



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS ALBERTO RATTO NETO

**PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS EM
FORMA DE ESTRELA DERIVADOS DO *TRIS*(*N*-FENILTRIAZOL)**

FLORIANÓPOLIS

2019

Carlos Alberto Ratto Neto

**PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS EM
FORMA DE ESTRELA DERIVADOS DO *TRIS*(*N*-FENILTRIAZOL)**

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

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Olmedo
Gallardo

Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Florianópolis

2019

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

Ratto Neto, Carlos Alberto
Planejamento, síntese e caracterização de cristais
líquidos em forma de estrela derivados do tris(N
feniltriazol) / Carlos Alberto Ratto Neto ; orientador,
Hugo Alejandro Olmedo Gallardo, coorientador, Eduard
Westphal, 2019.
170 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Cristais Líquidos. 3. tris(N
feniltriazol). I. Olmedo Gallardo, Hugo Alejandro. II.
Westphal, Eduard. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Carlos Alberto Ratto Neto

Planejamento, síntese e caracterização de cristais líquidos em forma de estrela derivados do *tris*(*N*-feniltriazol).

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dra. Adriana Passarella Gerola
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alex Molina Manfredi
Universidade Estadual de Santa Catarina

Prof. Dr. Giancarlo Botteselle
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em química.

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Hugo Alejandro Olmedo Gallardo
Orientador

Florianópolis, 29 de novembro de 2019.

O amor é a lei.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos professores Hugo Gallardo e Eduard Westphal, por toda a orientação e amizade, sempre serei grato pela oportunidade de aprender com vocês.

Gostaria também de agradecer a todos os amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Anielle, Arthur, Rafael Coelho, Didi, Hugo, Natan, Paola, Priscila, Jennifer, Henrique, Honorato, Japa, Marilia Gabriela, Serena, Marli, Saul, Nicolas, Samuel, Breno, Paulo, Wellisson, Sabrina e Vinicius Sadia. Obrigado por todas as discussões e pela amizade.

A todos os meus amigos do Bloco da Colina - UFSC, local no qual desenvolvi a maior parte deste trabalho.

Aos professores Adriana Passarella Gerola, Alex Molina Manfredi, Giancarlo Botteselle e Ivan Helmuth Bechtold por aceitarem o convite de participação da banca examinadora.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela oportunidade de realizar os experimentos de difração de raios X.

Ao CEBIME-UFSC, pela oportunidade de realizar os experimentos de espectroscopia de massas de alta resolução.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e a FAPESC, CAPES-PROCAD, INCT, FAPESC PROEX, assim como a todos os órgãos de fomento que investem na pesquisa científica e na educação.

A UFSC, ao Departamento de Química, a Central de Análises, ao Programa de Pós-Graduação em Química, a Biblioteca Universitária (BU) e ao Restaurante Universitario (RU).

RESUMO

Cristais líquidos termotrópicos têm recebido atenção da comunidade científica por sua aplicabilidade como semicondutores orgânicos, em dispositivos como OLED, OFET e OSC. Compostos com comportamento líquido-cristalino apresentam um estado intermediário da matéria conhecido por mesofase, onde combinam as propriedades de fluidez, característico dos líquidos, e organização estrutural, característico do sólidos. O composto *tris*(*N*-feniltriazol) (TPT) possui uma geometria em forma de estrela, promissora para ser utilizada como unidade central em mesógenos colunares, sendo o resultado deste trabalho a primeira descrição na literatura de seus derivados com propriedades mesomórficas. Estes compostos derivados do TPT foram planejados e sintetizados, visando a correlação estrutura-propriedade. Os compostos finais foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. As propriedades térmicas foram investigadas por microscopia ótica de luz polarizada, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura e, as propriedades óticas foram estudadas por espectroscopia de absorção e emissão no ultravioleta-visível, em solução de clorofórmio. A primeira série de compostos consiste de derivados alcóxi-substituídos do TPT, fornecendo apenas um composto com propriedade mesomórfica monotrópica, caracterizada por difração de raios X como uma mesofase colunar hexagonal. A segunda série de compostos derivados do TPT foi funcionalizada com o grupo éster, na posição *para* dos anéis benzênicos, onde foi variado o tamanho das cadeias terminais. O composto substituído com cadeia ramificada apresentou mesomorfismo monotrópico, sendo a mesofase atribuída a um arranjo colunar caracterizada através de uma textura focal cônica, observada por microscopia ótica de luz polarizada. Todos os compostos da série TPT-Ester apresentaram comportamento ótico similar, com absorção máxima em 331 nm, emissão máxima em 370 nm e rendimentos quânticos entre 0,71 e 0,78. A terceira série de compostos foi produzida com a inserção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol conjugado à unidade TPT, ampliando a conjugação dos elétrons π no centro aromático. Os dois compostos sintetizados apresentaram propriedades líquido-cristalinas a temperatura ambiente, exibindo mesomorfismo enantiotrópico até temperaturas acima de 300 °C, onde já é observada a degradação térmica do material. Dentre os grupos utilizados na funcionalização do TPT, foi observado que com a inserção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol se obteve mesofases mais estáveis do tipo enantiotrópica, comparadas aos grupos alcóxi e éster, que apresentaram apenas mesomorfismo do tipo monotrópico. Este fato é atribuído ao aumento da região rígida do centro, assim como a maiores interação π -stacking. As propriedades óticas foram estudadas, possuindo absorção máxima no comprimento de onda de 355 nm para os dois casos e emissão em 426 e 458 nm, para os compostos com seis e nove cadeias terminais, respectivamente.

Palavras-chave: *Tris*(*N*-feniltriazol). Cristais líquidos. Luminescência.

ABSTRACT

Thermotropic liquid crystals have received attention in the scientific community for their applicability as organic semiconductors in devices such as OLED, OFET and OSC. Compounds presenting liquid-crystalline behavior have an intermediate state of matter known as mesophase, where they combine the properties of fluidity, characteristic of liquids, and structural organization, characteristic of solids. *Tris(N-phenyltriazole)* (TPT) compound has a star-shaped geometry, promising to be used as a central unit in columnar mesophases. These compounds derived from TPT were designed and synthesized, aiming at the structure-property correlation. The final compounds were characterized by melting point, mass spectroscopy and hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance. Thermal properties were investigated by polarized light microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, and optical properties were studied by ultraviolet-visible absorption and emission spectroscopy in chloroform solution. The first series of compounds consists of alkoxy-substituted TPT derivatives, providing only one compound with monotropic mesomorphic property, characterized by X-ray diffraction as a hexagonal columnar mesophase. The second series of compounds derived from TPT was functionalized with the ester group in the *para* position of the benzene rings, where the size of the terminal chains was varied. The branched chain substituted compound showed monotropic mesomorphism, being the mesophase attributed to a columnar arrangement characterized by a conical focal texture, observed by polarized light microscopy. All compounds of the TPT-Ester series had similar optical behavior, with maximum absorption at 331 nm, maximum emission at 370 nm and quantum yields between 0.71 and 0.78. The third series of compounds was performed with the insertion of the 1,3,4-oxadiazole heterocycle, conjugated to the TPT unit, expanding the conjugation of the π electrons in the aromatic core. The two synthesized compounds showed liquid crystalline properties at room temperature, showing enantiotropic mesomorphism up to temperatures above 300 °C, where the thermal degradation of the material is already observed. Among the groups used in the functionalization of TPT, it was observed that the insertion of the 1,3,4-oxadiazole heterocycle resulted in more stable enantiotropic mesophases, compared to the alkoxy and ester groups, which presented only monotropic mesomorphism. This is attributed to the increased rigid center region as well as the greater π -stacking interaction. Optical properties were studied, having maximum absorption at 355 nm wavelength for both cases and emission at 426 and 458 nm for compounds with six and nine terminal chains, respectively.

Keywords: *Tris(N-phenyltriazole)*. Liquid Crystal. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Estrutura do benzoato de colesterila; b) Fotomicrografia observada em MOLP do benzoato de colesterila, na mesofase. ²⁴	16
Figura 2. Representação de molécula anfífilas formando agregados moleculares. a) superestrutura lamelar; b) micela normal esférica; c) micela reversa esférica; d) micela normal colunar; e) micela reversa colunar.....	17
Figura 3. Representação esquemática de agregados moleculares formando mesofases liotrópicas. (a) Mesofase micelar cúbica; (b) Mesofase lamelar; (c) Mesofase micelar cúbica; (d) Mesofase hexagonal; (e) Mesofase hexagonal; (f) Mesofase retangular; (g) Mesofase retangular.	18
Figura 4. Exemplos de cristais líquidos não convencionais. a) Formato banana; b) Formato borboleta; c) formato bastão de hóquei. B ₁ – Banana 1; SmC – Esmético C; SmA – Esmético A.	20
Figura 5. Exemplo de molécula calamítica que apresenta propriedades líquido-cristalinas. Cr – Cristal; SmC – Esmético C; N – Nemático; Iso – Isotrópico.....	21
Figura 6. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional nemático.....	21
Figura 7. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional. a) Esmético A (SmA); b) Esmético C (SmC); c) Esmético B (SmB); d) Esmético E (SmE).	22
Figura 8. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional nemático quiral.....	23
Figura 9. Exemplo de molécula discótica possuindo propriedades líquido-cristalinas. Cr – Cristal; Col _h – Colunar hexagonal; Iso – Isotrópico.....	24
Figura 10. Representação esquemática de moléculas discóticas em um arranjo nemático discótico.	25
Figura 11. Representação esquemática de moléculas discóticas formando um arranjo colunar. As colunas podem se organizar em hexágonos (Colunar hexagonal - Col _h), retângulos (Colunar retangular – Col _{ret}), losangos (Colunar oblíqua – Col _{ob}) ou quadrados (Colunar tetragonal - Col _{tet}).....	26
Figura 12. Representação esquemática de uma coluna isolada atuando como nanofio.	27

Figura 13. Diferentes classificações de cristais líquidos <i>Star-Shaped</i>	28
Figura 14. Exemplo de mesógenos em forma de estrela. Cr – Cristal; Iso – Isotrópico; N – Nemática; Col _{borh} – Fase colunar ortorrômbica de corpo-centrado; Col _h – Colunar hexagonal; Col _r – Colunar retangular.	29
Figura 15. Diferentes texturas de cristais líquidos discóticos. a) <i>Fan-shaped</i> ; b) Focal cônica; c) esferulítica com cruz de malta; d) Pseudo focal cônica. ¹¹	30
Figura 16. Plano de vista 2D dos arranjos colunar hexagonal e colunar retangular ..	31
Figura 17. Representação esquemática dos planos de difração em uma mesofase colunar hexagonal.....	32
Figura 18. Representação esquemática do estado fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado.....	34
Figura 19. Diagrama de Perrin-Jablonski. S = Singlete; T = Tripleto	35
Figura 20. a) Estrutura do <i>tris(N-feniltriazol)</i> ; b) Mapa do potencial eletrostático do <i>tris(N-feniltriazol)</i> . Vermelho e azul representam potenciais negativos e positivos, respectivamente (unidade: kJ mol ⁻¹). ⁷⁹	36
Figura 21. Moléculas-alvo derivadas do <i>tris(N-feniltriazol)</i> (TPT).....	37
Figura 22. Anilinas escolhidas para constituírem o bloco contrutor (B).....	41
Figura 23. Mecanismo da reação de Schimidt.	42
Figura 24. Espectro de RMN de ¹ H da 3,5-dinitroanilina (2), em CDCl ₃ – 200 MHz.	43
Figura 25. Espectro de RMN de ¹ H da Anilina-4C12 (6), em CDCl ₃ – 200 MHz. ...	44
Figura 26. Espectro de RMN de ¹ H da Anilina-3,4C12 (10), em CDCl ₃ – 200 MHz.	45
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H de. Superior) 1,2- <i>bis</i> (dodeciloxi)-4-nitrobenzeno (13); Inferior) Anilina-3,4,5C12 (14). Obtidos em CDCl ₃ – 200 MHz.....	47
Figura 28. Espectro de RMN de ¹ H do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido em CDCl ₃ – 200 MHz.	49
Figura 29. RMN de ¹ H do TPT-Alcoxi-3,4C6, obtido em CDCl ₃ – 200 MHz.	52
Figura 30. Espectro de RMN de ¹ H do composto TPT-Alcoxi-4OMe, obtido em CDCl ₃ – 200 MHz.	54
Figura 31. Moléculas finais obtidas da série TPT-Alcói.	54
Figura 32. Termograma de decomposição obtido por TGA dos compostos da série TPT-Alcói, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	55

Figura 33. Micrografia do composto TPT-Alcóxi-3,4C12, em 117,2 °C, no resfriamento.....	56
Figura 34. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-4OMe, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.	57
Figura 35. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C6, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.	58
Figura 36. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.	59
Figura 37. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido com variação de temperatura de: esquerda) 30 °C/min; direita) 50 °C/min.	60
Figura 38. Difratoograma do composto TPT-Alcoxi-3,4C12 obtido no processo de resfriamento a partir do líquido isotrópico.	61
Figura 39. Espectro de absorção no UV-vis da série TPT-Alcóxi em solução de CHCl ₃ com concentração de 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	63
Figura 40. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Alcóxi, excitados em 347 nm e em solução de CHCl ₃	64
Figura 41. RMN de ¹ H dos compostos: superior) Triazo-Ester-C2; inferior) TPT-Ester-C2. Obtidos em CDCl ₃ – 200 MHz.	69
Figura 42. RMN de ¹ H do composto TPT-COOH, obtido em DMSO-d ₆ – 200 MHz.	70
Figura 43. Espectro de RMN de ¹ H (Superior) e RMN de ¹³ C (inferior) do composto TPT-Ester-C8, em CDCl ₃	71
Figura 44. Mecanismo catalítico do íon imínio na formação de cloretos de ácidos. .	72
Figura 45. Termograma de decomposição dos compostos da série TPT-Ester, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	74
Figura 46. Micrografias observadas por MOLP do composto TPT-Ester-C8, no processo de resfriamento em 135,2-134,3 °C, com taxa de resfriamento de 1 °C/min.....	75
Figura 47. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C2, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.....	76
Figura 48. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C3, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.....	77
Figura 49. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C8, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.....	78

Figura 50. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C11, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.	79
Figura 51. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C18, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.	80
Figura 52. Espectro de absorção normalizado dos compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3, em solução de CHCl ₃	82
Figura 53. Espectro de absorção no UV-vis dos compostos TPT-Ester-C8, TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18, em solução de CHCl ₃ com concentração de 5x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	83
Figura 54. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Éster, excitados em 330 nm, em solução de CHCl ₃	84
Figura 55. Mecanismo proposto para a reação de Sandmeyers.	88
Figura 56. Espectro de RMN de ¹ H dos compostos: Acima) TPT-Oxadiazol-3,4C12; Abaixo) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12. Obtidos em CDCl ₃ – 200 MHz.	89
Figura 57. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-Oxadiazol.	90
Figura 58. Termograma de decomposição dos compostos da série TPT-Oxadiazol, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	91
Figura 59. Texturas observadas para os compostos da série TPT-Oxadiazol a temperatura ambiente. Esquerda) TPT-Oxadiazol-3,4C12; Direita) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12.	92
Figura 60. Fotomicrografias dos compostos da série TPT-Oxadiazol na mesofase, no processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico a 1 °C/min. O TPT-Oxadiazol-3,4C12 exibe uma textura focal cônica em 301,6 °C (esquerda) e o TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 apresenta uma textura dendrítica em 306,2 °C (direita).	92
Figura 61. Fotomicrografias dos compostos da série TPT-Oxadiazol na mesofase, no processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico a 20 °C/min. Esquerda) TPT-Oxadiazol-3,4C12 – Textura Focal cônica, em 299,4 °C; Direita) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 – Textura Focal cônica, em 300,2 °C.	93
Figura 62. Fotomicrografias observadas por MOLP do composto TPT-Oxadiazol-345C12 na mesofase, deslizando-se as lâminas de vidro uma sobre a outra para a alteração da textura observada.	94
Figura 63. Termograma de DSC do composto TPT-Oxadiazol-34C12, obtido com variação de temperatura de 50 °C/min.	95
Figura 64. Termograma de DSC do composto TPT-Oxadiazol-345C12, obtido com variação de temperatura de 50 °C/min.	96

Figura 65. Espectro de absorção no UV-vis dos compostos da série TPT-Oxadiazol, em solução de CHCl_3 com concentração de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	98
Figura 66. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Oxadiazol, excitados em 355 nm, em solução de CHCl_3	99

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Análise retrossintética dos compostos da série TPT-Alcoxi.	40
Esquema 2. Síntese do 1,3,5-triaminobenzeno (3). (a) CHCl_3 , H_2SO_4 fumegante, NaN_3 , 80 °C, 6 h; (b) THF, Metanol, H_2 , Pd/C, t.a, 3 h.	41
Esquema 3. Síntese da Anilina-4C12 (6). (a) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , butanona, 80 °C, 24 h; (b) HCl, H_2O , 100 °C, 24 h.	43
Esquema 4. Síntese da Anilina-3,4,C12 (10). (a) KI, K_2CO_3 , DMF, $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, 90 °C, 24 h; (b) NaNO_2 , CH_2Cl_2 , SiO_2 , HNO_3 , t.a, 1 h; (c) H_2 , THF, Pd/C, t.a, 16 h.	45
Esquema 5. Síntese da Anilina-3,4,5C12 (14). (a) K_2CO_3 , DMF, $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, 80 °C, 24 h; (b) NaNO_2 , CH_2Cl_2 , SiO_2 , HNO_3 , t.a, 1 h; (c) H_2 , THF, Pd/C, t.a, 16 h.	46
Esquema 6. Síntese das moléculas finais TPT-Alcoxi, com variações nas posições e números de substituintes. (a) HBF_4 , THF, CH_2Cl_2 , NaNO_2 , 0 °C, 35 min; (b) THF, metanol, 1,3,5-triaminobenzeno, piridina, 50 °C, 6 h; (c) Piridina, CuSO_4 , 130 °C, 24 h.	48
Esquema 7. Síntese das anilinas derivadas do catecol (4). (a) KI, K_2CO_3 , DMF, respectivo haleto de alquila, 90 °C, 24 h; (b) NaNO_2 , CH_2Cl_2 , SiO_2 , HNO_3 , t.a, 1 h; (c) H_2 , THF, Pd/C, t.a, 16 h.	50
Esquema 8. Síntese das moléculas finais TPT-Alcoxi-3,4 substituídas. (a) HBF_4 , CH_2Cl_2 , NaNO_2 , 0 °C, 35 min; (b) THF, metanol, piridina, 1,3,5-triaminobenzeno (3), t.a, 6 h; (c) piridina, CuSO_4 , 24 h.	51
Esquema 9. Síntese do derivado metoxilado do <i>tris</i> (<i>N</i> -feniltriazol) TPT-Alcoxi-4OMe. a) THF; b) DMF, piridina e CuSO_4 . (a) HBF_4 , NaNO_2 ; (b) THF, Metanol, 1,3,5-triaminobenzeno (3), 50 °C, 6 h; (c) Piridina, CuSO_4 , 130 °C, 24 h.	53
Esquema 10. Análise retrossintética para a série TPT-Ester.	66
Esquema 11. Síntese da unidade TPT-COOH. (a) HBF_4 , NaNO_2 0°C, 35 min; (b) Metanol, THF, 1,3,5-triaminobenzeno (3), 50 °C, 6 h; (c) Piridina, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 110 °C, 24 h; (d) Etanol, KOH, 100 °C, 24 h.	68
Esquema 12. Síntese das moléculas finais da série TPT-Ester. (I) SOCl_2 , DMF, 90 °C, 16 h; (II) Piridina e respectivo álcool, 130 °C, 24 h.	70
Esquema 13. Análise retrossintética dos compostos da série TPT-Oxadiazol.	86
Esquema 14. Síntese dos tetrazóis com substituições dodecilóxi. (a) CH_2Cl_2 , THF, HBF_4 , NaNO_2 , 0 °C, 35 min; (b) Butanona, KCN, CuCN , 80 °C, 6 h; (c) DMF, NaN_3 , NH_4Cl , 120 °C, 24 h.	87

Esquema 15. Síntese das moléculas finais da série TPT-Oxadiazol. (i) SOCl_2 , DMF, 90 °C, 16 h; (b) Piridina e respectivo tetrazol, 110 °C, 24 h.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da luminescência de acordo com o modo de excitação.....	33
Tabela 2. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Alcóxi, com variação térmica de 10 °C/min.	60
Tabela 3. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Alcóxi.....	65
Tabela 4. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Ester.	81
Tabela 5. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Ester	85
Tabela 6. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Oxadiazol	97
Tabela 7. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Oxadiazol	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ch – Colestérico
- Col_h – Colunar hexagonal
- Col_{ob} – Colunar oblíquo
- Col_r – Colunar retangular
- DSC – Escaneamento diferencial de varredura [*Differential scanning calorimetry*]
- FGI – Interconversão de grupo funcional [*Functional group interconversion*]
- MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada
- N – Nemático
- N* – Nemático quirral
- N_D – Nemático discótico
- OLED – Diodo orgânico Emissor de luz [*Organic light-emitting diode*]
- OSC – Célula solar orgânica [*Organic solar cell*]
- OFET – Transistores orgânicos de efeito de campo [*Organic field-effect transistor*]
- pH – Potencial hidrogeniônico
- ppm – Parte por milhão
- RMN de ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono
- RMN de ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- Sm – Esmético
- SmA – Esmético A
- SmB – Esmético B
- SmC – Esmético C
- SmE – Esmético E
- TGA – Análise termogravimétrica [*Thermogravimetric analysis*]
- T.a – Temperatura ambiente
- TPT – *tris*(*N*-feniltriazol) [*tris*(*N*-phenyltriazole)]
- UV-vis – Ultravioleta-vísivel
- DRX – Difração de raios X

SUMÁRIO

1	Introdução	15
1.1	Cristais Líquidos.....	15
1.1.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	17
1.1.2	Cristais Líquidos Termotrópicos	19
1.1.2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos.....	20
1.1.2.1.1	<i>Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos – Mesofase Nemática (N)</i>	21
1.1.2.1.2	<i>Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos – Mesofase Esmética (Sm)</i>	22
1.1.2.1.3	<i>Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos– Mesofase Colestérica ou Nemática Quiral (Ch ou N*)</i>	23
1.1.2.2	Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	24
1.1.2.2.1	<i>Mesofase de Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos – Mesofase Nemática Discótica (N_D)</i>	24
1.1.2.2.2	<i>Mesofase de Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos – Mesofases Colunares</i> ...	25
1.1.2.3	Cristais Líquidos Termotrópicos Não Convencionais – <i>Star-Shaped</i>	27
1.1.3	Estudo das Propriedades Mesomórficas	29
1.1.3.1	Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP).....	30
1.1.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31
1.1.3.3	Difração de Raios X de Cristais Líquidos Discóticos – Mesofases Colunares	31
1.2	Luminescência.....	32
1.3	<i>Tris(N-feniltriazol) (TPT)</i>	36
2	Objetivos	37
2.1	Objetivos Gerais	37
2.2	Objetivos Específicos	38
3	Resultados e Discussão	39
3.1	Série TPT-Alcóxi	39
3.1.1	Planejamento Sintético	39

3.1.2	Síntese e Caracterização Molecular.....	41
3.1.3	Estudo das Propriedades Térmicas.	55
3.1.4	Estudo das Propriedades Óticas	62
3.2	Série TPT-Ester	65
3.2.1	Planejamento Sintético.....	66
3.2.2	Síntese e Caracterização Molecular.....	67
3.2.3	Estudo das Propriedades Térmicas	73
3.2.4	Estudo das Propriedades Óticas	81
3.3	Série TPT-Oxadiazol.....	85
3.3.1	Planejamento Sintético.....	85
3.3.2	Síntese e Caracterização Molecular.....	87
3.3.3	Estudo das Propriedades Térmicas	91
3.3.4	Estudo das Propriedades Óticas	97
4	Parte Experimental	101
4.1	Instrumentação	101
4.2	Procedimentos Sintéticos	102
5	Conclusões.....	132
6	Referências Bibliográficas^{120,121}.....	134
7	Anexos.....	143
7.1	Anexo (I) – Permissão de Reprodução.....	143
7.1.1	Anexo (I) – A – Permissão de Reprodução.....	143
7.1.2	Anexo (I) – B – Permissão de Reprodução.....	144
7.1.3	Anexo (I) – C – Permissão de Reprodução.....	145
7.2	Anexo (II) – HRMS-APPI, RMN de ¹ H e ¹³ C - Derivados do TPT.....	146
7.2.1	Anexo (II) – A – HRMS-APPI.....	146
7.2.2	Anexo (II) – B –RMN de ¹H.....	149
7.2.3	Anexo (II) – C – RMN de ¹³C	154
7.3	Anexo (III) – Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 657, 147-155.	162

1 Introdução

Semicondutores orgânicos têm ganhado cada vez mais espaço no mercado tecnológico de dispositivos optoeletrônicos, sendo aplicado em células solares orgânicas (OSC), diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). Eles apresentam fácil processabilidade, baixo custo, baixa massa e alta maleabilidade, quando comparados a semicondutores inorgânicos. Apesar destas vantagens, ainda existem problemas em relação aos semicondutores inorgânicos, como a instabilidade e decomposição dos materiais, além da relativa baixa eficiência.¹⁻⁷ Entretanto, com advento de novas metodologias em síntese orgânica, busca-se contornar estes problemas, preparando-se novos materiais que apresentem maior eficiência e robustez. Cristais líquidos são ótimos candidatos para serem aplicados nesses dispositivos e têm atraído interesse, principalmente por apresentarem propriedades de auto-regeneração, auto-organização e respostas rápidas a estímulos externos como campos magnéticos e campos elétricos.⁸⁻¹⁷ Dado o exposto, este trabalho tem por objetivo o planejamento, a síntese e a caracterização térmica e ótica de novos compostos possuindo comportamento líquido-cristalino e com potencial aplicação em dispositivos opto-eletrônicos.

