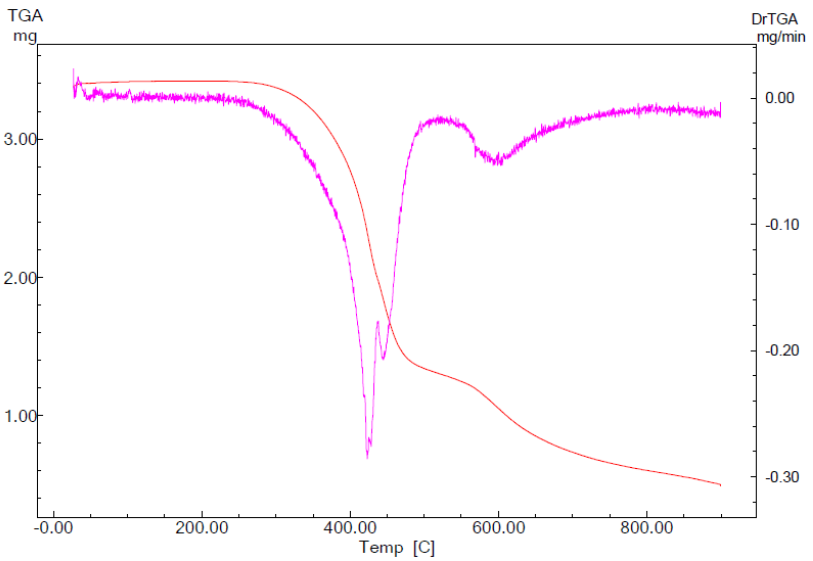


Figura 91. Termograma de TGA do éster final 16d.

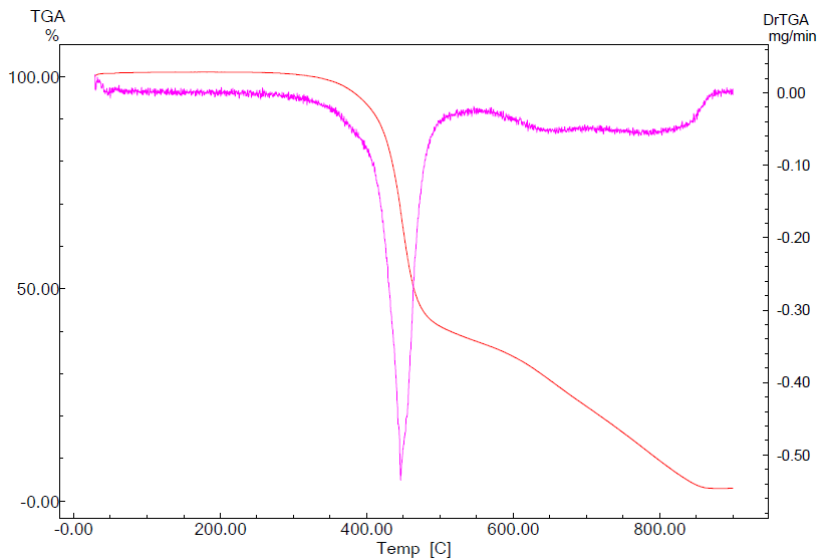


Figura 92. Termograma de TGA do éster final **17a**.

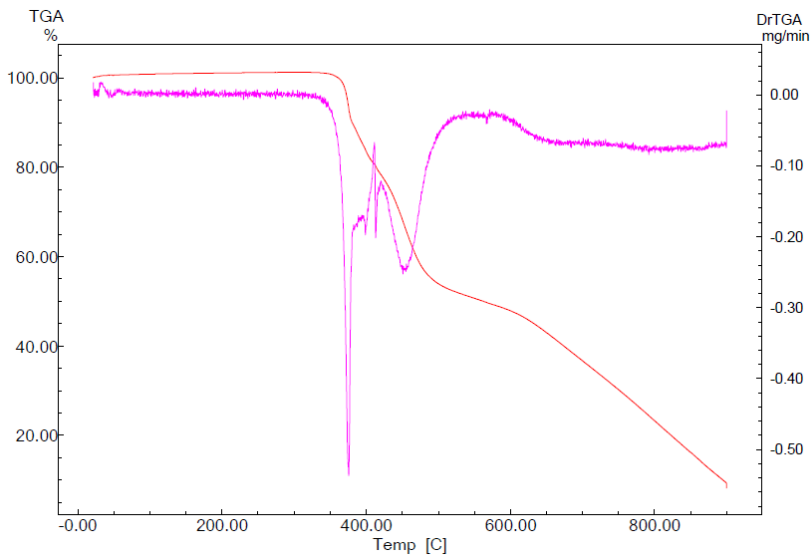


Figura 93. Termograma de TGA do éster final **17b**.