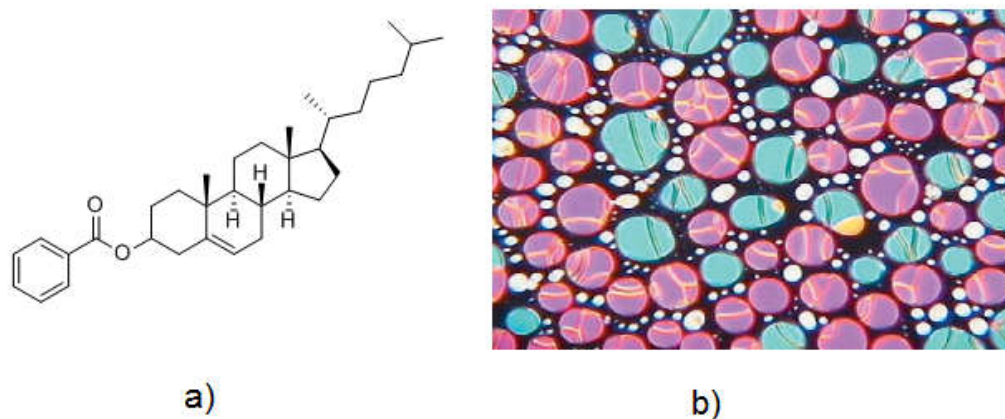
1.1 Cristais Líquidos

Cristais líquidos, também conhecidos por mesógenos, são compostos que apresentam um estado intermediário da matéria, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Nesse estado da matéria, chamado de mesofase, os compostos podem combinar a propriedade de anisotropia ótica de sólidos cristalinos com a propriedade de fluidez, característica dos líquidos isotrópicos. Apesar disso, esse estado da matéria pode apresentar propriedades de auto-organização, auto-alinhamento, auto-regeneração e alta susceptibilidade a campos elétricos ou magnéticos, inexistentes nos sólidos cristalinos e nos líquidos isotrópicos, sendo muitas vezes a ideia de um estado intermediário errônea.¹⁸⁻²¹

O descobrimento dos cristais líquidos aconteceu em 1888, quando o botânico Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1858-1927), trabalhando com derivados do colesterol no Instituto de Fisiologia Vegetal na Universidade de Praga, percebeu que o benzoato de

colesterila possuía dois pontos de fusão. Quando aquecido, ele transitava de um sólido para um líquido turvo, em 145,5 °C, e posteriormente para um líquido transparente em 178,5 °C. Além disso, percebeu que no resfriamento, pouco antes de cristalizar, esse líquido turvo apresentava iridescência. Após várias tentativas de purificação, Reinitzer percebeu que não existiam impurezas em sua amostra e enviou o composto ao físico Otto Lehmann, o qual já era reconhecido por seus conhecimentos em ótica de cristais. Após experimentos realizados em seu microscópio ótico de luz polarizada, de sua própria concepção, percebeu que o líquido turvo era um novo estado da matéria e cunhou o termo “cristal fluente”, que mais tarde ficou conhecido por “cristal líquido”. Até então, eram conhecidos apenas os três estados clássicos da matéria – sólido, líquido e gasoso. Graças aos estudos realizados por Reinitzer e Lehmann, o estado líquido-cristalino foi descoberto.^{19,22,23} A figura 1 mostra a estrutura do benzoato de colesterila e a textura observada em microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) do composto na mesofase.²⁴

Figura 1. a) Estrutura do benzoato de colesterila; b) Fotomicrografia observada em MOLP do benzoato de colesterila, na mesofase.²⁴

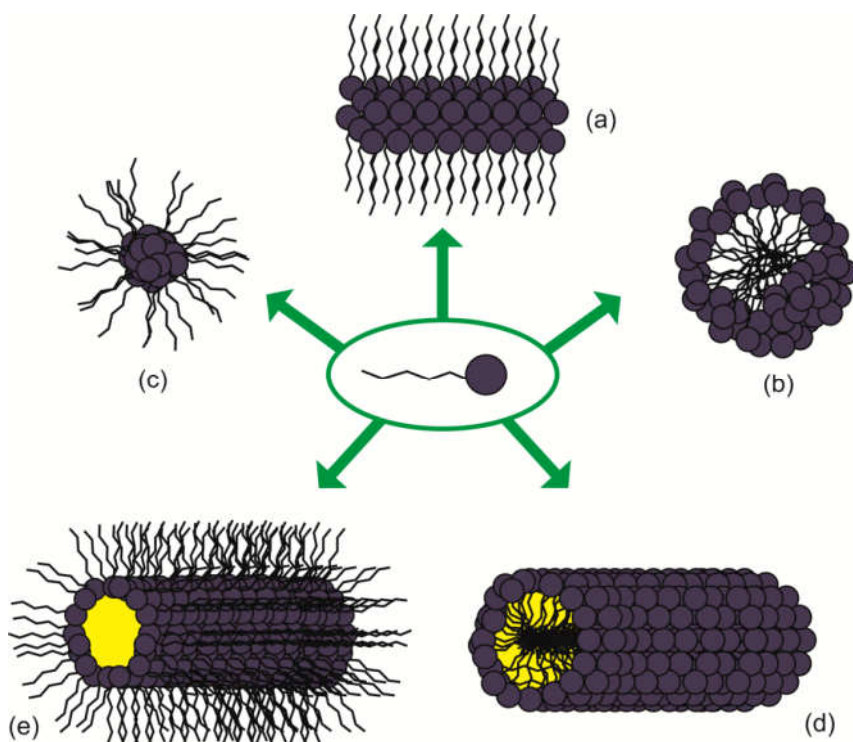


Os cristais líquidos podem ser subdivididos em duas classes principais, de acordo com os parâmetros físicos mais relevantes em suas transições de fase. Quando a transição para a mesofase ocorre pela influência de solventes e concentração relativa de compostos anfifílicos, formando agregados moleculares, o fenômeno é chamado de mesomorfismo liotrópico. Quando a transição para a mesofase ocorre majoritariamente devido a variações na temperatura, o fenômeno é conhecido por mesomorfismo termotrópico.⁸

1.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

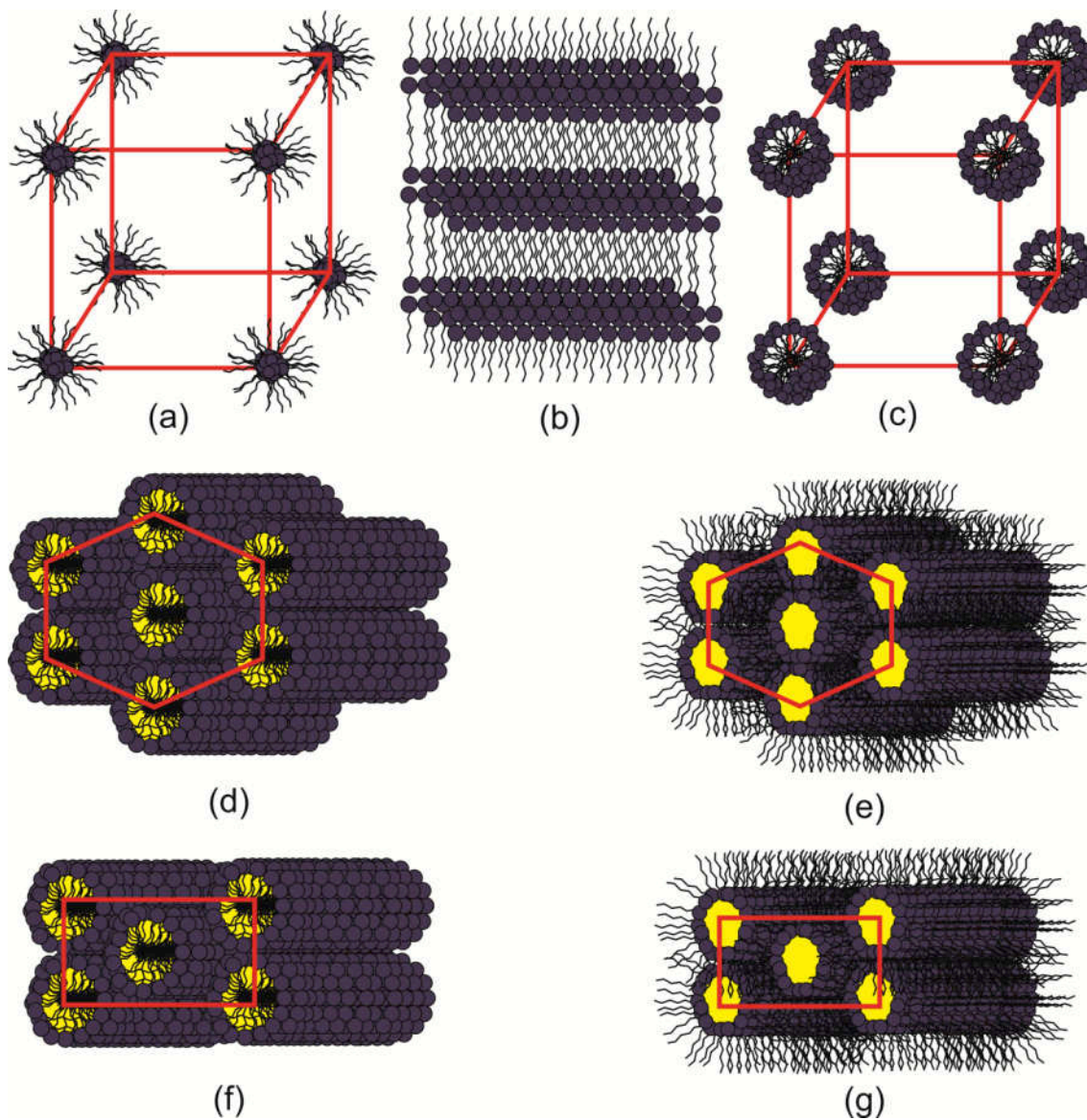
Moléculas com comportamento líquido-cristalino liotrópico são constituídas por moléculas anfifílicas que em solução, para minimizar as repulsões eletrostáticas, formam superestruturas conhecidas por micelas. Em uma molécula anfifílica coexiste uma região polar, geralmente sendo a cabeça e uma parte apolar, geralmente um hidrocarboneto saturado. As transições de fase ocorrem de acordo com as variações de temperatura, pressão e concentração relativa dos diferentes componentes, sendo observado com frequência em sistemas biológicos. Devido a grande variedade de formas que as moléculas anfifílicas podem se arranjar, existem várias formas que as micelas podem ocorrer. Vários arranjos estruturais podem ser observados, sendo as mais comuns a micela normal esférica, micela reversa esférica, micela normal colunar, micela reversa colunar e superestrutura lamelar, mostradas na figura 2.²⁵⁻²⁷

Figura 2. Representação de molécula anfifílicas formando agregados moleculares. a) superestrutura lamelar; b) micela normal esférica; c) micela reversa esférica; d) micela normal colunar; e) micela reversa colunar.



Estas micelas podem se organizar de diferentes formas, formando então as mesofases em cristais líquidos liotrópicos. Os arranjos mais comuns são em hexágonos, retângulos, cubos e organizações lamelares, como mostrado na figura 3.²⁵⁻²⁷

Figura 3. Representação esquemática de agregados moleculares formando mesofases liotrópicas. (a) Mesofase micelar cúbica; (b) Mesofase lamelar; (c) Mesofase micelar cúbica; (d) Mesofase hexagonal; (e) Mesofase hexagonal; (f) Mesofase retangular; (g) Mesofase retangular.



1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

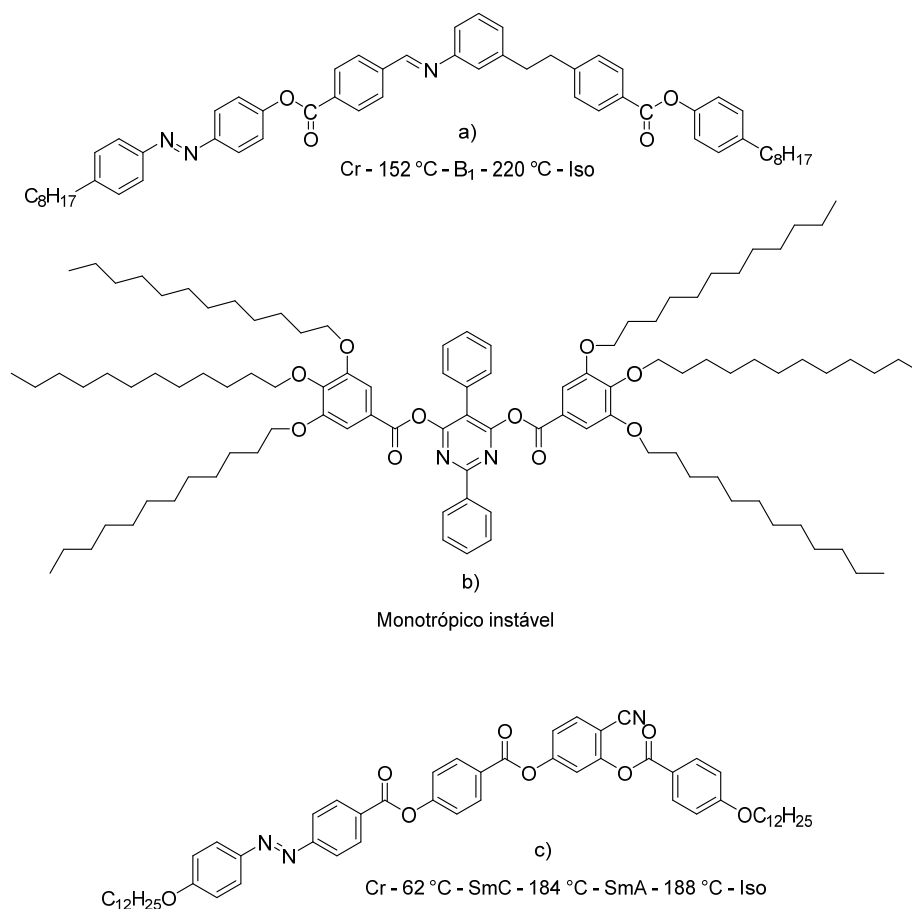
Cristais líquidos termotrópicos possuem a transição para a mesofase promovida por variação na temperatura, onde a mesofase pode ocorrer tanto no processo de aquecimento e resfriamento, conhecido como mesomorfismo enantiotrópico, ou ocorrendo apenas no resfriamento, chamado de mesomorfismo monotrópico. O requisito essencial para o mesomorfismo termotrópico é anisotropia em sua geometria molecular, conhecido por anisometria. Quando a molécula possui um dos eixos moleculares muito maior que os outros dois, no formato de um bastão, o composto é chamado de cristal líquido termotrópico calamítico. Quando o composto possui dois eixos moleculares muito maiores que um eixo molecular, ele se apresenta no formato de um disco, sendo então chamado de cristal líquido termotrópico discótico.¹⁸

A caracterização do mesomorfismo pode ser feita através de um microscópio ótico de luz polarizada (MOLP), onde cada mesofase apresenta diferentes texturas, sendo um reflexo da organização espacial das moléculas. Porém, apesar de poderosa, essa técnica nem sempre é suficiente para sua completa caracterização, sendo utilizada também a difração de raios X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) como técnicas complementares.^{24,28}

De forma geral, os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por uma unidade central rígida (podendo ser ciclos ou policiclos aromáticos ou heteroaromáticos), unidos por grupos conectores (como amidas, ésteres, ligações C=C; C≡C; N=N) e com cadeias terminais flexíveis, como cadeias alquílicas ou alcóxidas.²⁹

Além das geometrias calamíticas e discóticas, compostos com propriedades líquido-cristalinas podem se apresentar em estruturas não convencionais, como na forma de anéis^{17,30}, estrelas³¹⁻⁴³, banana⁴⁴⁻⁴⁶, bastão de hóquei⁴⁷⁻⁵⁰, cone⁵¹, borboleta⁵², dentre outros, conforme é mostrado na figura 4.^{53,54}

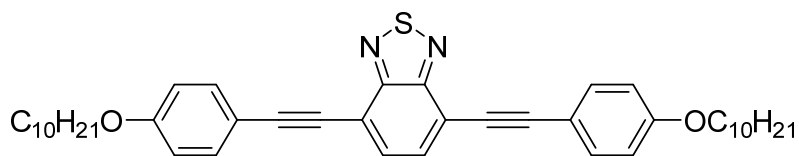
Figura 4. Exemplos de cristais líquidos não convencionais. a) Formato banana; b) Formato borboleta; c) formato bastão de hóquei. B₁ – Banana 1; SmC – Esmético C; SmA – Esmético A.



1.1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos podem apresentar três tipos principais de mesofases, conhecidas por nemática (N), esmética (Sm) e nemática quiral ou colestérica (N* ou Ch). Um composto com propriedades líquido-cristalinas termotrópicas calamíticas pode apresentar uma ou mais mesofases, sendo o processo reprodutível, caso não haja decomposição molecular com o aumento da temperatura.⁵⁵ Um exemplo de molécula com propriedades líquido-cristalinas calamítica é mostrado na figura 5.⁵⁶

Figura 5. Exemplo de molécula calamítica que apresenta propriedades líquido-cristalinas. Cr – Cristal; SmC – Esmético C; N – Nemático; Iso – Isotrópico.

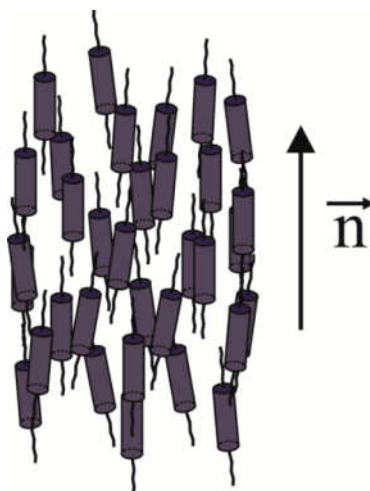


Cr - 126,2 °C - SmC - 130,6 °C - N - 158,9 °C - Iso

1.1.2.1.1 Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos – Mesofase Nemática (N)

Em uma mesofase nemática, os centros de massa das moléculas se encontram distribuídos aleatoriamente no espaço, sem existir organização posicional e possuindo livre rotação em torno de seu eixo molecular principal. Entretanto, as moléculas se encontram umas paralelas as outras, possuindo organização orientacional, sendo esta correlação mantida até dimensões muito grandes em comparação com o seu tamanho molecular. A orientação média das moléculas é descrita por um vetor unitário \mathbf{n} , chamado diretor, o qual se apresenta paralelo à orientação molecular. A figura 6 mostra uma representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional nemático.

Figura 6. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional nemático.



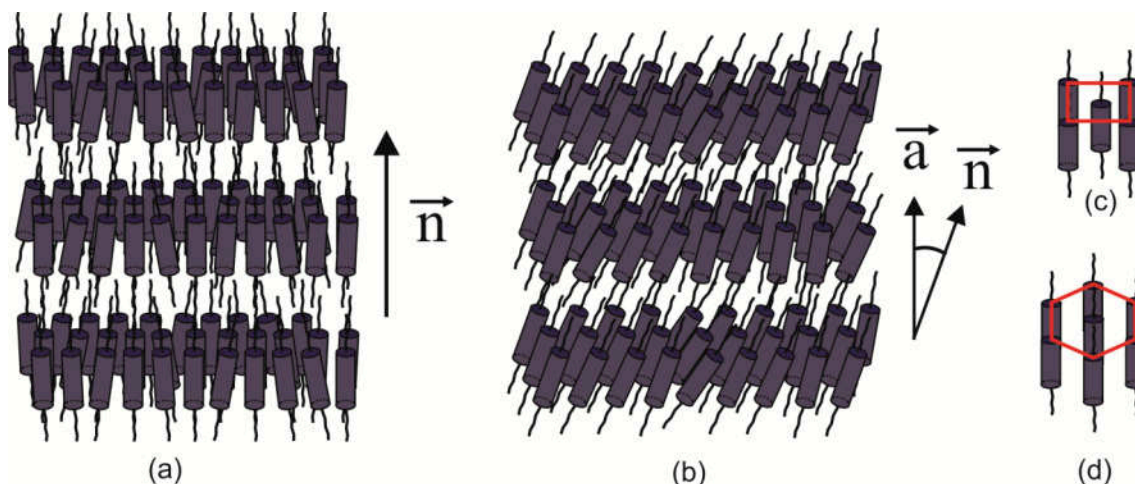
1.1.2.1.2 Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos – Mesofase Esmética (Sm)

Em uma mesofase esmética, os centros de massa das moléculas se encontram periodicamente distribuídos em camadas, apresentando organização posicional e orientacional, sendo esta mesofase mais organizada que a nemática. As camadas podem se deslizar umas sobre as outras, fato ao qual a fluidez desta mesofase é atribuída.⁵⁷

Devido às diferentes orientações moleculares que podem existir dentro da camada, existe um grande número de mesofases possíveis na fase esmética, as quais são indicadas e diferenciadas pelas letras A, B, C, ..., K, de acordo com a ordem cronológica de descobrimento.⁵⁷

As mesofases esméticas podem ainda ser subdivididas em dois grupos, conhecidos por estruturados e não estruturados. Em uma mesofase esmética não estruturada, não existe correlação posicional das moléculas dentro da camada, como por exemplo, nas mesofases esmética A (SmA) e esmética C (SmC), sendo estas mesofases as mais comumente encontradas. Já em uma mesofase esmética estruturada, as moléculas apresentam organização entre si dentro de uma mesma camada, como na mesofase esmética B (SmB), em que as moléculas apresentam correlação hexagonal, ou na mesofase esmética E (SmE), apresentando correlação retangular. A figura 7 mostra a representação esquemática das mesofases esméticas A (SmA), esmética C (SmC), esmética B (SmB) e esmética E (SmE).⁵⁷

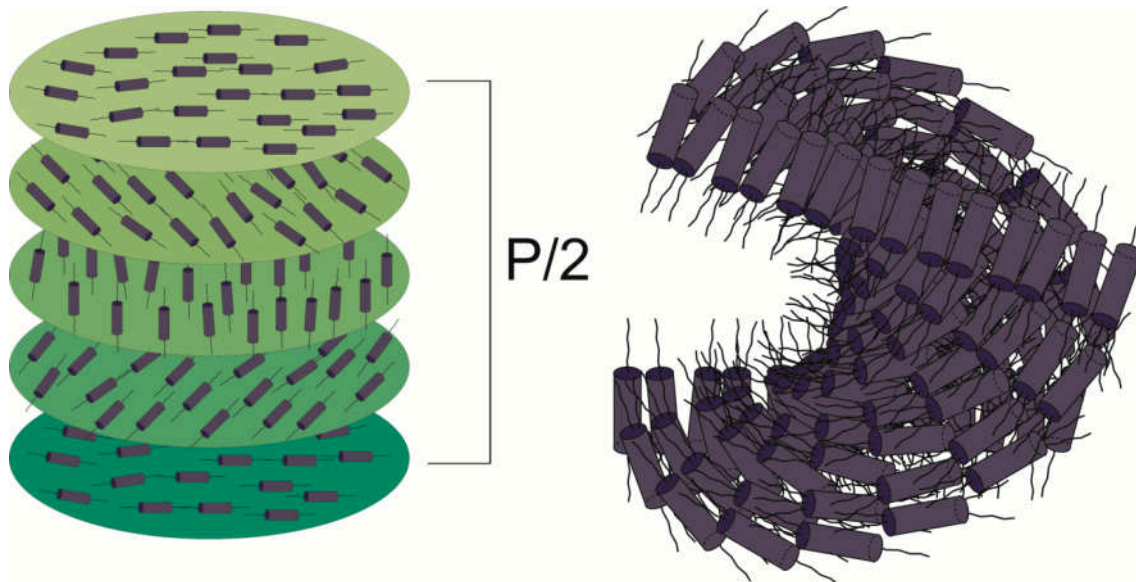
Figura 7. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional. a) Esmético A (SmA); b) Esmético C (SmC); c) Esmético B (SmB); d) Esmético E (SmE).



1.1.2.1.3 Mesofases de Cristais Líquidos Calamíticos– Mesofase Colestérica ou Nemática Quiral (*Ch* ou *N**)

A mesofase nemática quiral, também conhecida como colestérica (devido ao fato das primeiras moléculas apresentarem esse tipo de mesomorfismo serem derivadas do colesterol), pode ser interpretada como uma torção contínua de domínios nemáticos. Como consequência da quiralidade, existe uma torção ao passo de hélice P com a sobreposição das moléculas, existindo uma relação entre temperatura e comprimento de onda da luz, fazendo com que esses materiais possuam grande aplicabilidade em termômetros encapsulados em filmes finos. Nesta mesofase, os centros de massa das moléculas estão distribuídos aleatoriamente no espaço, apresentando ordem orientacional e não possuindo ordem posicional. Uma representação esquemática de moléculas com geometria calamítica em um arranjo nemático quiral é mostrado na figura 8.⁵⁸

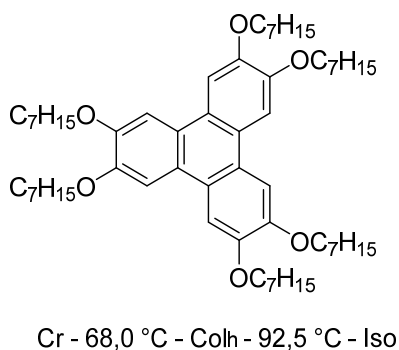
Figura 8. Representação esquemática de moléculas calamíticas em um arranjo organizacional nemático quiral.



1.1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Os cristais líquidos termotrópicos discóticos, descobertos por Chandrasekhar em 1977, podem apresentar dois grupos principais de mesofases. No primeiro grupo as moléculas não possuem organização posicional, e possuem só uma orientação preferencial, neste caso as moléculas apresentam mesomorfismo discótico nemático (N_D). Porém, por consequência de sua geometria e da interação intermolecular, as moléculas podem se sobrepor formando colunas.^{18,59,60} Essa sobreposição ocorre devido à interações π - π de moléculas vizinhas, conhecido como π -stacking.^{11,18,61} Um exemplo de molécula com propriedades líquido-cristalinas e geometria discótica é mostrada na figura 9.⁶²

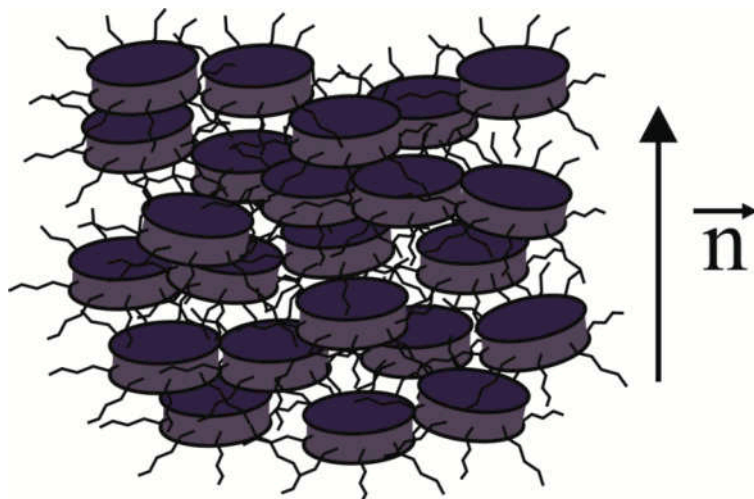
Figura 9. Exemplo de molécula discótica possuindo propriedades líquido-cristalinas. Cr – Cristal; Col_h – Colunar hexagonal; Iso – Isotrópico.



1.1.2.2.1 Mesofase de Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos – Mesofase Nemática Discótica (N_D)

Em uma mesofase discótica nemática (N_D), os centros de massa das moléculas se encontram dispostos aleatoriamente no espaço, não possuindo organização posicional e possuindo liberdade de rotação e translação. Porém as moléculas se encontram orientadas de modo aproximadamente paralelo umas às outras, seguindo uma orientação preferencial segundo o vetor diretor \mathbf{n} , orientado perpendicularmente ao plano dos discos, como mostrado na figura 10.

Figura 10. Representação esquemática de moléculas discóticas em um arranjo nemático discótico.

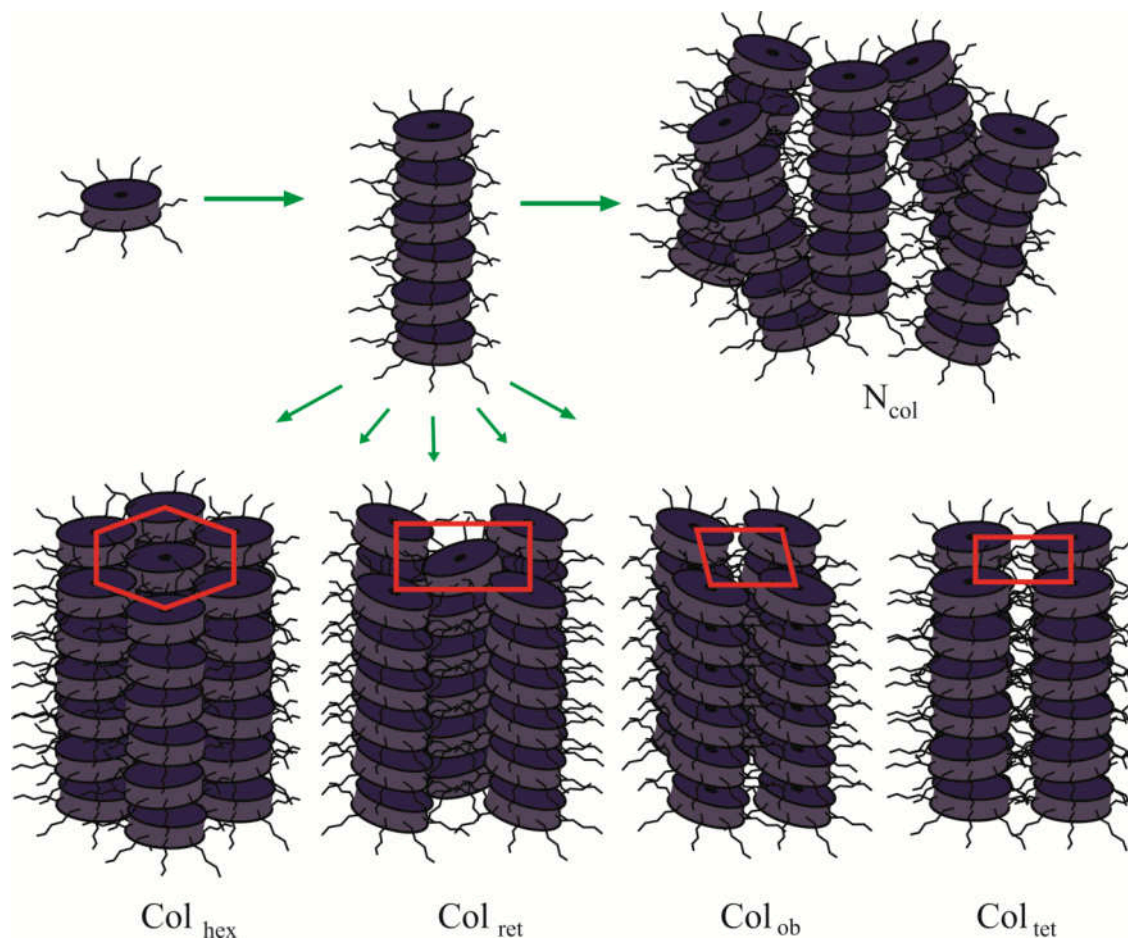


1.1.2.2.2 Mesofase de Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos – Mesofases Colunares

Em uma mesofase colunar (Col), os centros de massa das moléculas se encontram organizados em camadas, onde ocorre a automontagem das moléculas em colunas. Devido às várias formas que as colunas podem se organizar no espaço, existem diferentes tipos de mesofases colunares, sendo as mais comuns a colunar hexagonal, a colunar retangular, a colunar oblíqua e a tetragonal. Caso haja um centro quiral na unidade mesogênica, existe uma torção ao passo de hélice P na sobreposição dos discos, como em uma mesofase colestérica.⁶³⁻

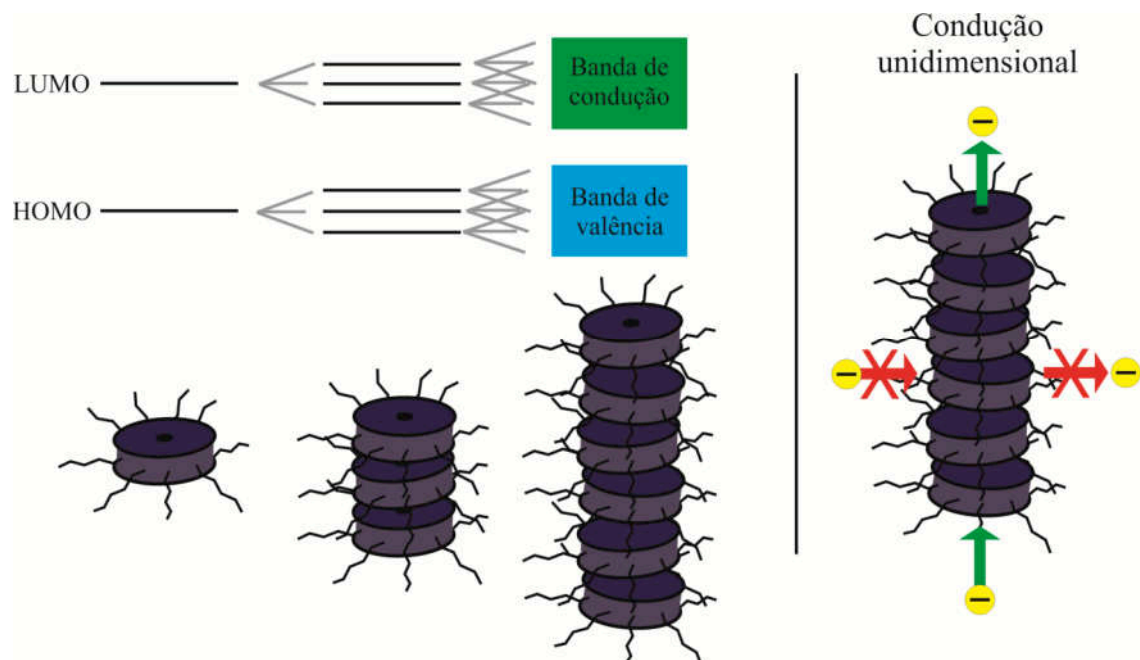
⁶⁵ Uma representação esquemática de moléculas discóticas formando arranjos colunares é mostrado na figura 11.

Figura 11. Representação esquemática de moléculas discólicas formando um arranjo colunar. As colunas podem se organizar em hexágonos (Colunar hexagonal - Col_h), retângulos (Colunar retangular - Col_{ret}), losangos (Colunar oblíqua - Col_{ob}) ou quadrados (Colunar tetragonal - Col_{tet})



Com a sobreposição dos orbitais π , existe a formação de uma banda de condução no sentido das colunas, originando uma grande gama de aplicações, já que nessa mesofase os compostos se comportam como nanofios, apresentando a propriedade de condução eletrônica no sentido da coluna rodeados por cadeias alifáticas isolantes.⁶⁶⁻⁶⁹ A figura 12 mostra uma representação esquemática de uma coluna isolada conduzindo carga de forma unidimensional.

Figura 12. Representação esquemática de uma coluna isolada atuando como nanofio.

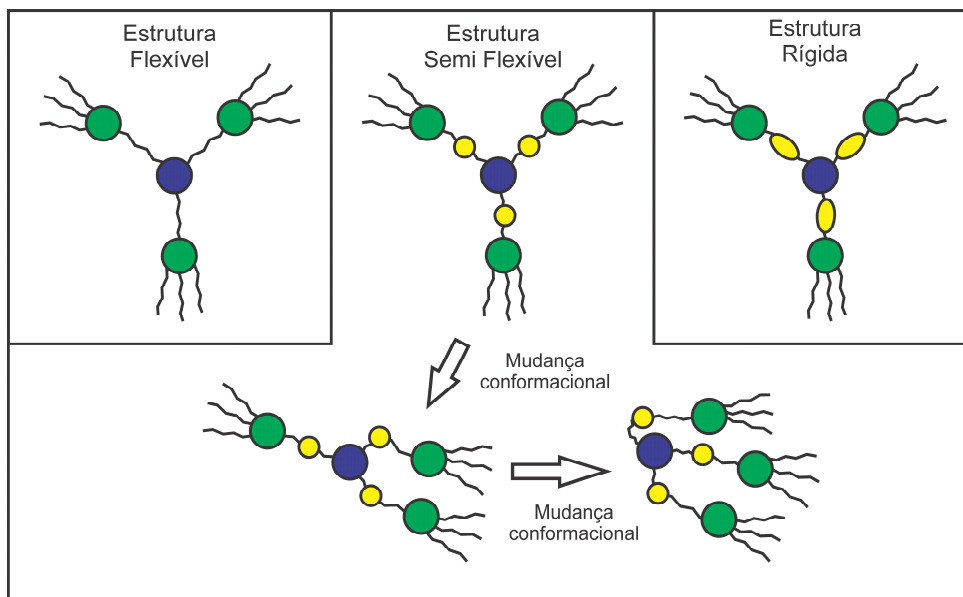


1.1.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Não Convencionais – *Star-Shaped*

Cristais líquidos em forma de estrela são compostos que quando na forma estendida e mais simétrica, apresenta similaridade à forma de uma estrela. Mesógenos estrelados são de interesse científico e tecnológico por sua organização e funcionalidade, podendo ocorrer a modificação das propriedades líquido-cristalinas pela incorporação de outras moléculas por interações supramoleculares *guest-host*.

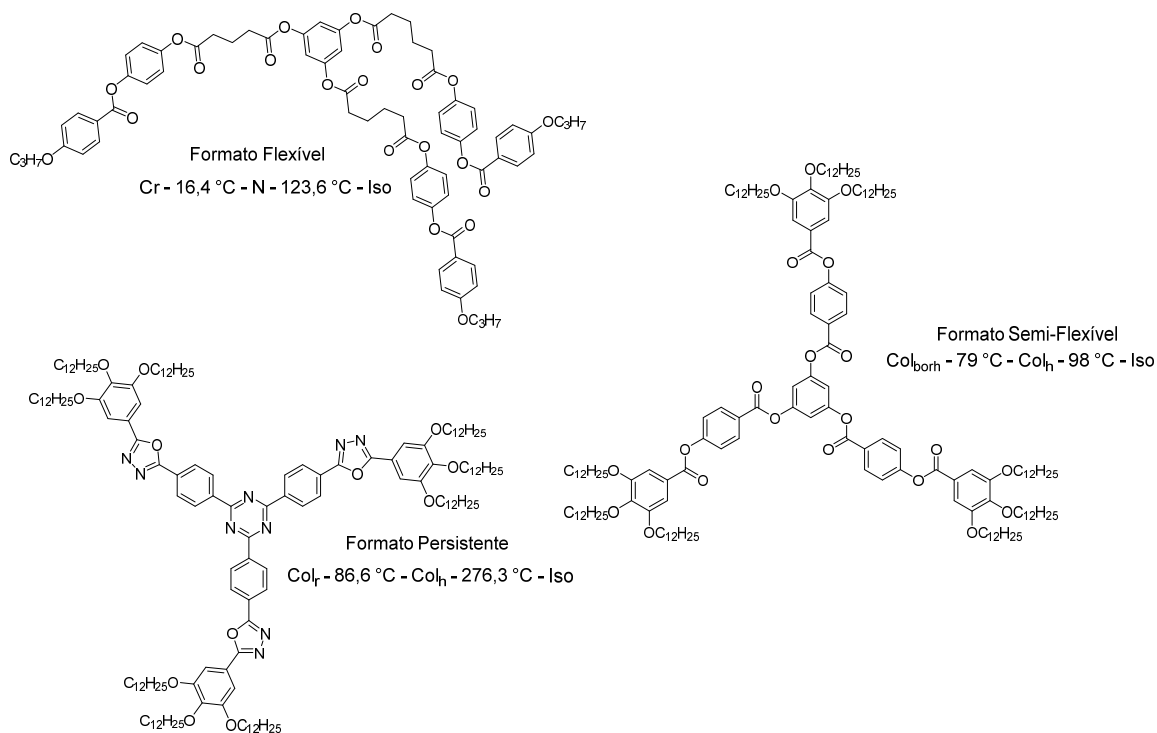
Moléculas com geometria Star Shaped podem ser subdivididas em 3 grupos, de acordo com sua estrutura molecular, conhecidos por flexível, semi-flexível e formato persistente. A figura 13 mostra a representação esquemática de moléculas com geometria *star shaped* em diferentes arranjos conformacionais.

Figura 13. Diferentes classificações de cristais líquidos *Star-Shaped*.



Moléculas com geometria *star-shaped* flexível podem adotar formatos estendidos, se assemelhando a bastões, gerando em geral mesofases calamíticas. Moléculas com geometria semi-flexível podem adotar conformações se assemelhando tanto a bastões e discos, podendo apresentar mesofases calamíticas, discóticas e não convencionais, podendo formar agregados cúbicos minimizando as repulsões eletrostáticas. Moléculas com formato persistente se assemelham a discos, formando mesofases discóticas. Um exemplo de molécula em forma de estrela flexível, semi-flexível e formato persistente é mostrado na figura 14.^{36,38,70}

Figura 14. Exemplo de mesógenos em forma de estrela. Cr – Cristal; Iso – Isotrópico; N – Nemática; Col_{borh} – Fase colunar ortorrômbica de corpo-centrado; Col_h – Colunar hexagonal; Col_r – Colunar retangular.



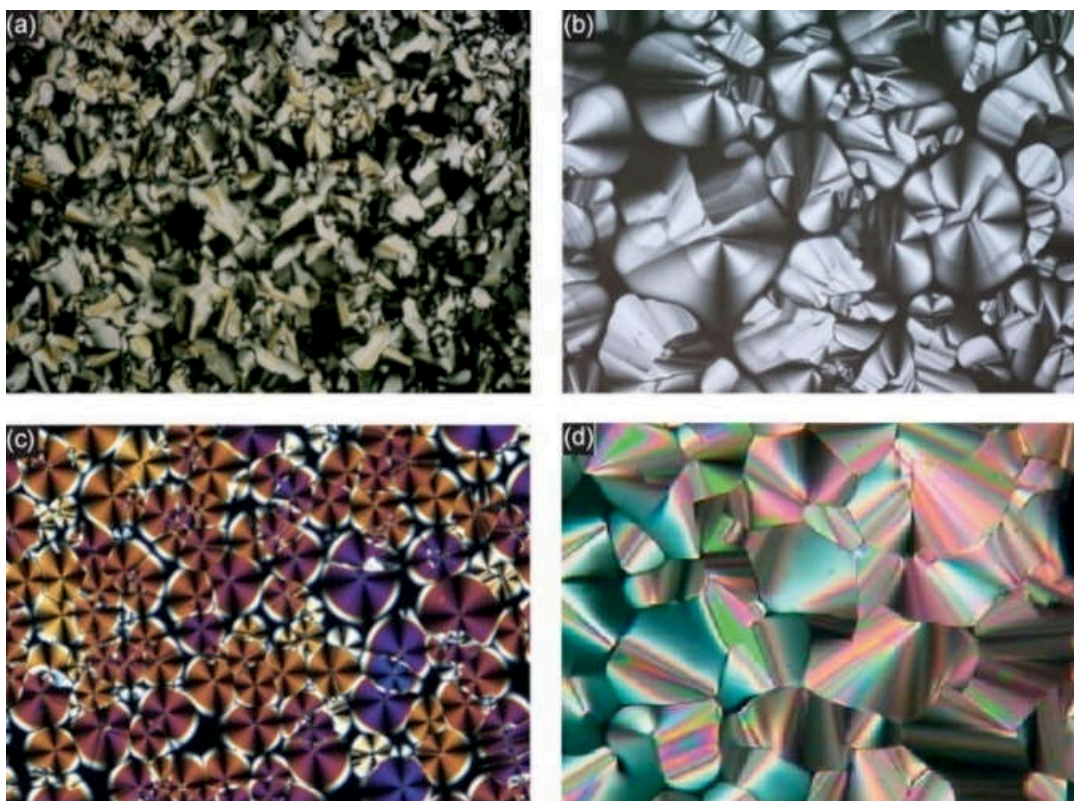
1.1.3 Estudo das Propriedades Mesomórficas

As propriedades mesomórficas dos cristais líquidos geralmente são investigadas por três técnicas complementares, sendo elas a microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difração de raios X (DRX). Combinando os resultados obtidos por elas, pode-se quantificar as energias envolvidas nas transições de fase, as temperaturas de transição de fase e a organização dos mesógenos na mesofase.

1.1.3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

A microscopia ótica de luz polarizada equipada com forno de temperatura controlada pode fornecer duas informações sobre um composto com propriedades líquido-cristalinas. A primeira é a temperatura de transição de fase e a segunda é a textura observada, sendo fatores diretamente relacionados a organização molecular na mesofase. O fundamento da técnica é baseado no fato de materiais anisotrópicos, como sólidos cristalinos e cristais líquidos, alterarem o plano de polarização da luz quando observados através de luz polarizada. Como consequência, ocorre a defasagem da luz ao atravessar o material, formando uma imagem conhecida por textura. A caracterização da mesofase é então feita comparando a textura observada com texturas descritas na literatura.^{10,11,24,28} A figura 15 mostra algumas texturas de mesofases características de cristais líquidos discóticos, extraído de *Angewandte Chemie* 2007, 26, 4832-4887. *Publication Date: June 15, 2007*. Autorização de reprodução – Anexo (I) - A.

Figura 15. Diferentes texturas de cristais líquidos discóticos. a) *Fan-shaped* ; b) Focal cônica; c) esferulítica com cruz de malta; d) Pseudo focal cônica.¹¹



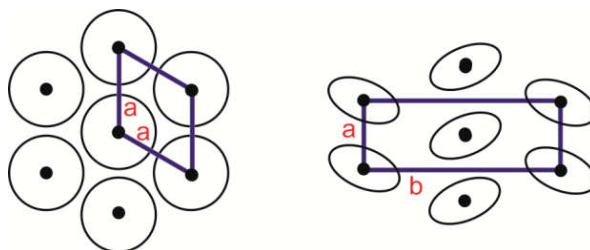
1.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é utilizada para confirmar as temperaturas de transição de fase e medir as energias envolvidas nesses processos. A amostra é colocada em um cadinho de alumínio, o qual é submetido a um aumento de temperatura controlado, acompanhado por um cadinho contendo um material de referência, submetido às mesmas condições. Assim, pode-se medir a quantidade de calor necessária para variações de temperatura do sistema. Como resultado, obtém-se uma curva conhecida como termograma, onde no eixo X é representado a temperatura e no eixo Y é representado o fluxo de calor.^{11,71}

1.1.3.3 Difração de Raios X de Cristais Líquidos Discóticos – Mesofases Colunares

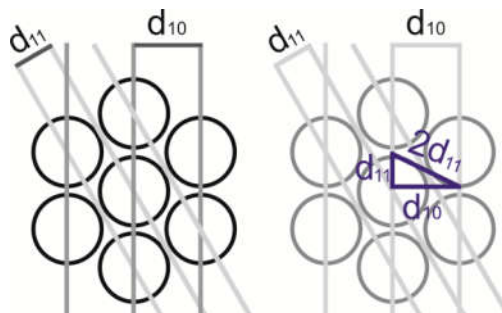
A difração de raios X fornece informações sobre a organização dos mesógenos na mesofase. A técnica se baseia na lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$), onde d é referente a distância dos planos de difração, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda utilizado na radiação eletromagnética e n um número inteiro. Assim, de acordo com o arranjo organizacional dos mesógenos diferentes difrações ocorrem. A figura 16 mostra o plano de vista 2D do arranjo hexagonal e retangular.^{10,11}

Figura 16. Plano de vista 2D dos arranjos colunar hexagonal e colunar retangular



De acordo com a simetria da célula unitária, existem diferentes razões entre os sinais difratados. A figura 17 mostra os planos de difração de uma célula unitária de mesofase colunar hexagonal, onde por relações trigonométricas, podemos perceber que $d_{10} = \sqrt{3}d_{11}$ e que o tamanho do disco é $2 \times d_{11}$.^{11,18}

Figura 17. Representação esquemática dos planos de difração em uma mesofase colunar hexagonal



1.2 Luminescência

O fenômeno de luminescência pode ser definido como a emissão de fótons no ultravioleta, visível ou infravermelho a partir de espécies eletronicamente excitadas. Quando uma molécula retorna ao seu estado fundamental após ser excitada, ela deve dissipar a diferença de energia entre os dois estados, podendo ocorrer de duas formas. No decaimento não-radiativo, a energia é transferida para mudanças conformacionais, rotação, vibração e translação da molécula. Já no decaimento radiativo a molécula libera a energia pela emissão de um fóton, conhecido este processo como luminescência.⁷²⁻⁷⁷

A luminescência pode ocorrer em todos os estados da matéria e pode ocorrer em compostos inorgânicos (d-d e 5d-4f, no caso dos terras raras), em organometálicas (d-d, d- π^* , π - π^* ou π -d) e em moléculas orgânicas (π - π^*), podendo ser classificada de acordo com as várias formas em que a molécula foi excitada, como mostrado na tabela 1.⁷²⁻⁷⁶

Tabela 1. Classificação da luminescência de acordo com o modo de excitação.

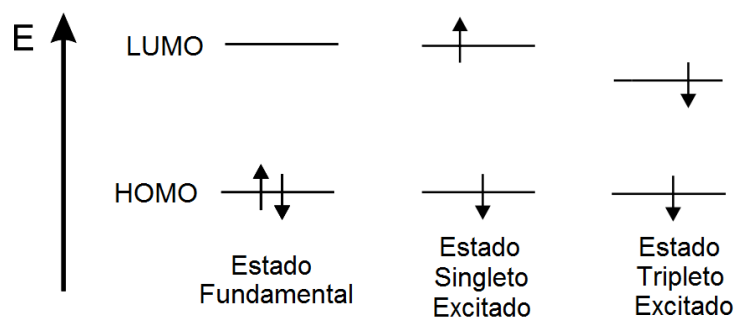
Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons
Radioluminescência	Radiação ionizante (Raios X, partículas α, β, γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após prévio armazenamento de energia
Quimioluminescência	Processos químicos
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrasom

A fotoluminescência pode ser subdividida ainda em dois grupos, a fluorescência e a fosforescência. A primeira distinção entre os dois fenômenos foi feita no século XIX, onde a fluorescência foi considerada como a emissão de luz que desaparece simultaneamente com o fim da excitação, enquanto a fosforescência persiste sua emissão após o fim da excitação, sendo apenas o tempo de resposta a diferenciação entre os dois fenômenos. Atualmente, é sabido que o fenômeno de fotoluminescência persiste nos dois casos após o fim da excitação, geralmente na ordem de 10^{-9} - 10^{-7} s para fluorescência e 10^{-3} a 1 s para a fosforescência. Entretanto sua distinção baseada apenas no tempo de decaimento é insuficiente para a correta interpretação do fenômeno.⁷³⁻⁷⁵

Na fluorescência, a molécula tem um elétron do orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital* – Orbital molecular ocupado de maior energia) promovido ao orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* – Orbital molecular desocupado de menor energia) mantendo a orientação antiparalela do spin eletrônico, tendo um spin total de 0. Seu retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente. Seguindo a regra de Russell-Saunders, obtemos a multiplicidade do sistema como um singleto (Multiplicidade = $2S+1$). Já na fosforescência, o elétron é promovido do HOMO ao LUMO e ocorre uma inversão de spin, de forma que os dois são paralelos e o spin total do sistema 1. O retorno ao estado fundamental é então proibido por spin, ocorrendo muito mais lentamente, fato que justifica a diferença entre os tempos de ocorrência dos dois fenômenos. Pela regra de Russell-

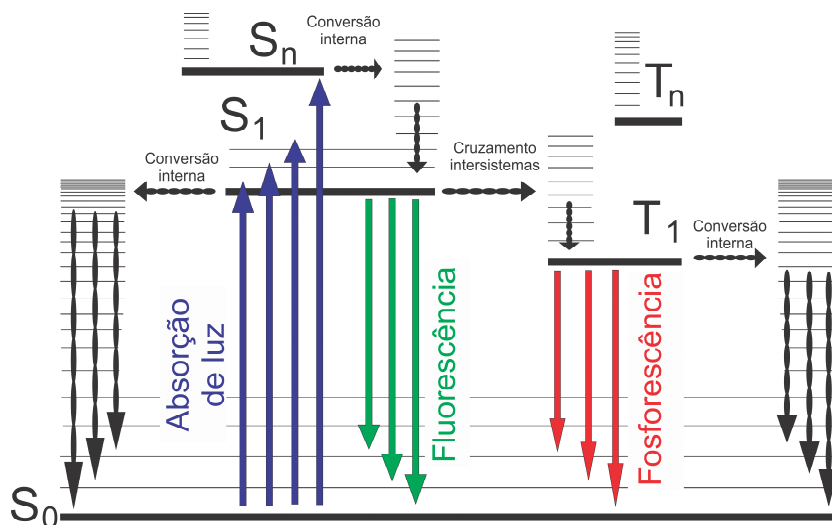
Saunders, o sistema possui a multiplicidade de um tripleto. A figura 18 mostra um esquema dos orbitais moleculares no estado fundamental, singleto excitado e tripleto excitado.⁷³⁻⁷⁶

Figura 18. Representação esquemática do estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado.



Uma vez que uma molécula é excitada pela absorção de um fóton, ela pode retornar ao estado fundamental pela emissão de um fóton, resultando na luminescência. Entretanto, vários outros caminhos de relaxamento podem competir com a fluorescência, como conversões internas, cruzamento intersistemas, transferência de carga intramolecular e mudanças conformacionais. O modelo mais completo para descrição do fenômeno de fotoluminescência foi proposto por Aleksander Jablonski e Jean Baptiste Perrin, sendo conhecido como diagrama de Perrin-Jablonski.⁷²⁻⁷⁸ O diagrama de Perrin-Jablonski para moléculas orgânicas é mostrado na figura 19, adaptado de *J. Org. Chem.* 2017, 825, 2739-2744. *Publication Date: February 2, 2017.* Autorização de reprodução – Anexo (I) - B.

Figura 19. Diagrama de Perrin-Jablonski. S = Singleto; T = Tripleto



Após a absorção da radiação eletromagnética, o elétron é promovido do estado S₀ ao S₁, S₂...S_n, e o decaimento pode ocorrer então de forma não radiativa, através de uma conversão interna ou de forma radiativa, existindo duas possibilidades. Se o decaimento ocorre de estados de mesma multiplicidade, existe o fenômeno de fluorescência. Se antes do decaimento o estado excitado passar por um cruzamento intersistemas, deixando de estar na forma de um singleto excitado e estando na forma de um tripleto excitado, o decaimento ao estado fundamental é conhecido por fosforescência.⁷²⁻⁷⁶

Uma vez que existe a competição de vários fenômenos no processo de decaimento eletrônico, é necessária a quantificação do processo de fluorescência, conhecida por rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) e, pode ser interpretada como a razão de fótons absorvidos e emitidos. Experimentalmente, o rendimento quântico de fluorescência pode ser calculado segundo a equação 1, utilizando-se o rendimento quântico de um composto padrão ($\Phi_{\text{padrão}}$), as áreas das bandas de emissão fluorescente de um composto padrão e da amostra de interesse, a absorvância no comprimento de onda usado na excitação e o índice de refração (η) dos solventes utilizados na solução padrão e na solução da amostra. A equação para cálculo de rendimento quântico relativo é mostrada na equação 1.⁷⁵

Equação 1. Rendimento Quântico Relativo

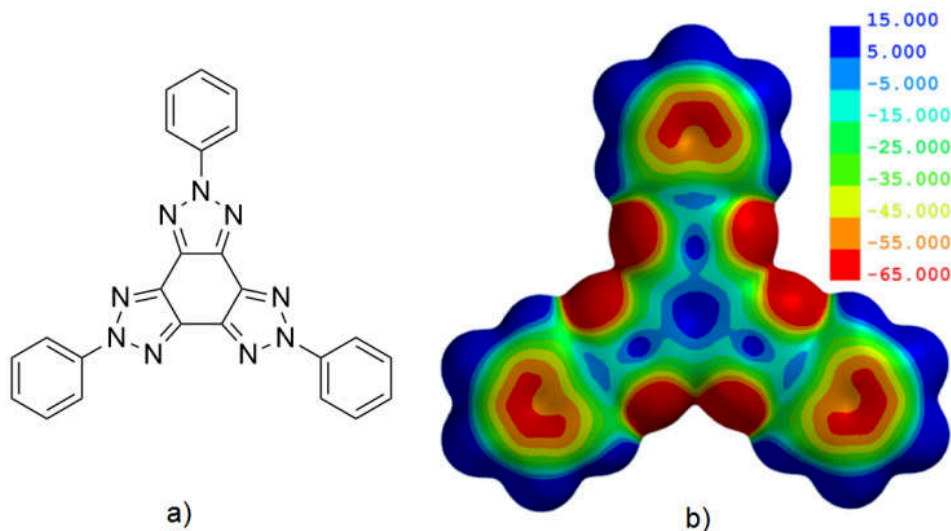
$$\Phi_{\text{Amostra}} = \Phi_{\text{Padrão}} \times \left(\frac{\text{Absorção}_{\text{Padrão}}}{\text{Absorção}_{\text{Amostra}}} \right) \times \left(\frac{\text{Área banda emissão}_{\text{Amostra}}}{\text{Área banda emissão}_{\text{Padrão}}} \right) \times \left(\frac{\eta_{\text{Padrão}}}{\eta_{\text{Amostra}}} \right)^2$$

1.3 *Tris(N-feniltriazol)* (TPT)

O *tris(N-feniltriazol)* (TPT) é um heterociclo composto por 7 anéis coplanares, sendo 3 deles derivados da triazina fusionados com uma fenila, possuindo a simetria D_{3h} . Ele foi descrito na literatura por Skomski *et al*, onde relatam sua síntese e estudos de suas propriedades físicas, como alta capacidade de formação de camadas pelas interações π -stacking, formando filmes cristalinos finos e com propriedades eletrônicas aceitador-doador, quando depositado sobre Ag(111) e Au(100), possuindo promissoras aplicações em semicondutores orgânicos.⁷⁹

A figura 20a mostra a estrutura do *tris(N-feniltriazol)* (TPT) e a figura 20b mostra o mapa de potencial eletrostático, evidenciando as regiões de alta densidade eletrônica nos centros triazólicos e baixa densidade eletrônica nas fenilas periféricas. Extraído de. Langmuir 2014, 3033, 10050-10056. *Publication Date: August 5, 2014.* Autorização de reprodução – Anexo (I) - C.

Figura 20. a) Estrutura do *tris(N-feniltriazol)*; b) Mapa do potencial eletrostático do *tris(N-feniltriazol)*. Vermelho e azul representam potenciais negativos e positivos, respectivamente (unidade: kJ mol^{-1}).⁷⁹



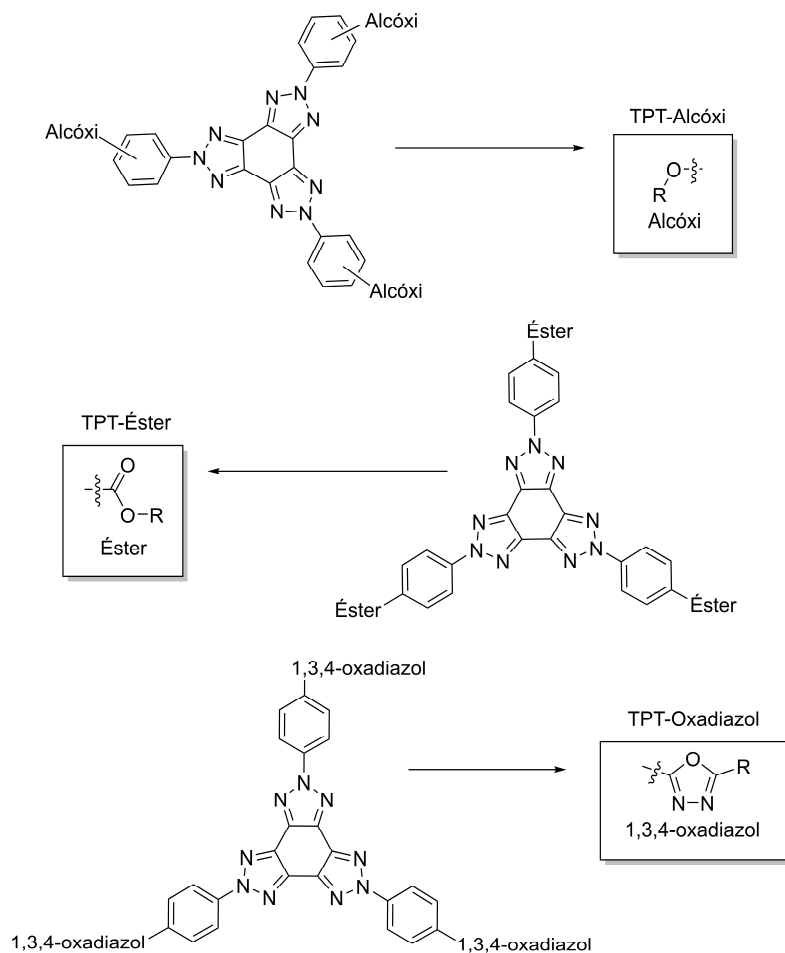
Com a formação de mesofases colunares, a sobreposição das regiões elétron-deficientes e elétron-ricas poderiam formar colunas com boas propriedades condutoras de cargas, atuando como nanofios.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Com o intuito de se obter novas moléculas com propriedades mesogênicas para aplicações em eletrônica orgânica, o presente trabalho visa o planejamento, síntese e caracterização de novos compostos com anisometria estrelada derivados do *tris*(*N*-feniltriazol), centro este ainda não explorado na obtenção de cristais líquidos. Além disso, devido ao ineditismo do centro rígido, objetiva-se ainda a realização de variações estruturais que permitam realizar um estudo que correlacione modificações estruturais com variações nas propriedades térmicas e óticas destes materiais. As três séries de compostos sintetizados neste trabalho são mostrados na figura 21.

Figura 21. Moléculas-alvo derivadas do *tris*(*N*-feniltriazol) (TPT)



A série TPT-Alcoxi foi escolhida de modo a fazer substituições alcóxi no centro *tris*(*N*-feniltriazol) (TPT), buscando utilizar apenas o TPT como unidade central rígida. Com o aumento da complexidade do grupo funcional, a série TPT-Ester foi planejada possuindo grupamentos éster na posição *para* dos anéis fenílicos e a série TPT-Oxadiazol foi planejada com a inserção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, estendendo a conjugação dos elétrons π na molécula. O 1,3,4-oxadiazol foi escolhido por ser considerado um bom grupo retirador de elétrons, podendo melhorar as propriedades de condução eletrônica do composto, além de seus derivados apresentarem em geral alta luminescência quando conjugados a grupos aromáticos ou heteroaromáticos.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar todos os compostos por RMN de ^1H e ponto de fusão.
- Determinar a massa molecular dos compostos finais através de experimentos de HRMS-APPI e caracterizar os compostos finais por RMN de ^{13}C .
- Estudar as propriedades térmicas dos compostos finais a partir de experimentos de análise termogravimétrica (TGA) para determinação de estabilidade térmica e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação de temperatura e energias envolvidas em transições de fase, caracterizando as possíveis mesofases por MOLP e DRX.
- Estudar as propriedades óticas dos compostos finais a partir de experimentos de espectroscopia de absorção UV-vis, espectroscopia de fluorescência e determinação de rendimento quântico de fluorescência em solução.
- Avaliar de que forma as mudanças estruturais alteram as propriedades térmicas e foto-físicas dos produtos obtidos.

3 Resultados e Discussão

A parte dos resultados e discussão deste trabalho foi dividido em três classes, considerando o grupo funcional nas modificações estruturais feitas nos compostos derivados do TPT. As sequências dos experimentos foram realizadas aumentando a complexidade funcional, sendo iniciado com substituintes alcóxi, seguido do grupamento éster e finalizando o trabalho com a inserção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

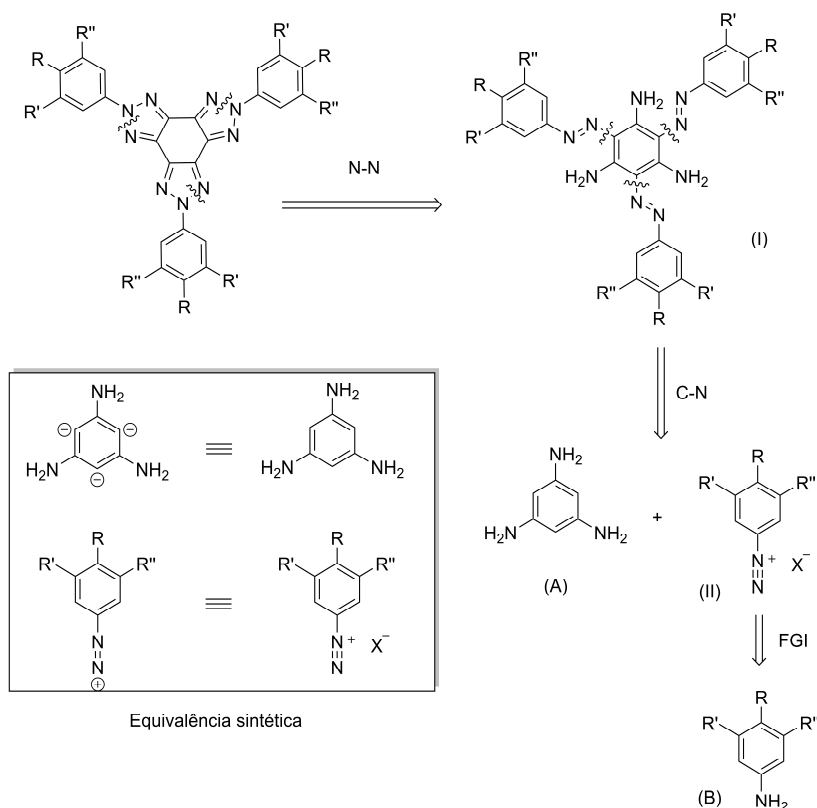
3.1 Série TPT-Alcóxi

O estudo dos compostos das série TPT-Alcoxi foi subdividido em quatro partes. A primeira parte consiste do planejamento sintético, buscando otimizar a forma de obtenção dos compostos, sendo na segunda parte feita a síntese e caracterização molecular dos compostos alvo derivados do TPT. Na posse dos compostos desejados, a terceira parte pôde ser realizada, sendo o estudo das propriedades térmicas e finalmente na quarta parte o estudo das propriedades óticas.

3.1.1 Planejamento Sintético

Uma análise retrossintética de derivados funcionalizados do TPT é exibida no esquema 1, modificando a metodologia experimental descrita por Skomolky *et al.*^{79,80}

Esquema 1. Análise retrossintética dos compostos da série TPT-Alcoxi.

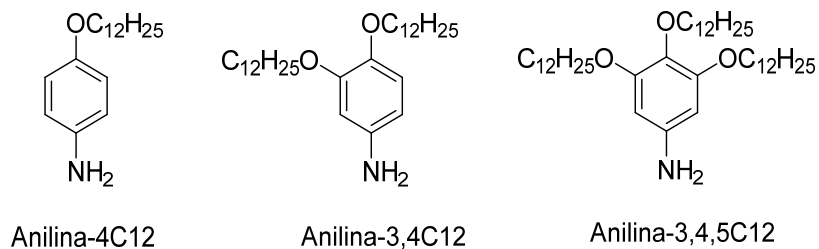


Inicialmente, com uma desconexão N-N se faz a abertura do anel triazólico gerando os grupos azo e amina *orto* substituídos. Em uma segunda etapa, com desconexões C-N podem ser gerados dois síntons que podem ser provenientes de um grupamento diazônio e uma amina aromática, sendo o sal de diazônio oriundo de anilinas substituídas. Assim sendo, foi necessária a síntese do bloco construtor (A) 1,3,5-triaminobenzeno e das respectivas anilinas substituídas (B), as quais são apresentadas a seguir.

A molécula representada por (A) pode ser feita segundo metodologia já descrita por Thottempudi *et al.*,⁸¹ a partir do ácido 3,5-dinitrobenzóico e o número e posição de substituições alcóxi nas anilinas (B) podem ser provenientes das hidroxilas livres em derivados de fenol ou polifenóis, sendo o tamanho das cadeias alcóxidas escolhido de acordo com o haleto de alquila utilizado na etapa de O-alkilação.

Após revisão bibliográfica sobre compostos com propriedades líquido-cristalinas, o tamanho das cadeias terminais alcóxidas inicialmente escolhida foi de doze carbonos, por formarem mesofases em temperaturas mais baixas e favorecerem mesomorfismos colunares, sendo necessária então a síntese das aminas mostradas na figura 22 como constituintes do bloco construtor (B).^{35,36,82-87}

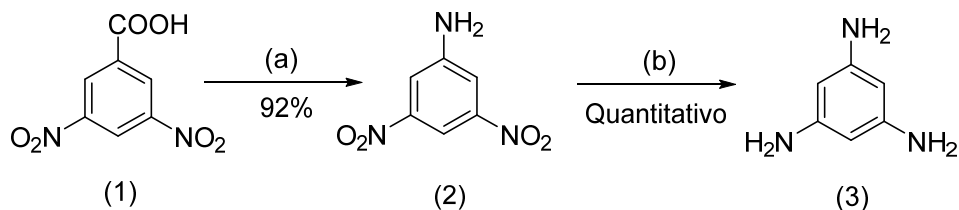
Figura 22. Anilinas escolhidas para constituírem o bloco contrutor (B)



3.1.2 Síntese e Caracterização Molecular

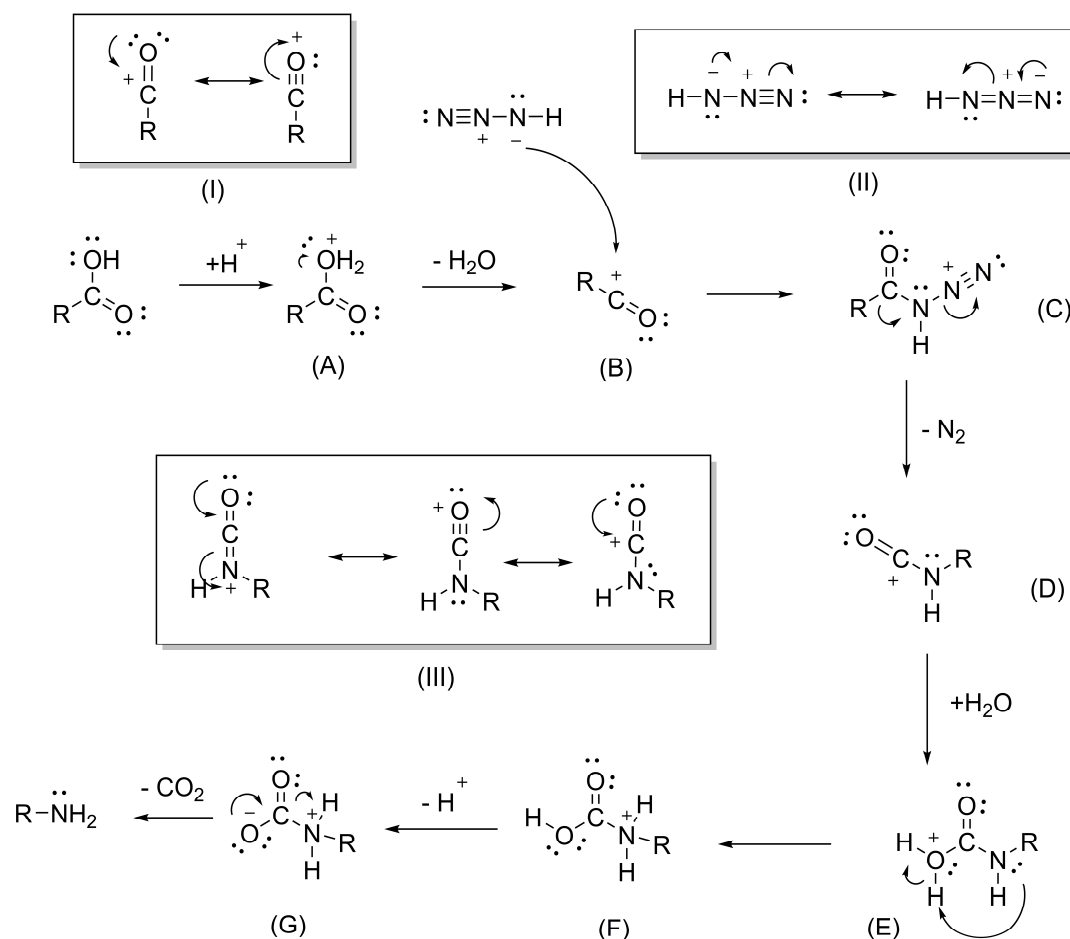
A síntese do intermediário central 1,3,5-triaminobenzeno (3) foi realizada como mostrado no esquema 2.

Esquema 2. Síntese do 1,3,5-triaminobenzeno (3). (a) CHCl_3 , H_2SO_4 fumegante, NaN_3 , 80°C , 6 h; (b) THF, Metanol, H_2 , Pd/C, t.a., 3 h.



Na primeira etapa, o ácido 3,5-dinitrobenzóico (1) foi reagido com azida de sódio e ácido sulfúrico fumegante formando o composto 3,5-dinitroanilina (2) com 92% de rendimento, através de uma reação de Schmidt. O intermediário 3,5-dinitroanilina (2) sofre uma reação de hidrogenação catalisada por paládio, em THF e metanol fornecendo o intermediário 1,3,5-triaminobenzeno (3) com rendimento quantitativo, sendo o composto utilizado imediatamente após sua síntese pelo fato da rápida degradação. O mecanismo da reação de Schmidt é mostrado na figura 23.⁸⁸⁻⁹³

Figura 23. Mecanismo da reação de Schmidt.

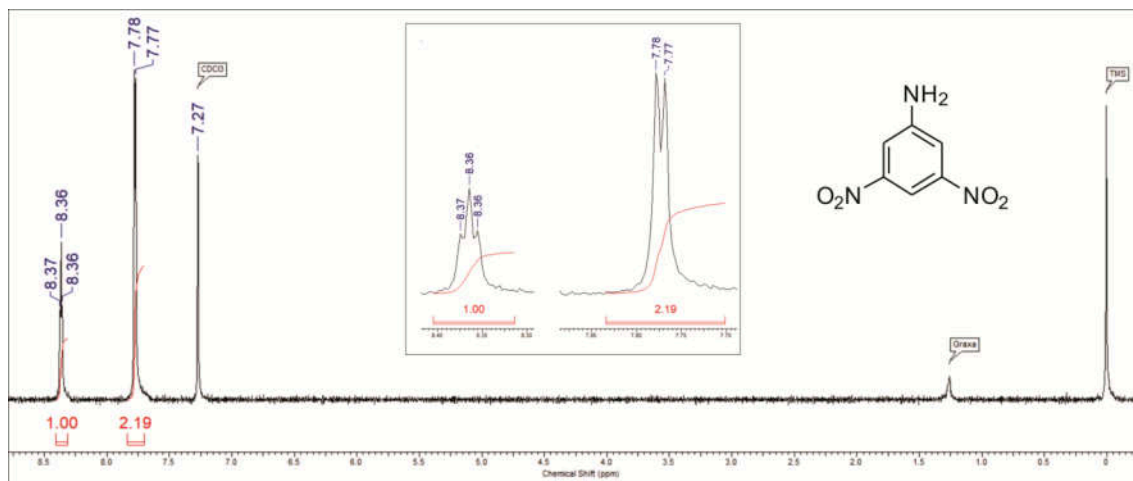


Em uma primeira etapa, ocorre a protonação da hidroxila do grupo carboxílico fornecendo o intermediário (A), o qual após a saída da água proporciona a espécie carbocatiônica acila (B), que pode ser estabilizada pelas formas ressonantes mostradas no quadro (I). O intermediário (B) sofre então um ataque nucleofílico pelo ácido hidrazóico, produzindo o composto (C), que após a liberação de nitrogênio (N_2) fornece a espécie carbocatiônica derivada do isocianato (D), estabilizado pelas formas ressonantes mostradas no quadro (III). Em seguida, o intermediário (D) sofre um ataque nucleofílico da água, proporcionando (E), que após o prototropismo fornece a espécie protonada (F). Então, pela eliminação de H^+ , (F) pode formar o composto (G), o qual através de mais um rearranjo nos proporciona a amina desejada e a liberação de CO_2 .

Uma vez o intermediário 1,3,5-triaminobenzeno (3) sintetizado, ele não foi isolado por sua instabilidade química, e a caracterização do intermediário 3,5,-dinitroanilina (2) se fez

ainda mais importante. O espectro de RMN de ^1H da 3,5,-dinitroanilina (2) é mostrado na figura 24.

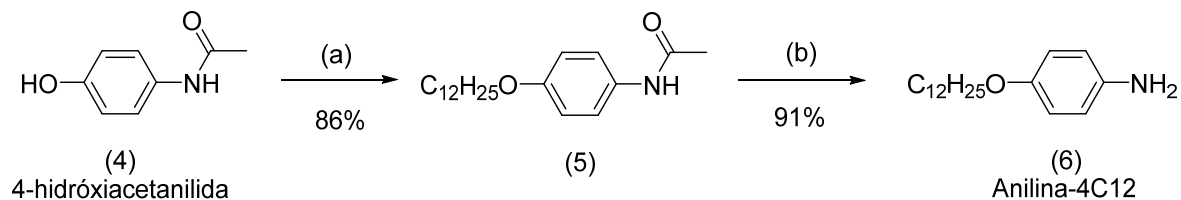
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H da 3,5,-dinitroanilina (2), em CDCl_3 – 200 MHz.



No espectro do composto 3,5-dinitroanilina (2) pode ser observados os dois sinais na região dos hidrogênios aromáticos, um na forma de um dubleto em 7,77 ppm referente aos dois hidrogênios na posição *orto* em relação ao grupo amina e um tripleto em 8,36 ppm referente ao hidrogênio na posição *para* em relação ao grupo amina. A constante de acoplamento do sistema dubleto-tripleto foi de $J^A=2,0$ Hz.

Paralelamente, foram sintetizadas as aminas possuindo uma, duas e três substituições dodecilóxi. A amina possuindo apenas uma cadeia alcóxi, a 4-dodeciloxianilina (6) (Anilina-4C12), foi preparada a partir da 4-hidroxiacetanilida (4), de acordo com o esquema 3.

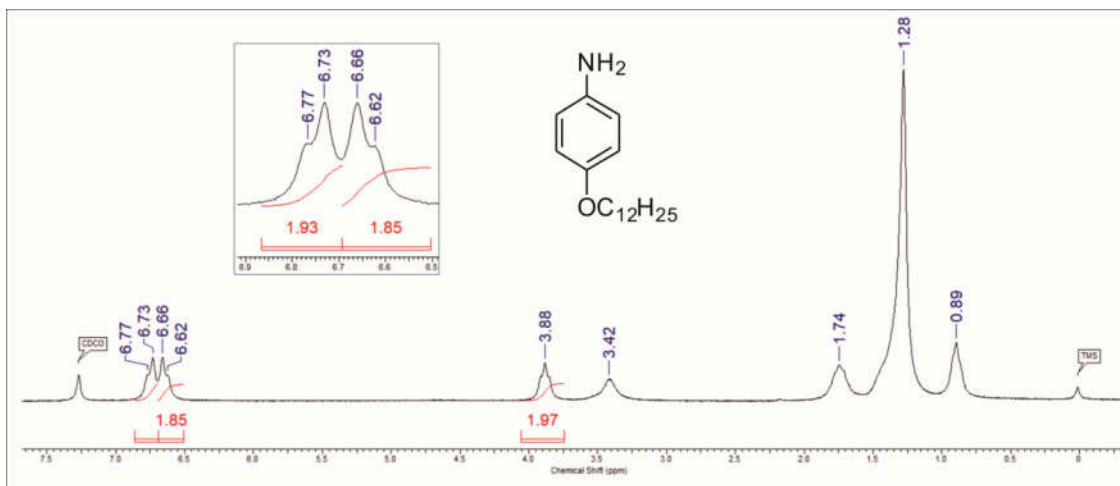
Esquema 3. Síntese da Anilina-4C12 (6). (a) $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$, K_2CO_3 , butanona, 80 °C, 24 h; (b) HCl , H_2O , 100 °C, 24 h.



Inicialmente, foi realizada uma reação de O-alkilação, com 1-bromododecano e K_2CO_3 , em butanona, fornecendo o composto (5) com 86% de rendimento. A etapa seguinte

foi constituída por uma reação de hidrólise ácida de amida, pelo aquecimento em água destilada e HCl concentrado, produzindo o composto Anilina-4C12 (6) com 91% de rendimento. O espectro de RMN de ^1H do composto Anilina-4C12 (6) é mostrado na figura 25.

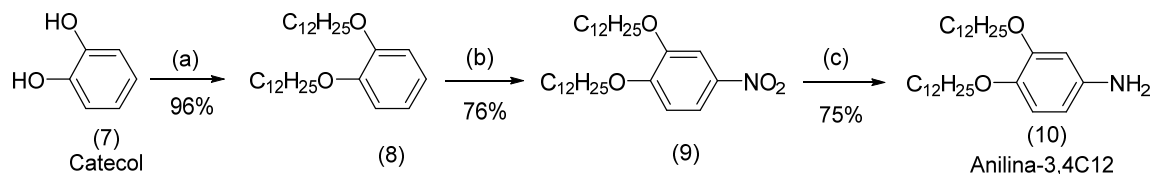
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H da Anilina-4C12 (6), em CDCl_3 – 200 MHz.



O espectro é constituído por dois dubleto aromáticos em 6,63 e 6,75 ppm, com constante de acoplamento $J^3=7,8$ Hz e com um sinal alargado em 3,42 ppm referente aos dois hidrogênios do grupo amina. Os hidrogênios da cadeia dodecilóxi podem ser observados em diferentes deslocamentos químicos, com uma tendência a menores campos magnéticos quanto mais próximos ao átomo oxigênio, como consequência de seu efeito indutivo elétron-retirador. Os hidrogênios do primeiro grupo $-\text{CH}_2-$ são atribuídos ao sinal em 3,88 ppm e o próximo grupo $-\text{CH}_2-$ é observado em 1,74 ppm. A partir de então, o efeito elétron-retirador do oxigênio já não é relevante e o restante de grupos $-\text{CH}_2-$ aparecem com o mesmo deslocamento químico, em 1,28 ppm. Por fim, o grupo terminal $-\text{CH}_3$ aparece em 0,89 ppm.

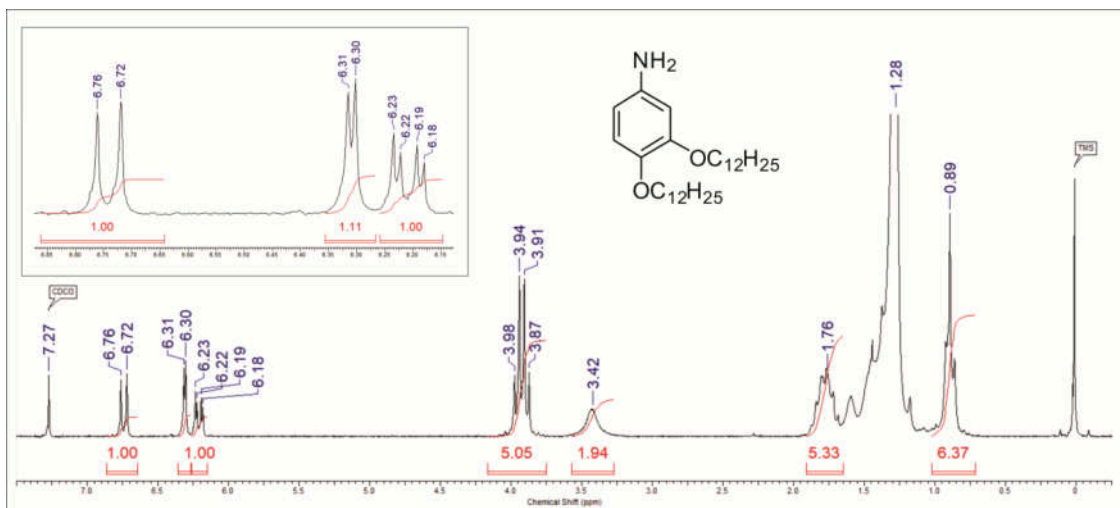
A amina possuindo duas cadeias alcóxi foi sintetizada a partir do catecol, segundo esquema 4.

Esquema 4. Síntese da Anilina-3,4,C12 (10). (a) KI, K₂CO₃, DMF, BrC₁₂H₂₅, 90 °C, 24 h; (b) NaNO₂, CH₂Cl₂, SiO₂, HNO₃, t.a, 1 h; (c) H₂, THF, Pd/C, t.a, 16 h.



Em uma primeira etapa, ocorre a reação de alquilação das hidroxilas, utilizando KI, K₂CO₃ e DMF, fornecendo o 1,2-bis(dodeciloxi)benzene (8) com 96 % de rendimento. O composto (8) sofre então uma reação de nitração, gerando o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-nitrobenzene (9) com 76 % de rendimento, o qual seguido de uma reação de hidrogenação catalisada por Pd/C produz a anilina desejada Anilina-3,4C12 (10), com 75 % de rendimento. O espectro de RMN de ¹H da Anilina-3,4C12 (10) é mostrado na figura 26.

Figura 26. Espectro de RMN de ¹H da Anilina-3,4C12 (10), em CDCl₃ – 200 MHz.

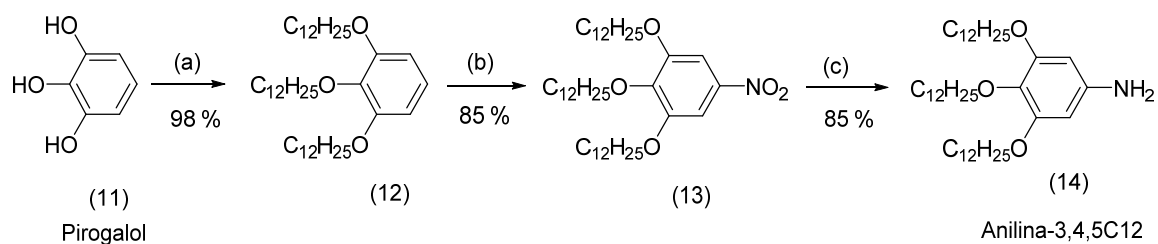


O espectro apresenta três sinais de hidrogênios na região aromática, sendo dois dubletos e um duplo dubleto, característico de hidrogênios de fenilas 1,3,4-trissubstituídas. O dubleto J^3 aparece em 6,74 ppm com constante de acoplamento $J^3=8,3$ Hz, sendo referente ao hidrogênio da posição 5 do anel aromático. O dubleto J^4 encontra-se em 6,31 ppm, correspondente ao hidrogênio na posição 2 com constante de acoplamento $J^4=2,4$ Hz e o duplo dubleto J^3J^4 ocorre em 6,21 ppm, designado para o hidrogênio da posição 6. Os sinais

alifáticos aparecem de forma sobreposta, em 3,93 ppm, 1,76 ppm, 1,28 ppm e 0,89 ppm e a integração dos sinais é condizente com a quantidade de hidrogênios presentes na molécula.

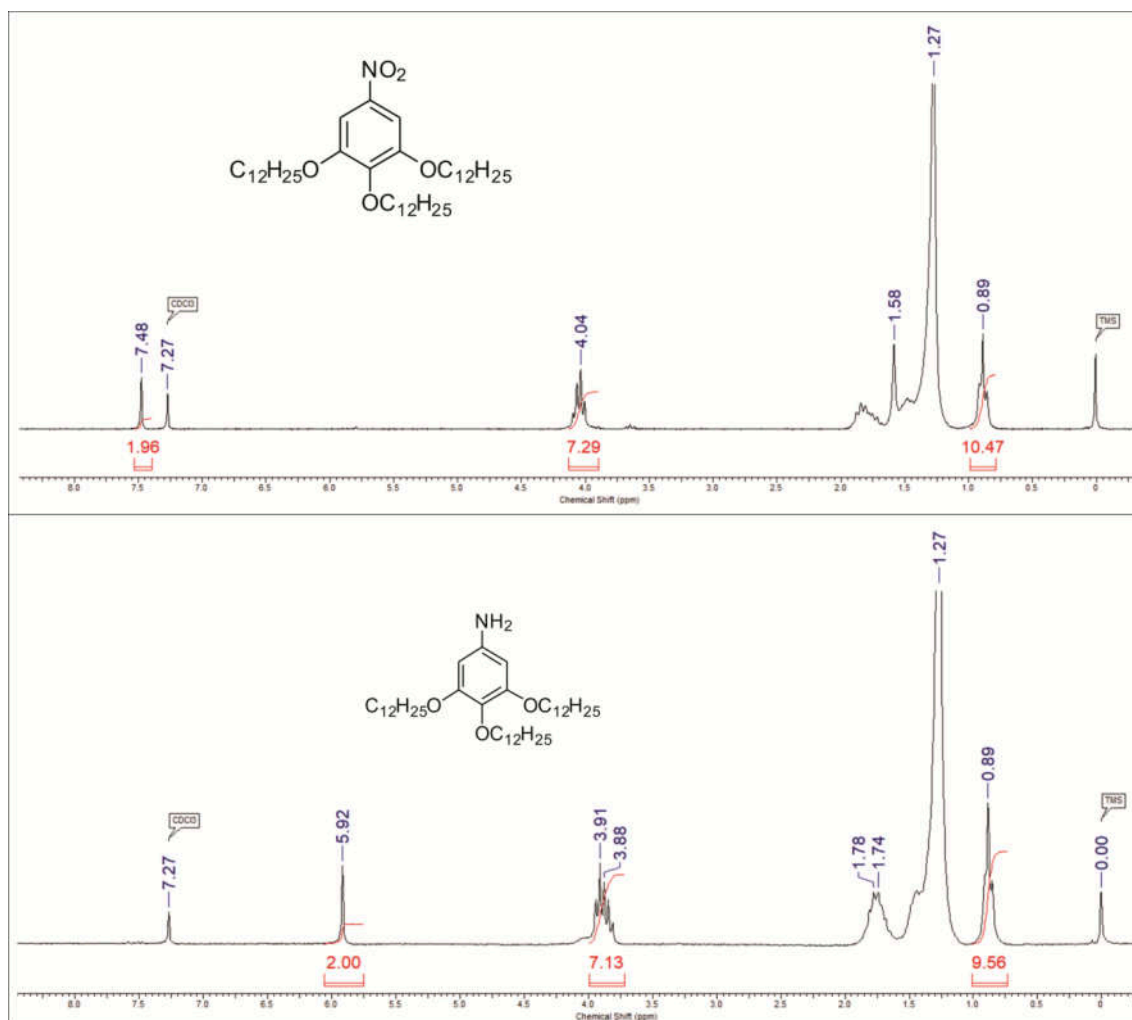
A amina possuindo três cadeias alcoxi foi sintetizada a partir do pirogalol, por uma rota sintética similar a apresentada para a Anilina-3,4C12 (10). A metodologia sintética utilizada para a obtenção do composto 3,4,5-*tris*(dodecixólianilina) (14) (Anilina-3,4,5C12) é mostrada no esquema 5.

Esquema 5. Síntese da Anilina-3,4,5C12 (14). (a) K_2CO_3 , DMF, $BrC_{12}H_{25}$, 80 °C, 24 h; (b) $NaNO_2$, CH_2Cl_2 , SiO_2 , HNO_3 , t.a, 1 h; (c) H_2 , THF, Pd/C, t.a, 16 h.



Em DMF e K_2CO_3 , o pirogalol é O-alkilado com 1-bromododecano e seguido de uma reação de nitração, sendo o composto (13) produzido na forma de um sólido amarelado com 85%. O composto é hidrogenado em reator com H_2 , em THF e Pd/C, fornecendo a anilina-3,4,5C12 (14) com 85 % de rendimento. O efeito elétron-retirador do grupo $-NO_2$ e elétron-doador do grupo $-NH_2$ pode ser observado por RMN de 1H , pelo deslocamento químico do singlete do hidrogênio no anel aromático. O espectro de RMN de 1H dos compostos (13) e Anilina-3,4,5C12 (14) é mostrado na figura 27.

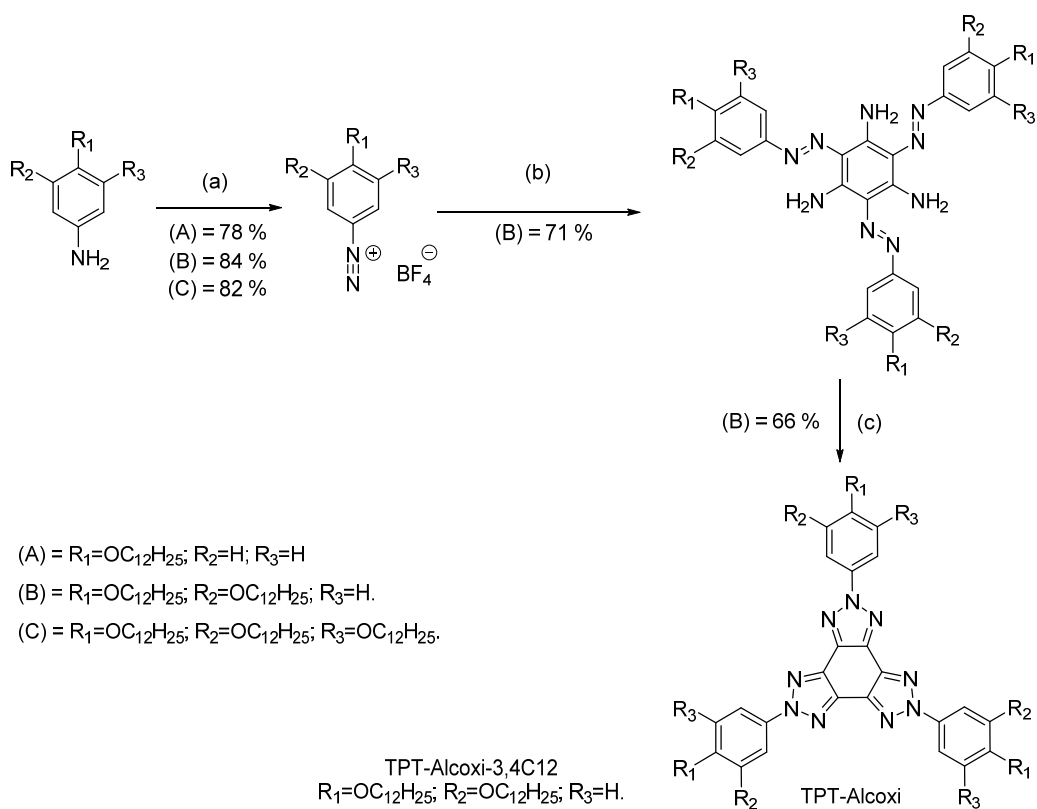
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de. Superior) 1,2-bis(dodeciloxi)-4-nitrobenzeno (13); Inferior) Anilina-3,4,5C12 (14). Obtidos em CDCl_3 – 200 MHz.



Quando adjacente ao grupo $-\text{NO}_2$, o efeito elétron-retirador desblinda os hidrogênios aromáticos, apresentando o sinal singlete em campos mais baixos, em 7,48 ppm. Após a reação de redução é produzido o grupo $-\text{NH}_2$, o qual pelo efeito elétron-doador mesomérico, ocorre o aumento da densidade eletrônica do anel aromático, fazendo com que o sinal dos hidrogênios aromáticos se apresentem em campos mais altos, em 5,92 ppm.

Na posse das amins com substituições alcóxi e do 1,3,5-triaminobenzeno (3), as reações para obtenção das moléculas finais foi realizada, segundo esquema 6.

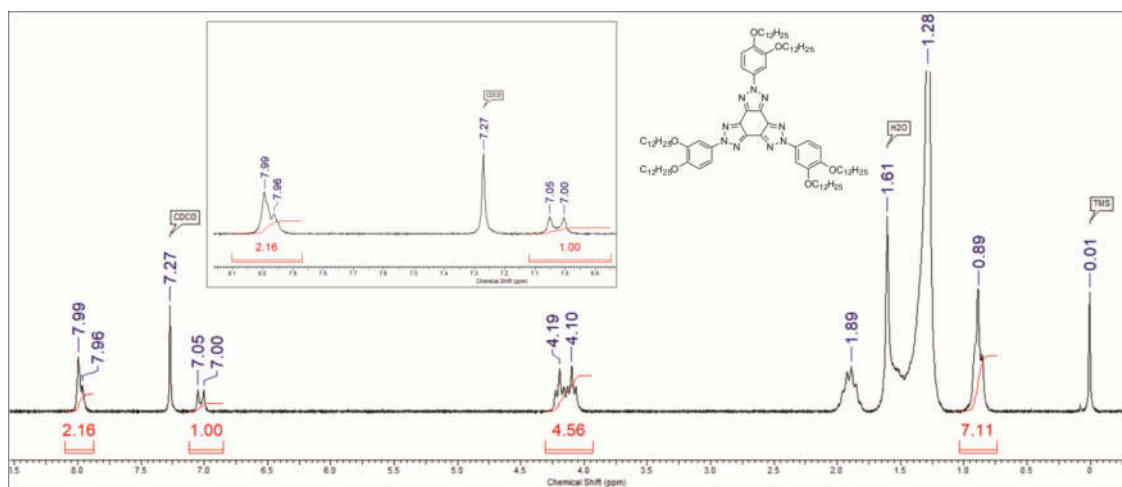
Esquema 6. Síntese das moléculas finais TPT-Alcoxi, com variações nas posições e números de substituintes. (a) HBF₄, THF, CH₂Cl₂, NaNO₂, 0 °C, 35 min; (b) THF, metanol, 1,3,5-triaminobenzeno, piridina, 50 °C, 6 h; (c) Piridina, CuSO₄, 130 °C, 24 h.



A síntese se inicia pela reação de diazotização⁹⁴⁻¹⁰² das anilinas, seguida do acoplamento azo,^{37,44,94} onde ocorre a substituição eletrofílica aromática (S_EAr)¹⁰³⁻¹⁰⁸ de um hidrogênio pelo grupo -N=N-. A reação seguinte é constituída por uma ciclização intramolecular entre os grupos azo e amina, quando *orto* posicionados entre si.

Apesar de várias metodologias testadas e variações em parâmetros como temperatura, reagentes, solvente e tempo reacional, das três moléculas alvo apenas o composto TPT-Alcoxi-3,4C12 foi obtido. O espectro de RMN de ¹H do composto TPT-Alcoxi-3,4C12 é mostrado na figura 28.

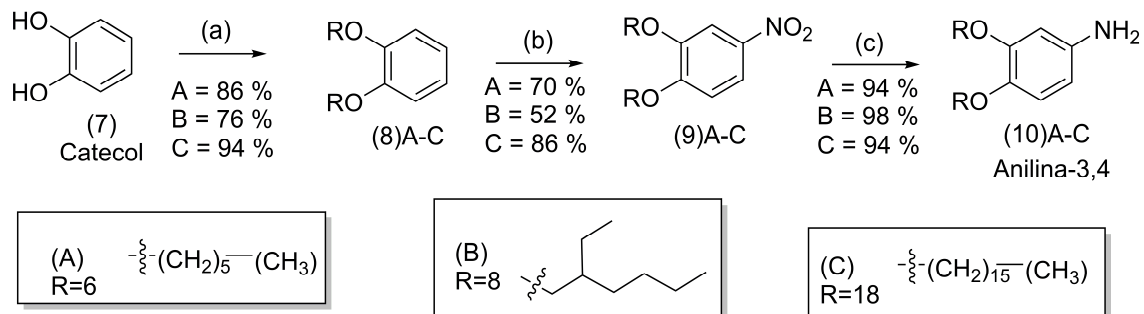
Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido em $\text{CDCl}_3 - 200$ MHz.



Na região aromática, pode ser observado o sinal dos hidrogênio das posições 2 e 6 sobrepostos, sendo o dubleto J^A e o duplo dubleto $J^B J^A$ com deslocamento químico de 7,98 ppm. O hidrogênio da posição 5 aparece na forma de um dubleto $J^B=8,8$ Hz em 7,03 ppm e os hidrogênios da cadeia alcóxi foram observados em 4,19 e 4,10 ppm, na forma de tripleto, sendo referente aos primeiros grupos $-\text{CH}_2-$ adjacentes ao oxigênio da cadeia alcóxi. O grupo $-\text{CH}_2-$ β ao oxigênio aparece em 1,89 e os demais grupos $-\text{CH}_2-$ se apresentam sobrepostos em 1,28 ppm, sendo o sinal em 0,89 referente aos $-\text{CH}_3$.

Novas moléculas foram então planejadas com o objetivo de se fazerem alterações nos tamanhos das cadeias alcóxi, mantendo o padrão de substituição nas posições *meta* e *para* das fenilas do TPT. Dentre as alterações testadas, estão o encurtamento ou alongamento das cadeias alifáticas, bem como a sua ramificação. As aminas sintetizadas foram preparadas segundo esquema 7, derivadas do catecol.

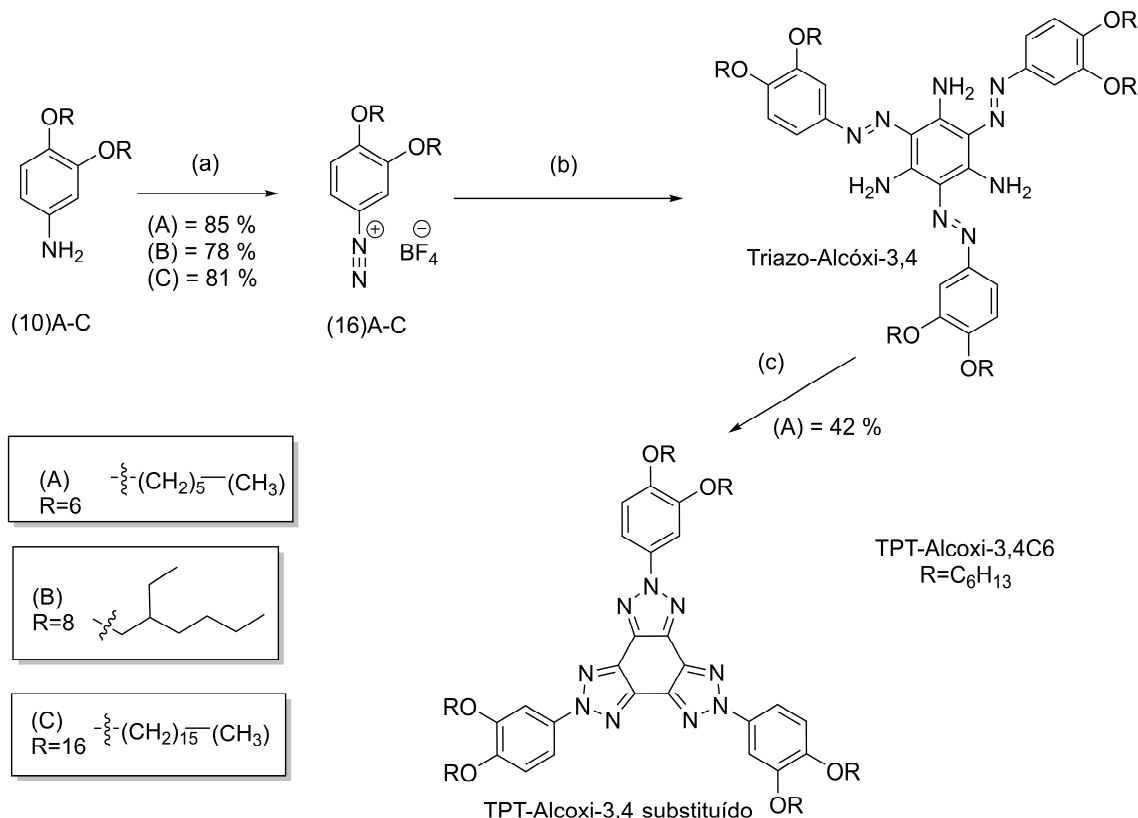
Esquema 7. Síntese das anilinas derivadas do catecol (4). (a) KI, K₂CO₃, DMF, respectivo haleto de alquila, 90 °C, 24 h; (b) NaNO₂, CH₂Cl₂, SiO₂, HNO₃, t.a, 1 h; (c) H₂, THF, Pd/C, t.a, 16 h.



O tamanho dos grupos alcóxi foram definidos na primeira etapa reacional, variando-se o haleto de alquila utilizado, fornecendo os compostos 8(A-C) com rendimentos entre 76 - 94 %. A reação subsequente de nitração foi realizada em CHCl₃, com HNO₃ e NaNO₂, produzindo os compostos nitrados (9)A-C, que através de uma reação de hidrogenação catalítica forneceu as anilinas desejadas (10)A-C, com rendimentos variando de 94 - 98 %.

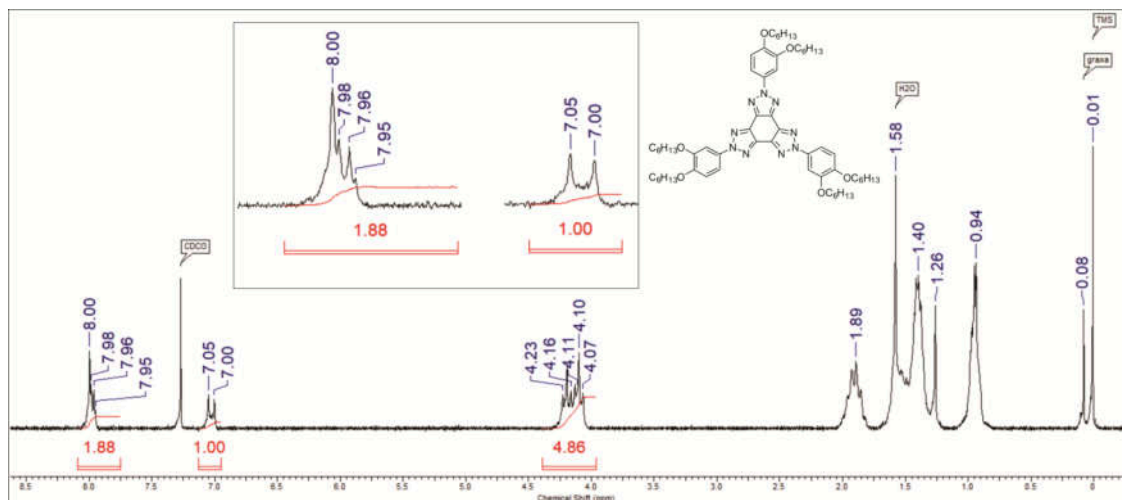
Na posse das anilinas *meta* e *para* alcóxi substituídas (10)A-C, a síntese para a obtenção das moléculas finais TPT-Alcóxi-3,4 substituídas foi feita segundo esquema 8.

Esquema 8. Síntese das moléculas finais TPT-Alcoxi-3,4 substituídas. (a) HBF_4 , CH_2Cl_2 , NaNO_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 35 min; (b) THF, metanol, piridina, 1,3,5-triaminobenzeno (3), t.a, 6 h; (c) piridina, CuSO_4 , 24 h.



A reação é iniciada pela diazotização das aminas, seguida da reação de acoplamento azo, gerando os intermediários Triazo-Alcóxi-3,4, que após uma reação de ciclização intramolecular forma o heterociclo TPT. Apesar de várias tentativas, com variações nas temperaturas, tempos reacionais e concentração dos reagentes, apenas o composto TPT-Alcoxi-3,4C6 foi obtido, estando o RMN de ^1H do composto mostrado na figura 29.

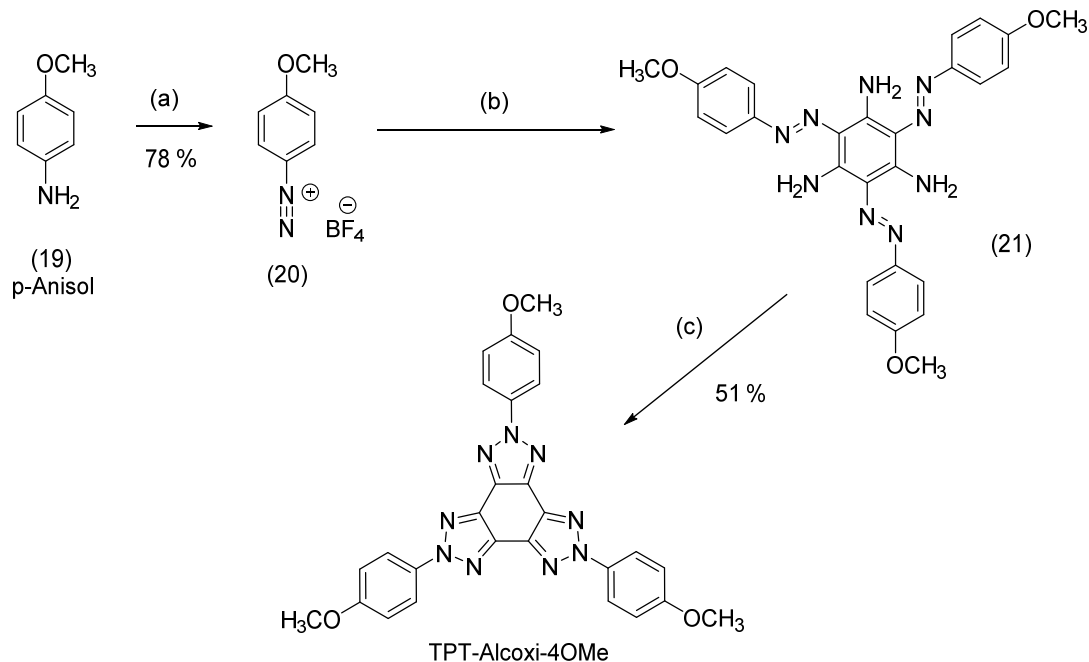
Figura 29. RMN de ^1H do TPT-Alcoxi-3,4C6, obtido em CDCl_3 – 200 MHz.



Como o composto possui o mesmo padrão de substituição do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, o perfil do espectro de RMN de ^1H obtido foi similar, havendo variações apenas nas cadeias alcóxi. O duplete J^3 e o duplo duplete J^3J^4 foram encontrados sobrepostos em 7,97 ppm e o duplete J^3 pode ser observado em 7,03 ppm. Os hidrogênios da cadeia alcóxi foram detectados na forma de dois tripletos em 4,19 e 4,10 ppm, um multiplete em 1,89 ppm, em 1,41 ppm de forma alargada e 0,94 ppm, referente os $-\text{CH}_3$ terminais.

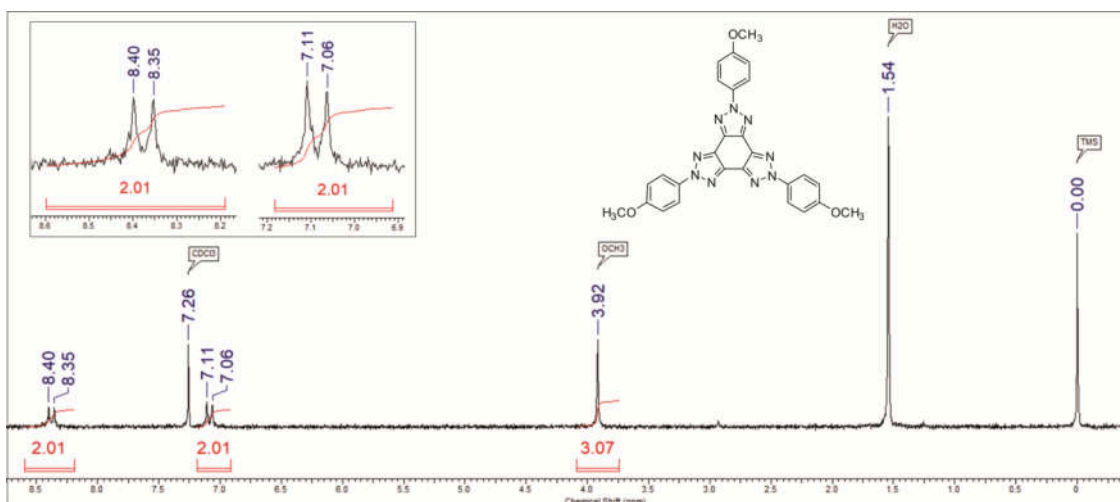
Com o objetivo da caracterização estrutural do centro TPT a partir da difração de raios X de monocristal, foi feita a síntese do composto com substituições metóxi na posição *para* dos anéis fenílicos do TPT (TPT-Alcoxi-4OMe). A síntese é mostrada no esquema 9.

Esquema 9. Síntese do derivado metoxilado do *tris*(*N*-feniltriazol) TPT-Alcoxi-4OMe. a) THF; b) DMF, piridina e CuSO₄. (a) HBF₄, NaNO₂; (b) THF, Metanol, 1,3,5-triaminobenzeno (3), 50 °C, 6 h; (c) Piridina, CuSO₄, 130 °C, 24 h.



Na primeira etapa, o *p*-anisol é diazotizado, utilizando BF₄⁻ como contra íon, seguida da reação de acoplamento azo com o 1,3,5-triaminobenzeno (3), fornecendo o intermediário Triazo-Alcoxi-4OMe, porém não sendo possível seu isolamento. Assim sendo, o composto é reagido sem prévia caracterização e purificação, em DMF, piridina e CuSO₄, fornecendo o composto TPT-Alcoxi-4OMe com um rendimento total de reação de 55%. O composto TPT-Alcoxi-4OMe foi caracterizado por RMN de ¹H e o experimento de RMN de ¹³C foi realizado por 120 h, porém com resultado insuficiente para sua caracterização, devido sua baixa solubilidade. O composto também foi caracterizado por HRMS-APPI, confirmando a massa molecular do íon [M+H]⁺ com um erro de 0,38 ppm. O espectro de RMN de ¹H do composto TPT-Alcoxi-4OMe é mostrado na figura 30 e os resultados obtidos por HRMS-APPI mostrados no anexo (II).

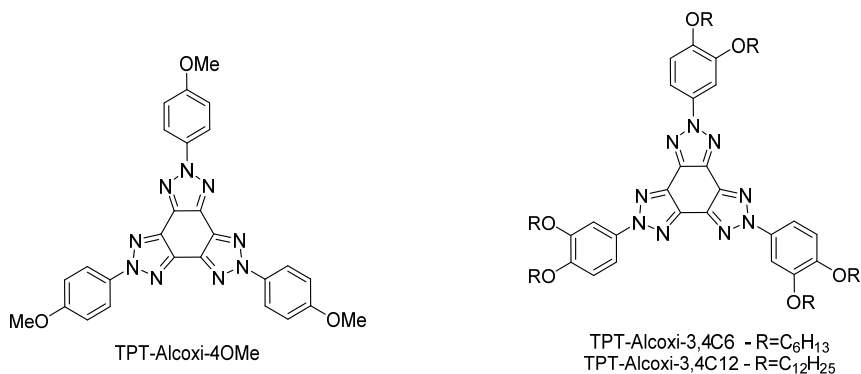
Figura 30. Espectro de RMN de ^1H do composto TPT-Alcoxi-4OMe, obtido em CDCl_3 – 200 MHz.



Observa-se a presença dos dois dubletos aromáticos em 8,37 e 7,09 ppm, com constante de acoplamento de $J^3=9,3$ Hz e o sinal dos hidrogênios das metoxilas pode ser observado em 3,92 ppm, na forma de um singlete. A integração dos sinais forneceu valores condizentes com a quantidade de hidrogênio presentes na molécula. Tentativas de obtenção de monocristal por evaporação lenta em solventes como hexano, clorofórmio, etanol, DMSO, DMF, Acetona, THF, metiletilcetona, acetonitrila, TFA, piridina, tolueno, nitrobenzeno e combinações binárias dos solventes previamente citados foram testados, porém nenhum monocristal foi obtido, com a cristalização sempre ocorrendo na forma de filmes muito finos.

A síntese de derivados do TPT-Alcoxi foi então descontinuada, devido aos problemas sintéticos observados, visto o grande número de intermediários sintetizados e poucas moléculas finais obtidas. As moléculas finais derivadas do TPT-Alcoxi são mostradas na figura 31.

Figura 31. Moléculas finais obtidas da série TPT-Alcoxi.

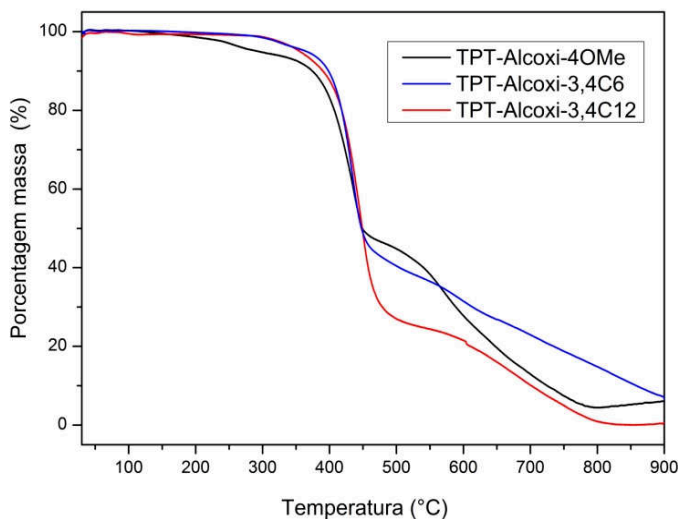


Os espectros de HRMS-APPI, RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os compostos finais derivados do TPT são mostrados no anexo (II).

3.1.3 Estudo das Propriedades Térmicas.

O estudo das propriedades térmicas dos compostos da série TPT-Alcóxi foi iniciado pela análise termogravimétrica (TGA), para determinação da estabilidade térmica. Os experimentos foram realizados sob fluxo de nitrogênio e com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, estando os termogramas obtidos mostrados na figura 32, de forma sobreposta.

Figura 32. Termograma de decomposição obtido por TGA dos compostos da série TPT-Alcóxi, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

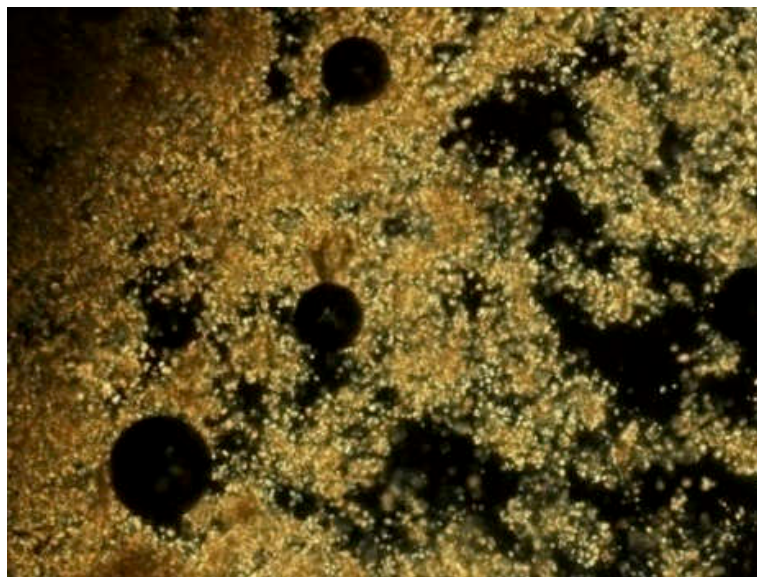


Pode ser observado que o composto TPT-Alcoxi-4OMe apresenta estabilidade térmica baixa, iniciando sua decomposição em $180\text{ }^\circ\text{C}$, com perda de massa de 1%. Os compostos TPT-Alcóxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12 apresentaram maior estabilidade térmica, possuindo comportamentos muito similares e se mostrando termicamente estáveis até temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Em seguida, foram realizados experimentos de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) com temperatura controlada, com o objetivo de se determinar as temperaturas de

transição de fase e as possíveis mesofases. A taxa de variação de temperatura utilizada foi de 10 °C/min. O composto TPT-Alcoxi-4OMe não apresentou fusão até a temperatura de 350 °C, temperatura limite de operação do equipamento. É digno de ressalva que nessa temperatura, já ocorria a decomposição do material, que podia ser observada na microscopia pela formação de bolhas de gás. O experimento de MOLP do composto TPT-Alcoxi-3,4C6 foi realizado, ocorrendo a fusão do material em 128,8-130,0 °C e, no processo de resfriamento, a cristalização ocorreu em 105,9-105,0 °C, com crescimento contínuo em forma de agulhas, característico da transição isotrópico-cristal. Quando os experimentos de MOLP foram realizados com o composto TPT-Alcoxi-3,4C12, no processo de aquecimento a transição de fase cristal-isotrópico ocorreu em 115,5-117,1 °C e, no processo de resfriamento, observou-se um crescimento esferulítico em 108,1-106,7 °C, característico de compostos com propriedades líquido-cristalinas. Diferentes taxas de aquecimento e resfriamento foram utilizadas e se observou que quanto maior a variação de temperatura por tempo, mais pronunciado o crescimento esferulítico ocorria. A fotomicrografia obtida da textura observada por MOLP do composto TPT-Alcoxi-3,4C12 é mostrada na figura 33, no processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.

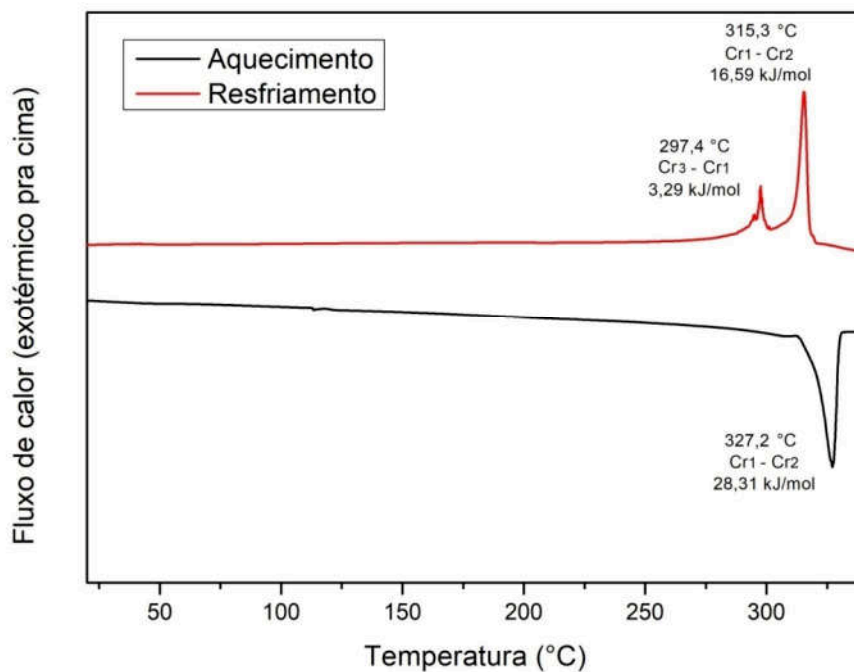
Figura 33. Micrografia do composto TPT-Alcói-3,4C12, em 117,2 °C, no resfriamento.



Com a microfotografia obtida, não foi possível a determinação comparativa do tipo de mesofase mediante a textura observada, consequência da coexistência da cristalização da amostra, indicando a presença de uma mesofase metaestável. Após a determinação da

estabilidade térmica dos compostos por TGA e determinação de temperaturas de transição de fase por MOLP, as temperaturas e energias de transição de fase foram determinadas através de experimentos de DSC, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, também em atmosfera de nitrogênio. Os termogramas exibidos são da segunda rampa de aquecimento e resfriamento, eliminando assim a história térmica das moléculas. Os termogramas são mostrados abaixo, em ordem crescente de acordo com a massa molecular dos compostos. A figura 34 mostra o termograma obtido através do experimento de DSC do composto TPT-Alcoxi-4OMe.

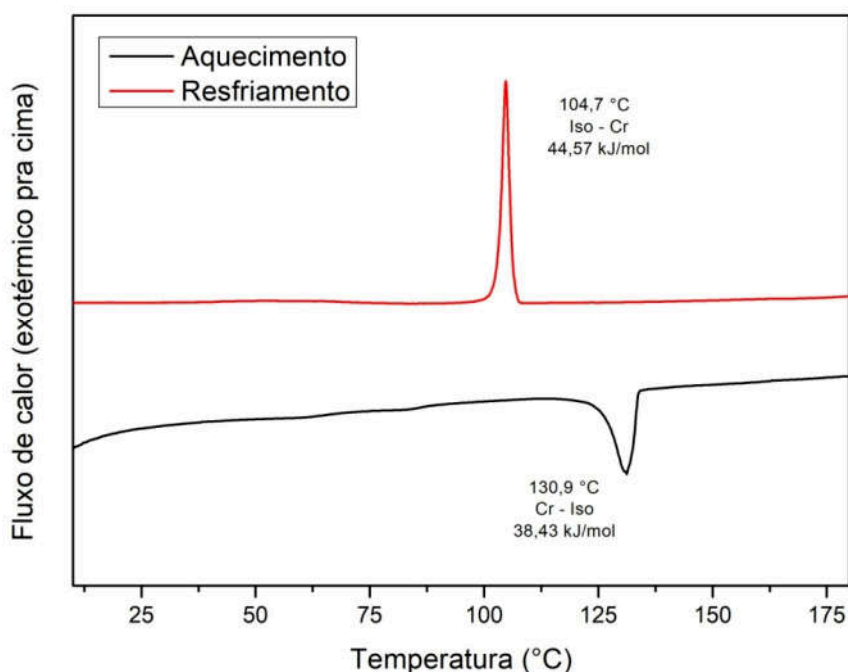
Figura 34. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-4OMe, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



Pode-se observar que no processo de aquecimento, uma transição cristal-cristal ocorre em 327,2°C, com energia de 28,31 kJ mol⁻¹ e no processo de resfriamento, a transição cristal-cristal ocorre em 315,3 °C, com energia de 16,59 kJ mol⁻¹, seguida de outra transição cristal-cristal em 297,4 °C, com energia de 3,29 kJ mol⁻¹. A energia liberada no processo de

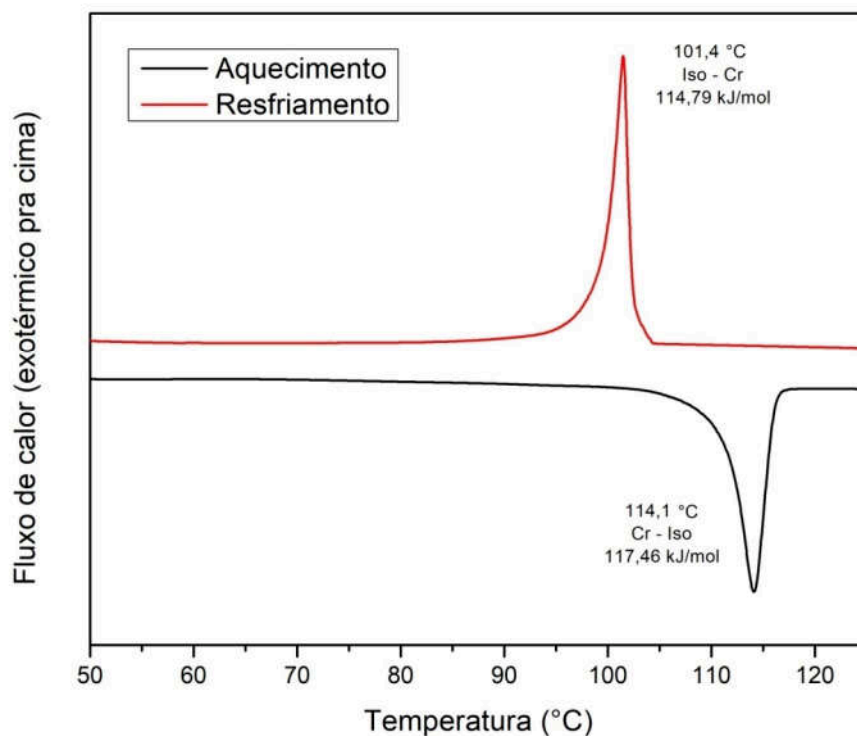
cristalização é menor que a energia absorvida no processo de fusão, sendo este fato atribuído ao início de decomposição do material, já evidenciado por TGA e MOLP. Após os estudos das propriedades térmicas do composto TPT-Alcoxi-4OMe, os experimentos foram continuados, realizando os experimentos de DSC com o composto TPT-Alcoxi-3,4C6, sendo a figura 35 o termograma obtido.

Figura 35. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C6, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



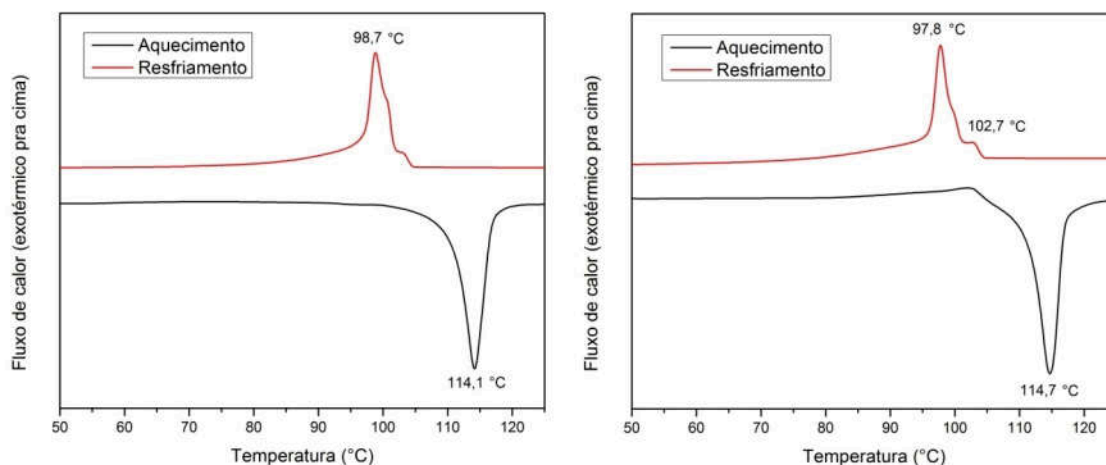
Observa-se pelo termograma que para o composto TPT-Alcoxi-3,4C6, no aquecimento, a transição cristal-isotrópico ocorre em 130,9 °C, com energia de 38,43 kJ mol⁻¹. Já no processo de resfriamento, a transição isotrópico-cristal ocorre em 104,7 °C, com energia de 44,57 kJ mol⁻¹. O termograma obtido é característico de sólidos cristalinos, apresentando apenas os sinais de fusão e cristalização, com o composto TPT-Alcoxi-3,4C6 não apresentando propriedades líquido-cristalinas. Seguindo a ordem proposta de experimentos de DSC, as análises foram então realizadas com o composto TPT-Alcoxi-3,4C12 e o termograma obtido da molécula mostrado na figura 36.

Figura 36. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



No processo de aquecimento, observa-se a transição cristal-isotrópico em 114,1 °C, com energia de 117,46 kJ mol⁻¹ e no processo de resfriamento, a transição isotrópico-cristal ocorre em 101,4 °C com energia de 114,79 kJ mol⁻¹. O termograma obtido é comum de compostos sem propriedades líquido cristalinas. Porém, uma vez que foi observado o crescimento esferulíticos por MOLP indicando uma possível mesofase, novos experimentos de DSC foram conduzidos com taxas de aquecimento e resfriamento de 30 e 50 °C/min. Os termogramas obtidos para o composto TPT-Alcoxi-3,4C12 são mostrados na figura 37.

Figura 37. Termograma de DSC do composto TPT-Alcoxi-3,4C12, obtido com variação de temperatura de: esquerda) 30 °C/min; direita) 50 °C/min.



Pode ser observado a presença de um ombro no processo de resfriamento, que fica mais evidente com o aumento da taxa de aquecimento e resfriamento, indicando a presença de uma mesofase metaestável, que logo transita para para o estado cristalino. Isso corrobora com as observações realizadas por MOLP, em que a cristalização do material ocorre logo após a formação da textura da mesofase.

As propriedades térmicas obtidas através de experimentos de DSC estão sumarizadas na tabela 2.

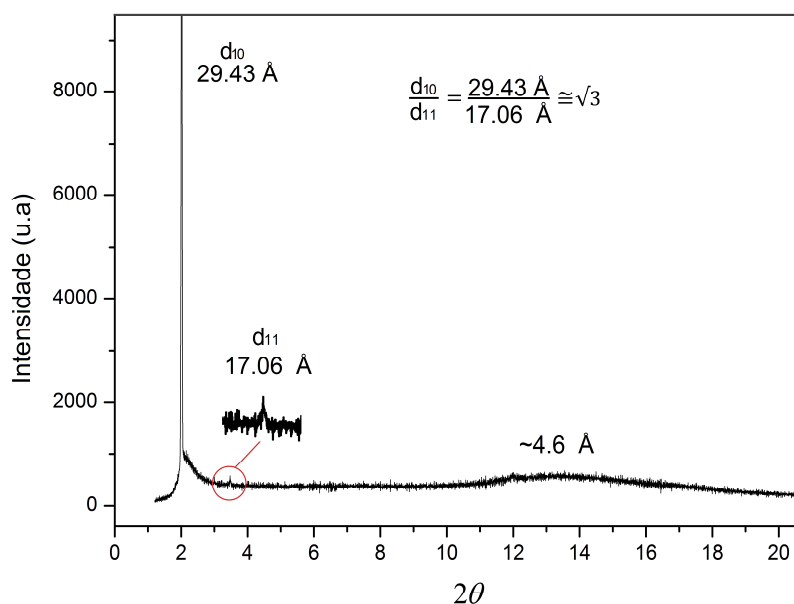
Tabela 2. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Alcói, com variação térmica de 10 °C/min.

Composto	Aquecimento	Resfriamento
	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ.mol ⁻¹]	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ.mol ⁻¹]
TPT-Alcoxi-4OMe	Cr ₁ -327,2 [28,31]-Cr ₂	Cr ₂ -315,3 [16,59]-Cr ₁ Cr ₁ -297,4[3,29]-Cr ₃
TPT-Alcoxi-3,4C6	Cr-130,9 [38,43]-Iso	Iso-104,7 [44,57]-Cr
TPT-Alcoxi-3,4C12	Cr-114,1 [117,46]-Iso	Iso-101,4 [114,79]-Cr

Cr – Cristal; Iso – Isotrópico

Para elucidação da organização estrutural dos mesógenos na mesofase, experimentos de difração de raios X foram planejados. Experimentos comuns de difração de raios X não seriam suficientes, uma vez que podem levar vários minutos para serem medidos, enquanto a mesofase ocorre em tempos muito curtos, seguido do processo de cristalização. Porém, fazendo-se o uso de uma fonte potente de raios X como a encontrada na radiação Síncrotron do LNLS, análises de difratometria de raios X podem ser feitas em tempos muito curtos. Estas medidas foram realizadas na linha XRD1 e diferentes taxas de aquecimento e resfriamento foram utilizadas, assim como diferentes tempos de aquisição e energias do feixe, com o objetivo de obtenção do difratograma da mesofase metaestável. Após várias tentativas, utilizando o tempo de aquisição de 3 segundos, taxa de variação térmica de 5 °C/min, comprimento de onda de $\lambda=1,03329$ Å e a amostra em um capilar de 0,7 mm de diâmetro, foi obtido o difratograma mostrado na figura 38.

Figura 38. Difratograma do composto TPT-Alcoxi-3,4C12 obtido no processo de resfriamento a partir do líquido isotrópico.



Dois sinais a baixo ângulo podem ser observados, indexados como d_{10} e d_{11} . A relação entre os dois sinais d_{10} e d_{11} ($d_{10}/d_{11} \cong \sqrt{3}$) indica a presença de um arranjo hexagonal. A altos ângulos, um sinal alargado em 4,6 Å é atribuído a distância lateral médias das cadeias alcóxi. Apesar da ausência de um pico sugerindo uma periodicidade do empacotamento

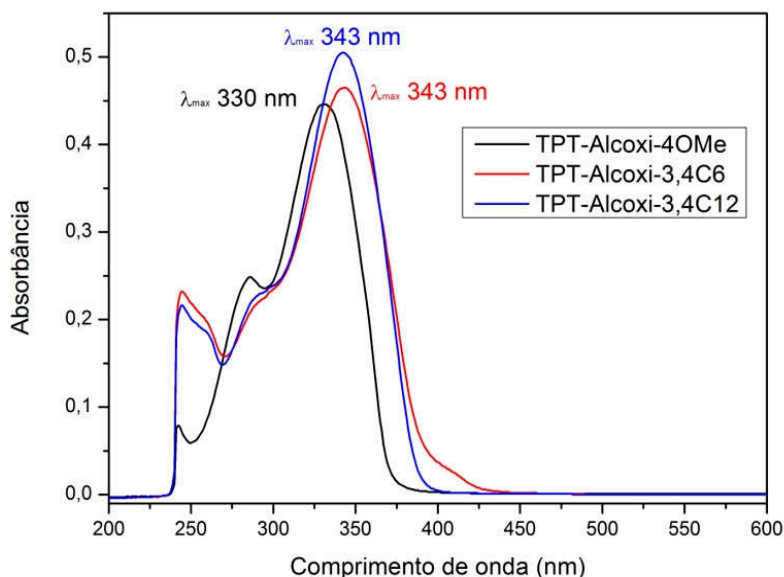
colunar, a presença de texturas dessa mesofase além do padrão hexagonal observado no difratograma, indicam fortemente que essa mesofase monotrópica trata-se de uma colunar hexagonal.

O tamanho do disco na mesofase pode ser calculado como $2d_{11}$, tendo o valor de 34,12 Å e também, mediante simulação computacional do tamanho da molécula TPT-Alcóxi-C12 no software Chem3D Pro versão 12.0.2.1076, obtém-se o valor de 44,3 Å. Dado o exposto, o comprimento medido na difração de raios X é bem menor que o comprimento calculado, sendo este fato atribuído ao enovelamento das cadeias alcoxi de diferentes discos (interdigitação) e/ou pela conformação não estendida das cadeias terminais.

3.1.4 Estudo das Propriedades Óticas

O estudo das propriedades óticas dos compostos da série TPT-Alcóxi foi feito utilizando-se a espectroscopia de absorção no UV-vis e emissão, em solução de CHCl_3 . Todos os experimentos óticos foram realizados em baixas concentrações, respeitando assim os parâmetros de Lambert-Beer e evitando a formação de agregados. Os compostos foram dissolvidos em CHCl_3 e através de sucessivas diluições, chegou-se nas concentrações de 10^{-5} mol L^{-1} . Os espectros de absorção no UV-vis da série TPT-Alcoxi estão apresentados na figura 39.

Figura 39. Espectro de absorção no UV-vis da série TPT-Alcóxi em solução de CHCl_3 com concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

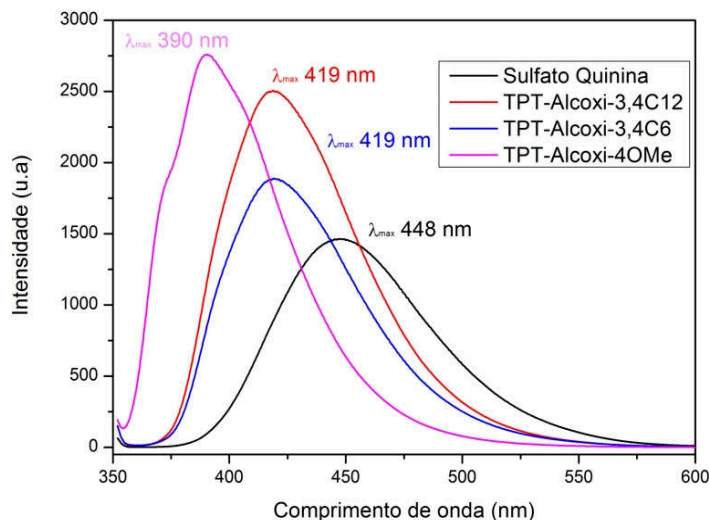


Os comprimentos de onda de absorção máxima da banda de menor energia dos compostos TPT-Alcoxi-4OMe, TPT-Alcoxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12 são 330, 343 e 343 nm, respectivamente. Com as concentrações das amostras sendo conhecidas, os coeficientes de absorvidade molar dos compostos foram calculados como $4,46 \times 10^4$, $4,56 \times 10^4$ e $5,05 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Após realizada a medida de absorção no UV-vis dos compostos, fez-se necessário a escolha de um padrão para o estudo do rendimento quântico de fluorescência. O padrão foi escolhido o sulfato de quinina em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , por apresentar absorção máxima em uma região semelhante dos compostos da série TPT-Alcóxi. Com o auxílio da espectrofotometria, todas as soluções foram preparadas com a mesma absorbância, no comprimento de onda de 347 nm, escolhido como o comprimento de onda da excitação molecular para o experimento de espectroscopia de emissão fluorescente. O comprimento de onda de 347 nm foi escolhido por ser a região média de absorção máxima das moléculas da série TPT-Alcóxi e do padrão sulfato de quinina. Desta forma, é possível se realizar uma comparação entre a intensidade de fluorescência dos compostos da série TPT-Alcóxi e do padrão, uma vez que estes absorvem a mesma quantidade de fótons. O espectro de

emissão de fluorescência dos compostos da série TPT-alcóxi em solução de CHCl_3 e do padrão sulfato de quinina em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 é mostrado na figura 40.

Figura 40. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Alcóxi, excitados em 347 nm e em solução de CHCl_3 .



Os comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos TPT-Alcoxi-4OMe, TPT-Alcoxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12 são de 390, 419 e 419 nm, respectivamente. O deslocamento de Stokes foi calculado como a diferença de comprimentos máximos de absorção e emissão, sendo de 60, 76 e 76 nm para os compostos TPT-Alcoxi-4OMe, TPT-Alcoxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12, respectivamente. O padrão sulfato de quinina em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 tem o rendimento quântico conhecido de $\Phi=0,546^{109-112}$ e uma vez que todos os experimentos de emissão fluorescente foram realizados na mesma absorvância, a equação para determinação do rendimento quântico relativo pode ser reduzida a equação 2, sendo dependente apenas do rendimento quântico do padrão, das áreas das curvas de emissão e do índice de refração do solvente utilizado nas dissoluções.

Equação 2. Rendimento quântico relativo realizado com a mesma absorvância.

$$\Phi_{\text{Amostra}} = \Phi_{\text{Padrão}} \times \left(\frac{\text{Área banda emissão}_{\text{Amostra}}}{\text{Área banda emissão}_{\text{Padrão}}} \right) \times \left(\frac{\eta_{\text{Padrão}}}{\eta_{\text{Amostra}}} \right)^2$$

Os rendimentos quânticos relativos de fluorescência foram calculados, sendo obtido os valores para os compostos TPT-Alcoxi-4OMe, TPT-Alcoxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12 de 0,70, 0,55 e 0,72, respectivamente. As propriedades óticas dos compostos da série TPT-Alcoxi estão sumarizadas na tabela 3.

Tabela 3. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Alcóxi

Composto	λ Absorção Máxima (nm)	ϵ (10^4 L/mol cm)	λ Emissão Máxima (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	Φ_F Rendimento Quântico de Fluorescência
TPT-4OMe	330	4,46	390	60	0,70
TPT-Alcoxi-3,4C6	343	4,56	419	76	0,55
TPT-Alcoxi-3,4C12	343	5,05	419	76	0,72

Observa-se que os compostos TPT-Alcoxi-3,4C6 e TPT-Alcoxi-3,4C12 absorvem e emitem na mesma região, fato já esperado uma vez que possuem a mesma parte cromófora e fluorófora. Pode-se perceber que o deslocamento de Stokes aumenta com o aumento do número de substituições alcóxi e a absorvidade molar ϵ dos compostos pode ser calculado através da equação de Lambert-Beer, no comprimento de onda de absorção máxima.

Os resultados obtidos para o composto TPT-Alcoxi-3,4C12 foram publicados em *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2017**, 657, 147-155. O artigo pode ser observado no Anexo (III).

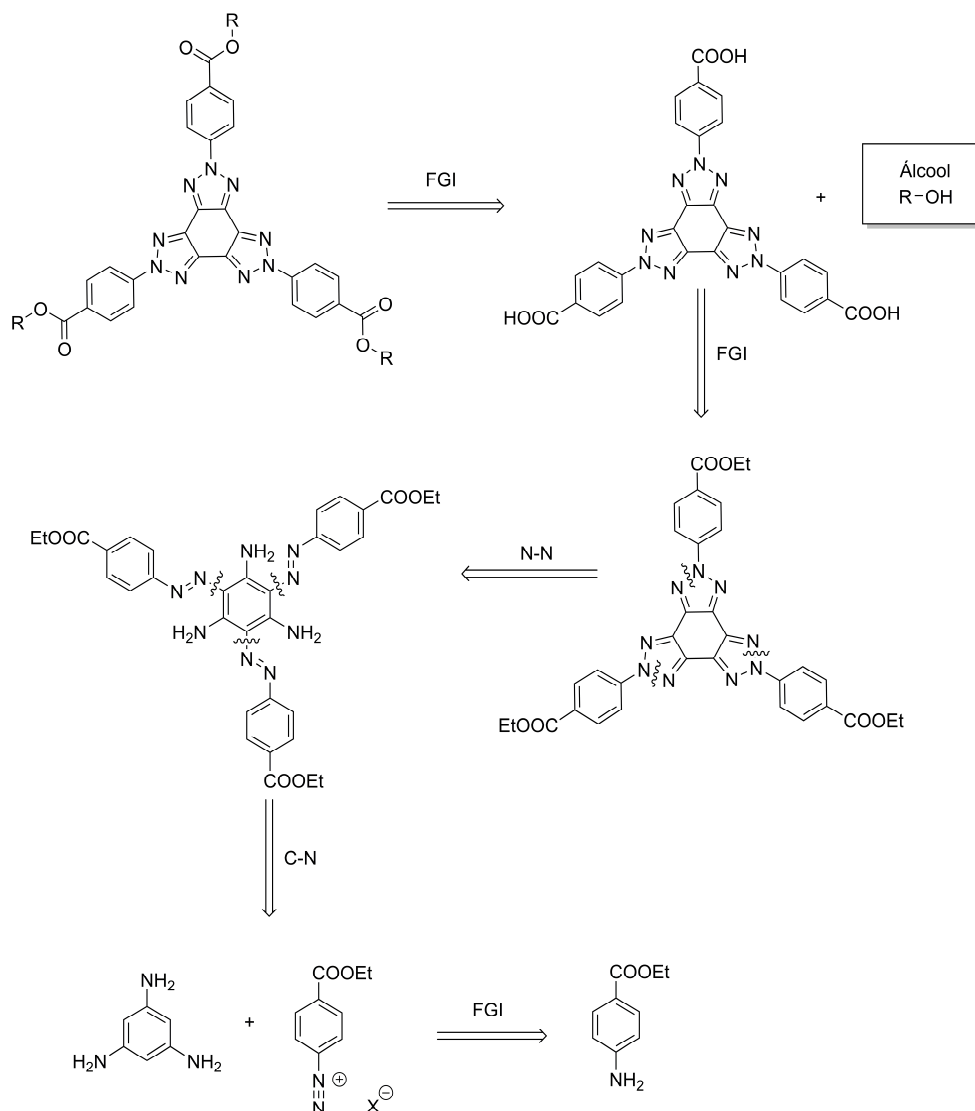
3.2 Série TPT-Ester

Para a obtenção dos compostos da série TPT-Ester, uma metodologia sintética convergente foi escolhida, sendo realizado o planejamento sintético, seguido da etapa de síntese e caracterização e, na posse dos compostos desejados, os experimentos térmicos e óticos foram realizados.

3.2.1 Planejamento Sintético

Para a síntese das moléculas-alvo da próxima série de compostos derivados do TPT, foi planejada uma síntese convergente, de modo a se fazer a inserção das cadeias alifáticas na etapa final. Dentre diferentes grupos funcionais como aminas, amidas, alcenos ou alcinos, reações testes foram realizadas, sendo a série escolhida com o grupo éster, por sua versatilidade sintética, por questões de solubilidade e por envolver metodologias sintéticas simples para as reações finais. A análise retrossintética dos compostos possuindo o grupo éster como substituinte na posição *para* do TPT é mostrada no esquema 10.

Esquema 10. Análise retrossintética para a série TPT-Ester.

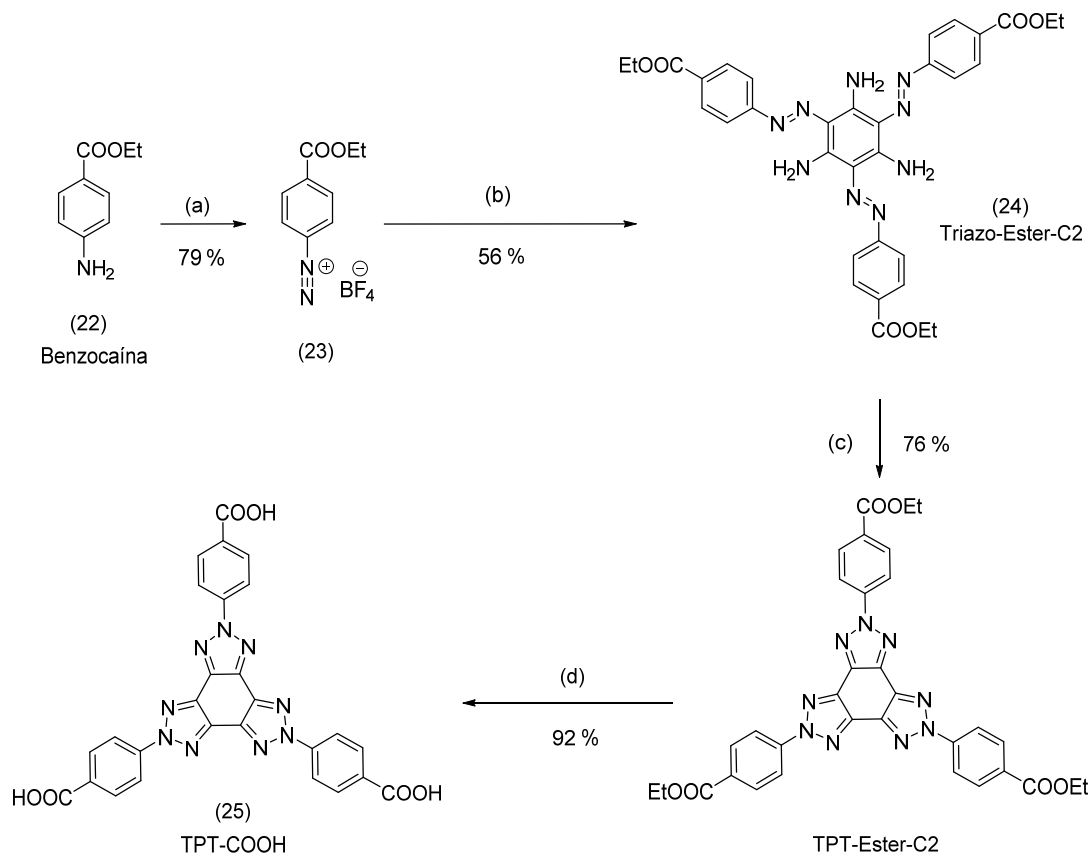


A análise retróssintética é iniciada pela interconversão do grupo funcional éster em ácido carboxílico e álcoois. O intermediário carboxílico pode ser gerado a partir de uma interconversão de grupo funcional, protegendo o grupamento carboxílico em um éster de cadeia alquílica curta, o qual depois de uma desconexão N-N nos anéis triazólicos gera síntons que podem ser provenientes de grupamentos azo e amina *orto* substituídos. Na etapa seguinte, ocorre a desconexão C-N da ligação azo, que pode fornecer o intermediário 1,3,5-triaminobenzeno, já preparado para a síntese da série TPT-Alcóxi e com o composto *p*-aminobenzoato de etila, comercialmente disponível.

3.2.2 Síntese e Caracterização Molecular

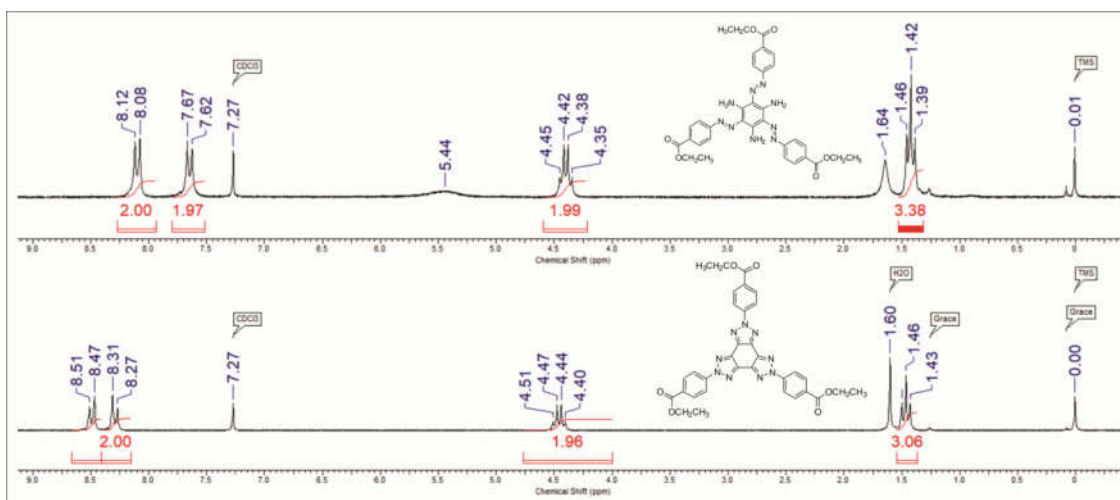
A síntese da série TPT-Ester foi iniciada com a formação do composto TPT-COOH, como mostrado no esquema 11.

Esquema 11. Síntese da unidade TPT-COOH. (a) HBF_4 , NaNO_2 0°C , 35 min; (b) Metanol, THF, 1,3,5-triaminobenzeno (3), 50°C , 6 h; (c) Piridina, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 110°C , 24 h; (d) Etanol, KOH , 100°C , 24 h.



A síntese do TPT-COOH se inicia pela diazotização do *p*-aminobenzoato de etila, seguido do acoplamento azo entre o sal de diazônio e o 1,3,5-triaminobenzeno (3), fornecendo o intermediário Triazo-Ester-C2 com um rendimento de 56%. A ciclização intramolecular do intermediário Triazo-Ester-C2 produzindo o composto TPT-Ester-C2 ocorreu em piridina, com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com rendimento de 76%. A reação de ciclização intramolecular do Triazo-Ester-C2 em TPT-Ester-C2 pode ser evidenciada pela forte alteração na coloração dos produtos e por RMN de ^1H , através da diferença nos deslocamentos químicos observados das fenilas externas, estando os espectros obtidos na figura 41.

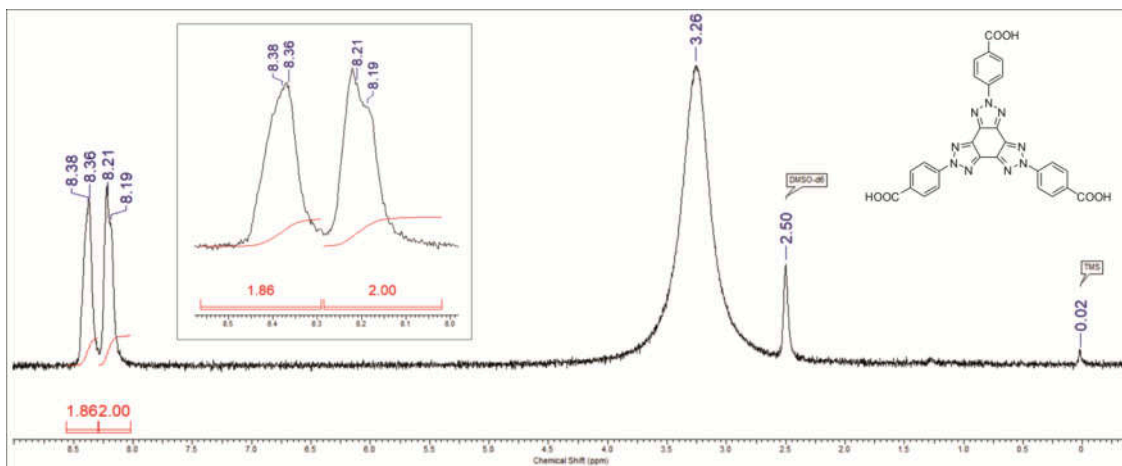
Figura 41. RMN de ^1H dos compostos: superior) Triazo-Ester-C2; inferior) TPT-Ester-C2. Obtidos em CDCl_3 – 200 MHz.



Para o composto Triazo-Ester-C2, os dois dubleto aromáticos J^3 das fenilas externas se apresentaram em deslocamentos químicos de 8,10 e 7,65 ppm, com constante de acoplamento $J^3=8,6$ Hz. Após a reação de ciclização intramolecular obtendo o composto TPT-Ester-C2, os dois dubletos se apresentaram com deslocamentos químicos de 8,49 e 8,29 ppm, evidenciando o maior caráter eletrón-retirador do anel triazólico, quando comparado ao grupo $-\text{N}=\text{N}-$. Além disso, ocorre o desaparecimento do sinal alargado em 5,44 ppm, referente aos hidrogênios do grupo amina. Para os hidrogênios alifáticos, os deslocamentos químicos dos compostos Triazo-Ester-C2 e TPT-Ester-C2 foram de 4,40 e 1,42 ppm e 4,46 e 1,46 ppm, respectivamente, para o sistema tripleto-quarteto, evidenciando a similaridade da densidade eletrônica das cadeias alifáticas nos dois casos.

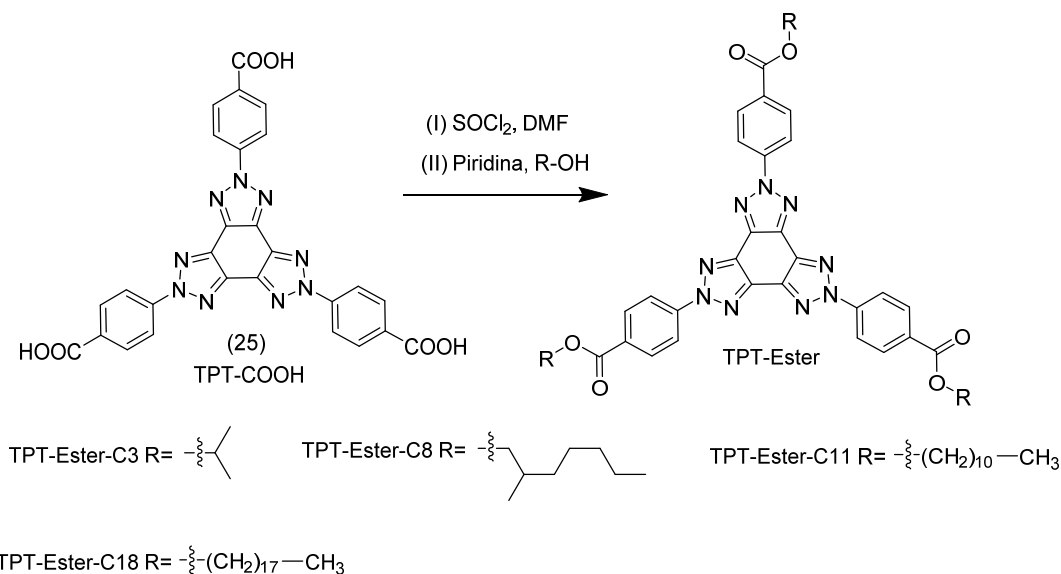
Na posse do TPT-Ester-C2, a reação seguinte foi a hidrólise de éster, com KOH em etanol, formando o composto TPT-COOH (25), com rendimento de 92 %. O composto TPT-COOH se apresenta na forma de um sólido acinzentado insolúvel na maioria dos solventes disponíveis e com ponto de fusão acima de 350 °C. Entretanto seu espectro de RMN de ^1H pôde ser obtido em DMSO a quente, o qual é apresentado na figura 42.

Figura 42. RMN de ^1H do composto TPT-COOH, obtido em DMSO-d₆ – 200 MHz.



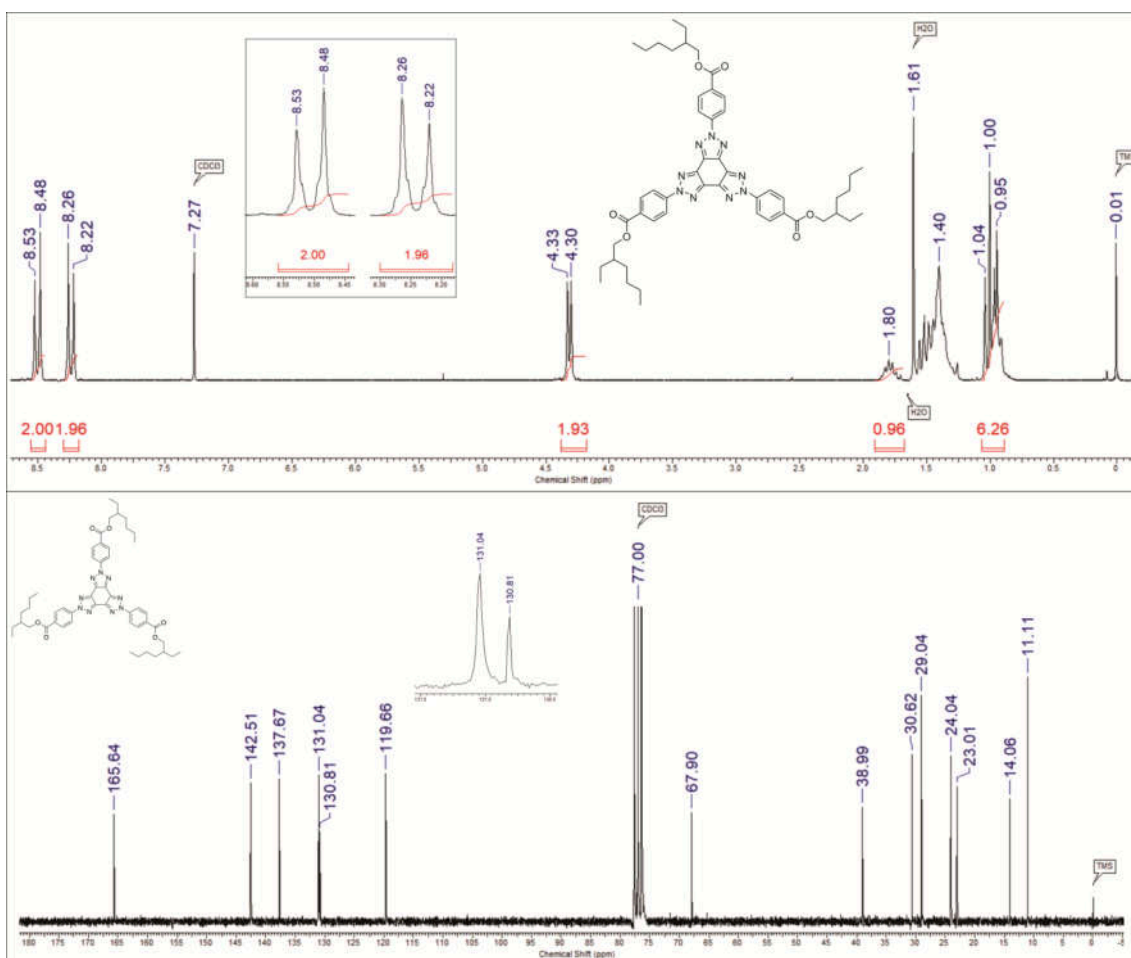
No espectro do TPT-COOH (25) são observados dois dubletos com deslocamentos químicos de 8,37 e 8,20 ppm, na região aromática e não foi possível o cálculo da constante de acoplamento devido a baixa resolução obtida no espectro, consequência da rápida cristalização do composto no tubo de RMN. O composto TPT-COOH (25) foi esterificado com álcoois de diferentes tamanhos de cadeias alquílicas, visando correlacionar as possíveis propriedades líquido-cristalinas com sua estrutura. Os álcoois escolhidos foram o isopropanol, 2-etilhexanol, undecanol e octadecanol, havendo variação no tamanho das cadeias, possuindo ou não ramificações e a presença de álcoois primários e secundários. A Reação de esterificação para todos os compostos finais é mostrada no esquema 12.

Esquema 12. Síntese das moléculas finais da série TPT-Ester. (I) SOCl_2 , DMF, 90 °C, 16 h; (II) Piridina e respectivo álcool, 130 °C, 24 h.



O Composto TPT-COOH (25) foi convertido em seu respectivo cloreto de ácido, seguida da reação de esterificação com diferentes álcoois, utilizando piridina como solvente. Os compostos foram caracterizados por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e ponto de fusão. Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C dos compostos desta classe são muito semelhantes, sendo que os espectros do composto TPT-Alcoxi-C8 são apresentados abaixo (Figura 43) de modo representativo de toda a classe, sendo os espectros dos outros compostos finais exibidos no anexo (II).

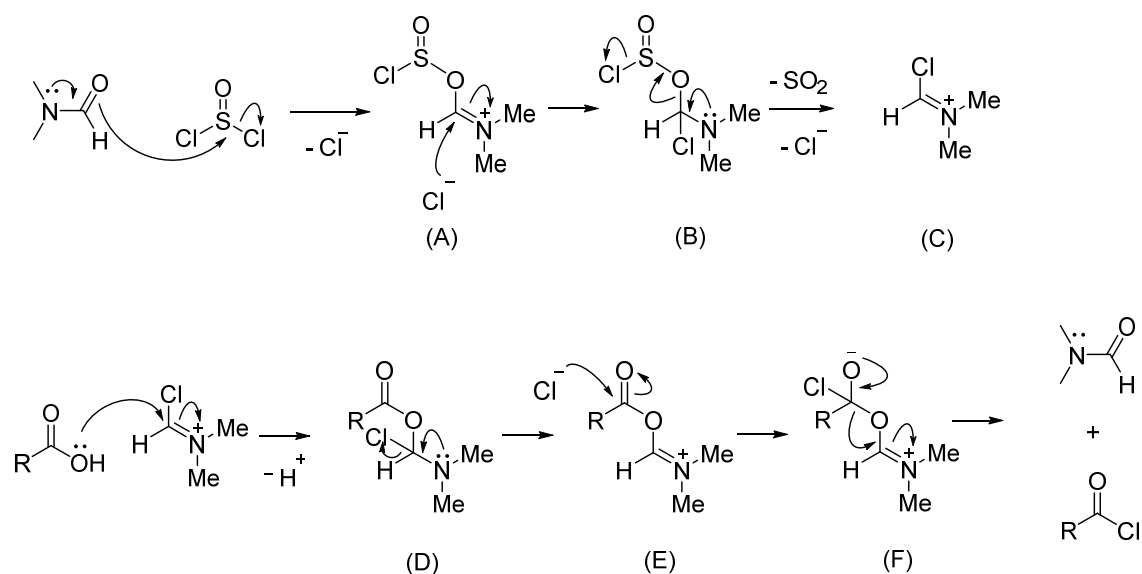
Figura 43. Espectro de RMN de ^1H (Superior) e RMN de ^{13}C (inferior) do composto TPT-Ester-C8, em CDCl_3 .



No espectro de RMN de ^1H , é observado na região dos hidrogênios aromáticos os dois dubletos em 8,50 e 8,24 ppm, referentes aos hidrogênios das fenilas do TPT com uma constante de acoplamento $J^3=8,9$ Hz. Os hidrogênios alifáticos aparecem em 4,32 ppm na forma de um dubleto $J^3=5,62$ Hz, atribuído ao grupo $-\text{CH}_2-$ adjacente ao oxigênio. O sinal do hidrogênio do grupo $-\text{CH}-$ apresentou deslocamento químico de 1,80 ppm na forma de um quintuplete com uma constante de acoplamento $J^3=5,50$ Hz e o sinal dos grupos $-\text{CH}_2-$ remanescentes se apresentaram em 1,52 -1,31 ppm. Os dois grupos terminais $-\text{CH}_3$ foram detectados em 1,00 ppm na forma de um triplete $J^3=7,2$ Hz e 0,95 também na forma de um triplete $J^3=6,6$ Hz. Já no espectro de RMN de ^{13}C , podemos perceber a presença de 6 carbonos aromáticos e de 8 carbonos alifáticos, resultado condizente com a quantidade de diferentes carbonos presente na molécula.

Durante o procedimento experimental da formação de cloreto de ácido, houve a adição de uma gota de DMF ao SOCl_2 , utilizado como catalisador através de uma catálise por íon imínio. O mecanismo da catálise via íons imínio é mostrada na figura 44.¹¹³

Figura 44. Mecanismo catalítico do íon imínio na formação de cloretos de ácidos.



O par de elétrons não ligantes do nitrogênio do DMF ataca nucleofílicamente o enxofre do cloreto de tionila, ocorrendo a eliminação de um cloreto e gerando o intermediário (A), o qual sofre um ataque nucleofílico do cloreto no carbono do grupo imínio fornecendo o intermediário (B). O intermediário (B) produz o íon imínio (C) pela eliminação de um cloreto e de uma molécula de SO_2 , este íon reage com o ácido carboxílico fornecendo o

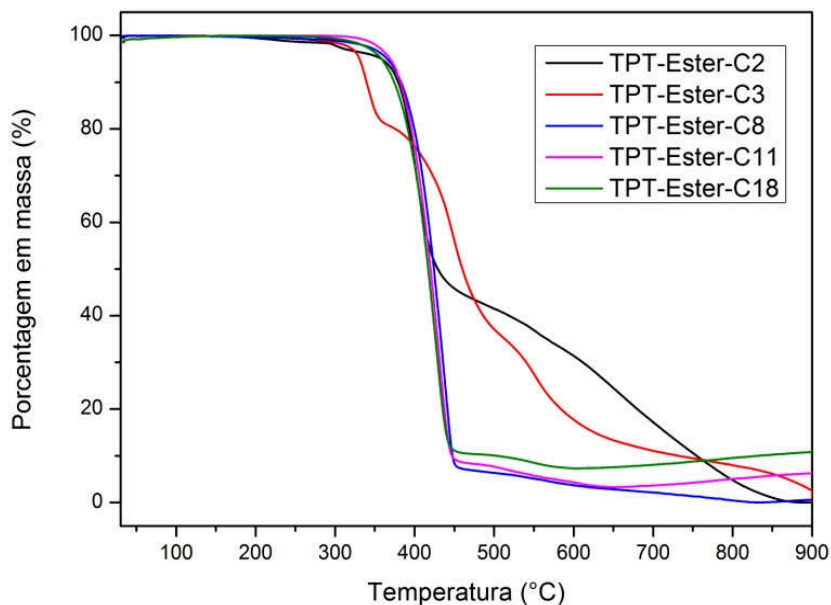
intermediário (D). O intermediário (D) passa por uma eliminação de um cloreto, produzindo o intermediário imínio (E), o qual pode fornecer o intermediário (F) através do ataque nucleofílico de outro cloreto. O intermediário *zwitteriônico* (F) pode então fornecer o cloreto de ácido, com a eliminação de uma molécula de DMF, com a regeneração do catalisador.

Experimentos de HRMS-APPI foram realizados a fim de se comprovar a massa do íon molecular dos compostos. O erro relativo encontrado entre os valores teóricos e experimentais obtidos para os compostos TPT-Alcoxi-C2, TPT-Alcoxi-C3 e TPT-Alcoxi-C8 foram de 0,31 ppm, -0,58 ppm e 0,22 ppm, respectivamente. Para os compostos TPT-Alcoxi-C11 e TPT-Alcoxi-C18, não foram detectados os valores de $[M+H]^+$, fator atribuído a não ionização dos compostos por consequência de sua alta massa molecular. Todas as análises de HRMS-APPI, RMN de 1H e ^{13}C dos compostos finais derivados da série TPT-Ester são mostrados no Anexo (II).

3.2.3 Estudo das Propriedades Térmicas

De forma similar a série TPT-Alcoxi, o estudo das propriedades térmicas dos compostos da série TPT-Ester foi iniciado pela análise termogravimétrica (TGA), para determinação da estabilidade térmica. Os experimentos foram realizados sob fluxo de nitrogênio e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os termogramas obtidos são mostrados sobrepostos na figura 45.

Figura 45. Termograma de decomposição dos compostos da série TPT-Ester, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

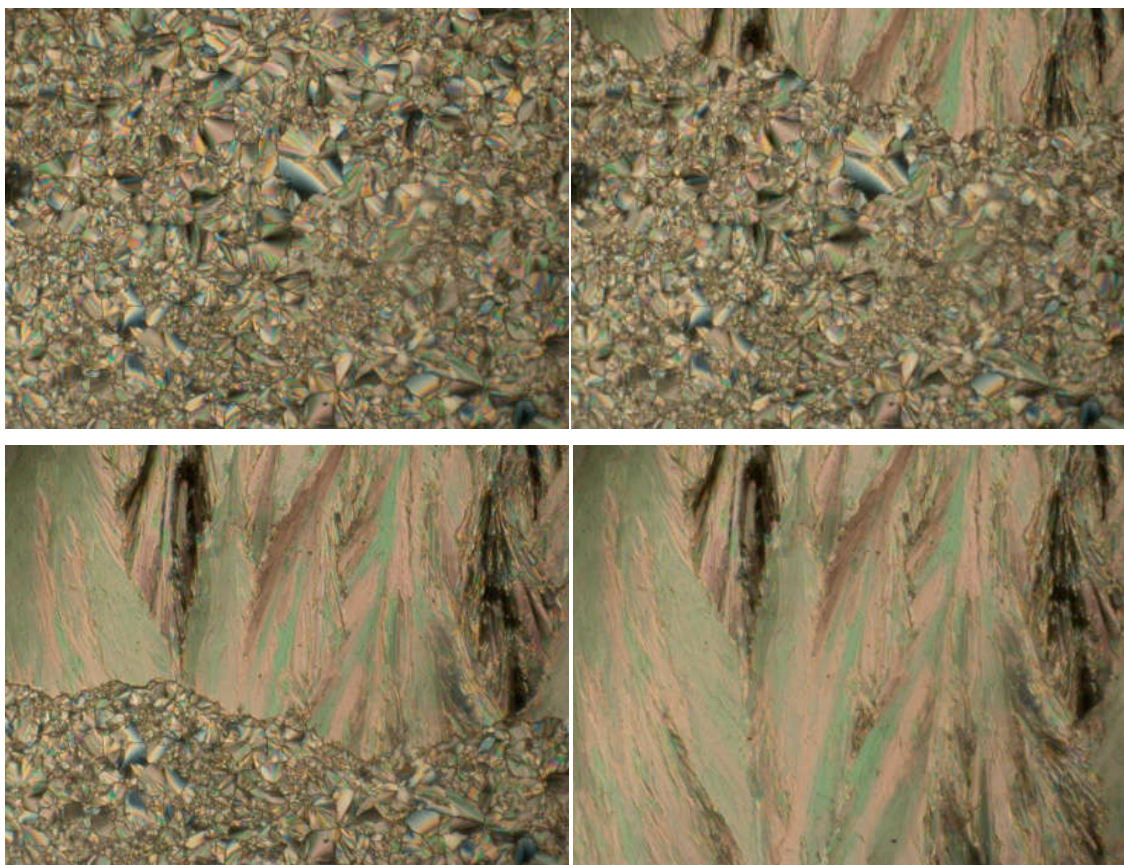


É observado no termograma que os compostos da série TPT-Ester apresentam alta estabilidade térmica, sem perda de massa até temperaturas de 350 °C, com exceção do composto TPT-Ester-C3, o único produto proveniente de uma esterificação com um álcool secundário e que inicia sua degradação em 275,1 °C com perda de massa inicial de 1%. Além disso, percebe-se que a degradação dos compostos de cadeia alifática curta TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3 ocorre em estágios, enquanto os compostos TPT-Ester-C8, TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18, de cadeias longas, apresentam a degradação em apenas uma etapa.

Em seguida, foram realizados experimentos de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) com variação de temperatura, para a determinação de temperaturas de transição de fase e a identificação de possíveis mesofases. Não foi possível observar a fusão dos compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3, indicando um ponto de fusão acima de 350 °C, limite de temperatura de aquecimento do equipamento. No processo de aquecimento, o composto TPT-Ester-C8 apresentou uma transição cristal-isotrópico em 161,2-162,3 °C e, no processo de resfriamento uma transição isotrópico-mesofase em 137,1 °C, logo seguido do processo de cristalização em 134,3 °C. Com a utilização de uma taxa baixa de aquecimento e

resfriamento, foram obtidas texturas com maiores domínios e características de compostos com mesofase colunar. Novamente, foi observado a presença de uma mesofase monotrópica, porém com maior estabilidade em relação ao TPT-Alcoxi-3,4C12. Este fato pode ser confirmado pela formação de texturas com maiores domínios quando observado por MOLP, além da maior faixa de temperatura em que a mesofase ocorre. A figura 46 mostra as fotomicrografias observadas no MOLP do composto TPT-Ester-C8, com a mesofase recém formada e transitando para o estado cristalino.

Figura 46. Micrografias observadas por MOLP do composto TPT-Ester-C8, no processo de resfriamento em 135,2-134,3 °C, com taxa de resfriamento de 1 °C/min.

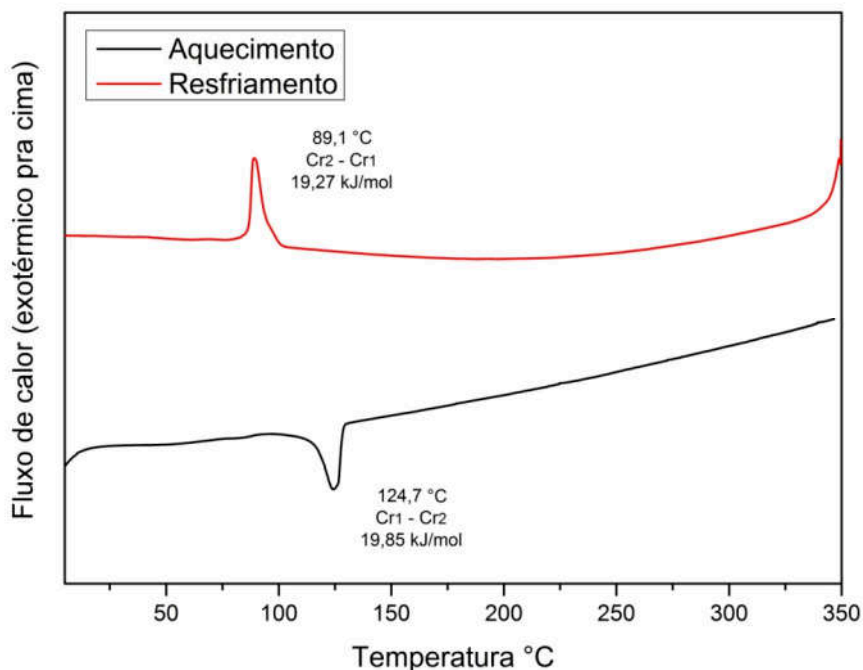


A textura observada para o composto TPT-Ester-C8 na mesofase é conhecida como focal cônico, característica de mesofases colunares. Os compostos TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18 não apresentaram comportamento líquido-cristalino, sendo observado o ponto de

fusão de 135,2-136,7 °C e 125,0-126,2 °C, respectivamente. Assim sendo, o composto TPT-Ester-C8 foi o único a apresentar mesomorfismo da série TPT-Ester.

Após a determinação da estabilidade térmica dos compostos e a observação das temperaturas de transição no MOLP, as temperaturas e energias de transição de fase foram determinadas através de experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC), com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio. Os termogramas exibidos são da segunda rampa de aquecimento e resfriamento, eliminando assim o histórico térmico dos compostos e os termogramas são mostrados abaixo, em ordem crescente de acordo com a massa molecular dos compostos. A figura 47 mostra o termograma obtido através do experimento de DSC do composto TPT-Ester-C2.

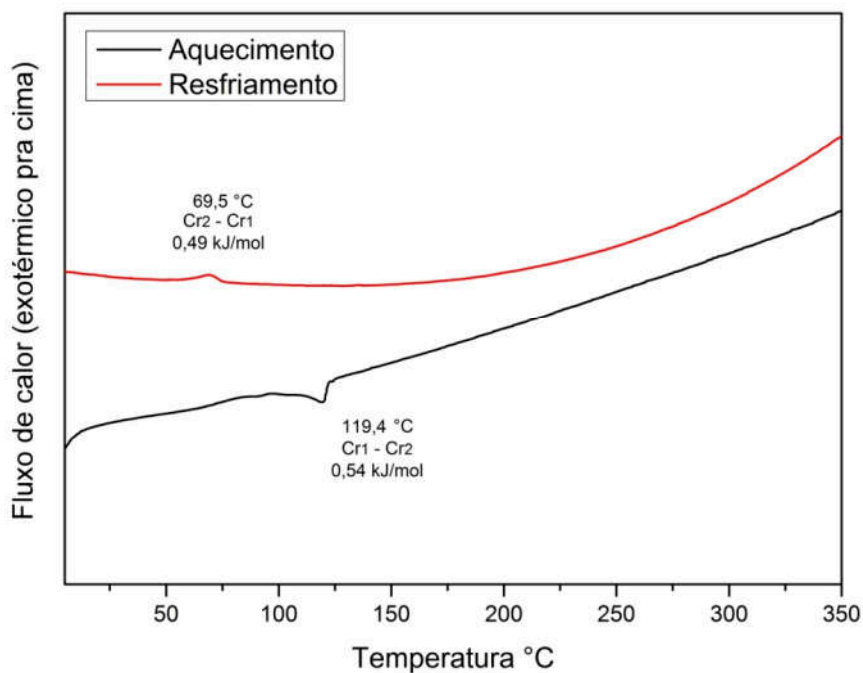
Figura 47. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C2, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



No termograma do compsoito TPT-Ester-C2 é observado uma transição cristal-cristal no processo de aquecimento, em 124,7 °C com energia de 19,85 kJ mol⁻¹. O experimento foi conduzido até 350 °C, não sendo observado o processo de fusão. No processo de resfriamento, uma transição cristal-cristal ocorre em 89,1 °C com energia de 19,27 kJ mol⁻¹.

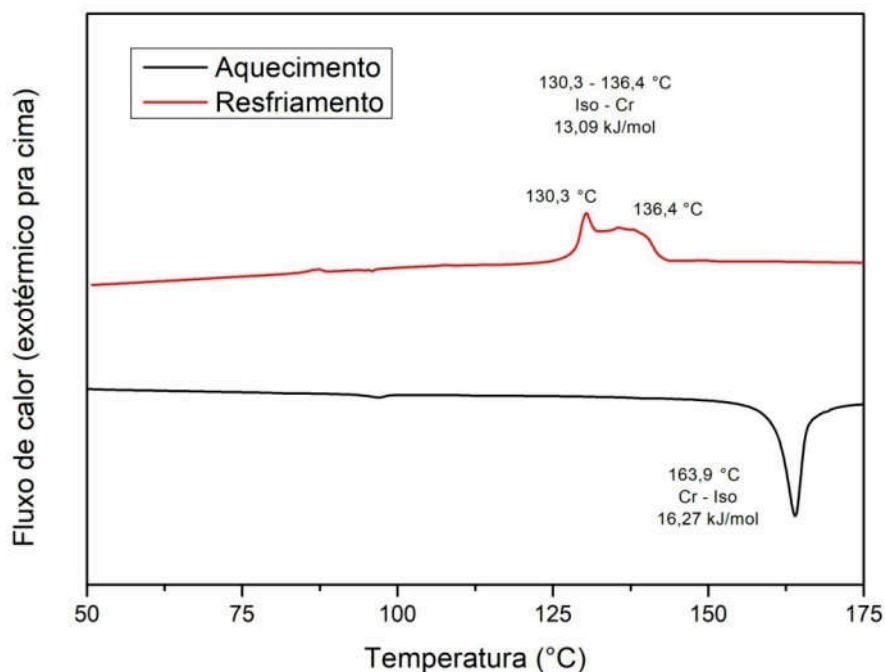
Dando continuidade nos experimentos de DSC, os experimentos foram realizados com o composto TPT-Ester-C3, sendo o termograma obtido mostrado na figura 48.

Figura 48. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C3, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



De forma similar ao composto TPT-Ester-C2, o composto TPT-Ester-C3 apresentou uma transição cristal-cristal no aquecimento, em 119,4 °C, com energia de 0,54 kJ mol⁻¹ e não foi observado a fusão até a temperatura de 350 °C. No processo de resfriamento, ocorre a transição cristal-cristal em 69,5 °C, com energia de 0,49 kJ mol⁻¹. O fato destas transições serem de baixa energia apontam para um amolecimento do material, não havendo uma mudança real no retículo cristalino do composto. Seguindo os experimentos propostos de DSC, foram realizados os experimentos para o composto TPT-Ester-C8, mostrados na figura 49.

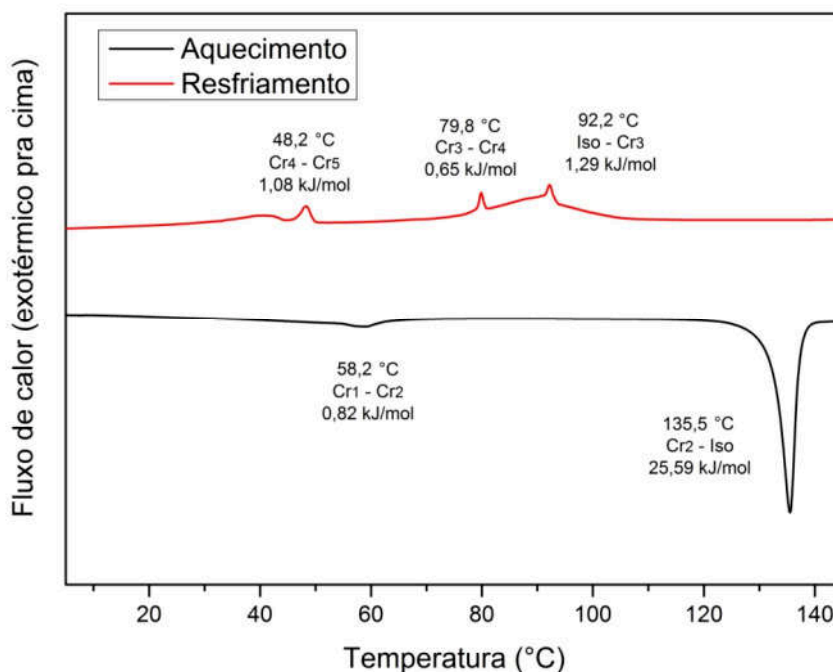
Figura 49. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C8, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



No termograma do composto TPT-Ester-C8 é observado que no processo de aquecimento não existe a formação de mesofase, com o composto transitando do estado cristalino para o estado isotrópico em 163,9 °C, com energia de 16,27 kJ mol⁻¹. Já no processo de resfriamento, observa-se uma transição para o estado líquido-cristalino em 136,4 °C, cristalizando em 130,3°C. Uma vez que as duas transições ocorrem muito próximas, não foi possível o cálculo da energia das transições de forma independente, sendo de 13,09 kJ mol⁻¹ a energia liberada na transição isotrópico–cristal.

O próximo composto a ser estudado por DSC foi o TPT-Ester-C11, estando seu termograma mostrado na figura 50.

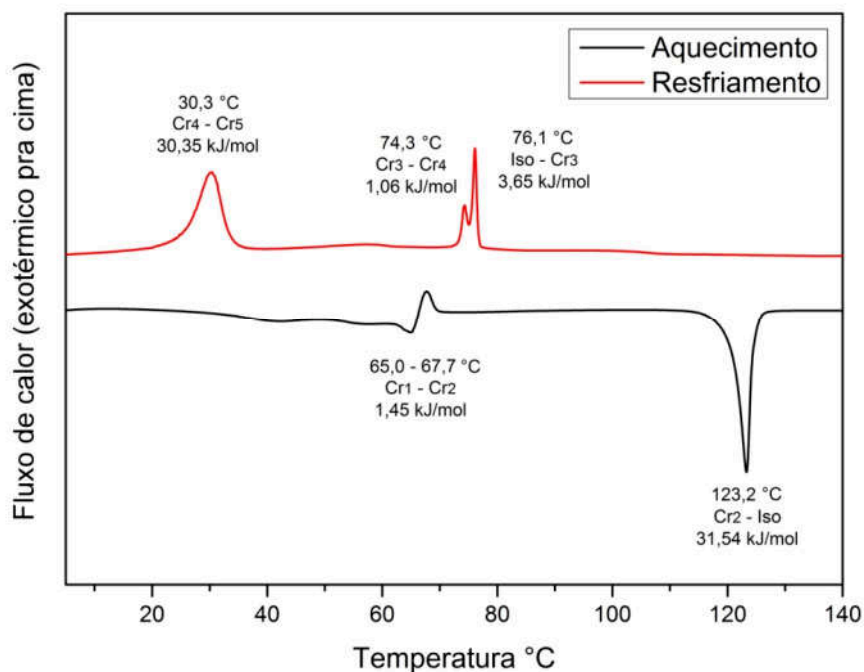
Figura 50. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C11, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



No processo de aquecimento, percebe-se uma transição de 0,82 kJ mol⁻¹ em 58,2 °C. A baixa energia associada a esta transição cristal-cristal é um indício de uma transição de amolecimento do material, sendo considerado uma reacomodação das cadeias alcóxi no retículo cristalino. A transição cristal-isotrópico ocorre então em 135,5 °C, com energia de 25,59 kJ mol⁻¹. No processo de resfriamento, ocorre a cristalização em 92,2 °C com 1,29 kJ mol⁻¹, energia liberada muito menor que a energia absorvida no processo de fusão, indicando que a cristalização ocorre em um estado muito desorganizado. Com a diminuição temperatura, existem novas transições cristal-cristal, aumentando assim a organização do estado cristalino. As transições ocorrem em 79,8 e 48,2 °C, com energias de 0,65 kJ mol⁻¹ e 1,08 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Com a continuidade dos experimentos de DSC, experimentos foram realizados com TPT-Ester-C18, sendo o termograma mostrado na figura 51.

Figura 51. Termograma de DSC do composto TPT-Ester-C18, obtido com variação de temperatura de 10 °C/min.



O termograma da molécula TPT-Ester-C18 mostra que no aquecimento, acontece uma transição cristal-cristal em que inicialmente ocorre a absorção de energia, precedendo uma transição exotérmica, indicando que o composto aumentou sua organização estrutural no processo de aquecimento, sendo o balanço energético final desta transição a absorção de 1,45 kJ mol⁻¹ e o fenômeno ocorre em 65,0-67,7 °C. O processo de fusão ocorre em 123,2 °C, com 31,54 kJ mol⁻¹ e no processo de resfriamento, a cristalização ocorre em 76,1 °C com energia de 3,65 kJ mol⁻¹, seguida de uma transição cristal-cristal em 74,3 °C, com energia de 1,06 kJ mol⁻¹. Em 30,3 °C, ocorre uma transição cristal-cristal com 30,35 kJ mol⁻¹, transição na qual a maior parte da energia absorvida na fusão é liberada.

As propriedades térmicas obtidas através de experimentos de DSC estão sumarizadas na tabela 4.

Tabela 4. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Ester.

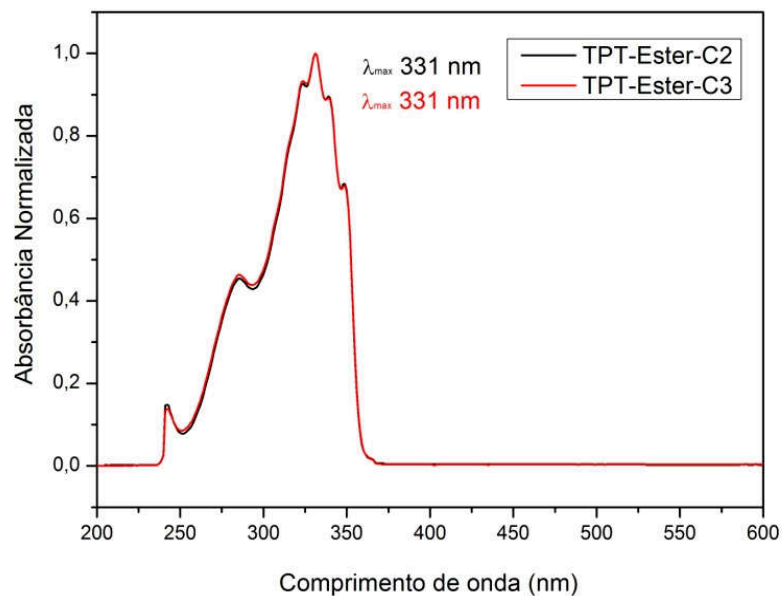
Composto	Aquecimento	Resfriamento
	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ mol ⁻¹]	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ mol ⁻¹]
TPT-Ester-C2	Cr – 124,7 [19,85] – Cr ₁	Cr ₁ – 89,1 [19,27] – Cr
TPT-Ester-C3	Cr – 119,4 [0,54] – Cr ₁	Cr ₁ – 69,5 [0,49] – Cr
TPT-Ester-C8	Cr – 163,9 [16,27] – Iso	Iso – 136,4 – Col Col – 130,3 [13,09] – Cr
TPT-Ester-C11	Cr – 58,2 [0,82] – Cr ₁ Cr ₁ – 135,5 [25,59] – Iso	Iso – 92,2 [1,29] – Cr ₂ Cr ₂ – 79,8 [0,65] – Cr ₃ Cr ₃ – 48,2 [1,08] – Cr ₄
TPT-Ester-C18	Cr – 65,0-67,7 [1,45] – Cr ₁ Cr ₁ – 123,2 [31,54] – Iso	Iso – 76,1 [3,65] – Cr ₂ Cr ₂ – 74,3 [1,06] – Cr ₃ Cr ₃ – 30,3 [27,06] – Cr ₄

Iso – Isotrópico; Cr – Cristal; Col – Colunar.

3.2.4 Estudo das Propriedades Óticas

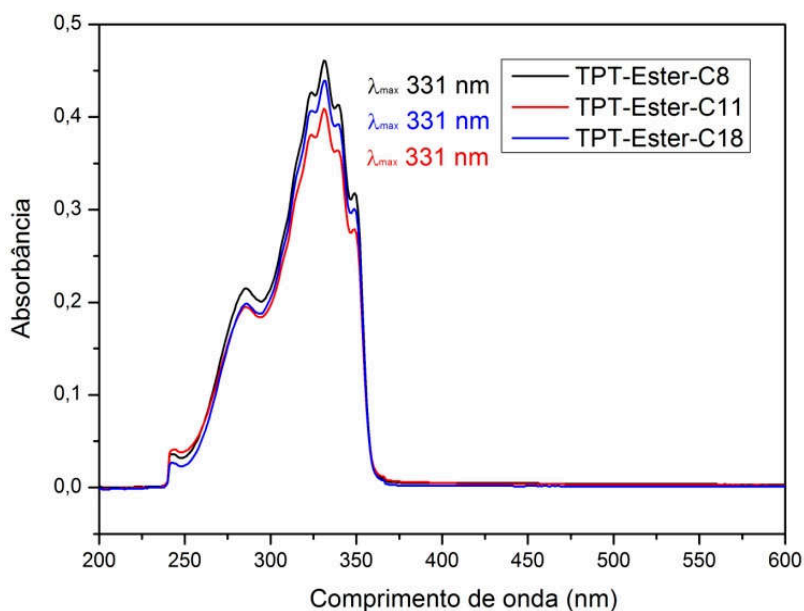
De forma similar a série TPT-Alcoxi, o estudo das propriedades óticas dos compostos da série TPT-Ester foi feito utilizando a espectroscopia de absorção no UV-vis e fluorescência, em CHCl₃. Os compostos foram dissolvidos em CHCl₃ e através de sucessivas diluições, as concentrações foram estabelecidas em 5x10⁻⁶ mol L⁻¹. No decorrer do preparo das amostras, percebeu-se que os compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3 não foram totalmente solubilizados, impossibilitando a determinação da concentração da solução. Desta forma, para os compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3, os experimentos de absorção foram realizados de forma qualitativa e os coeficientes de absorvidade molar não foram calculados. Os espectros de absorção no UV-vis da série dos compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3 são mostrados na figura 52, com a absorbância normalizada.

Figura 52. Espectro de absorção normalizado dos compostos TPT-Ester-C2 e TPT-Ester-C3, em solução de CHCl_3 .



Observa-se o mesmo perfil de absorção dos dois compostos, mesmo possuindo diferentes substituições no grupamento éster, com comprimentos de onda máximo de absorção em 331 nm. Os experimentos de absorção foram então realizados para os compostos TPT-Ester-C8, TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18, nas concentrações pré-estabelecidas de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sendo os espectros obtidos mostrados na figura 53.

Figura 53. Espectro de absorção no UV-vis dos compostos TPT-Ester-C8, TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18, em solução de CHCl_3 com concentração de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

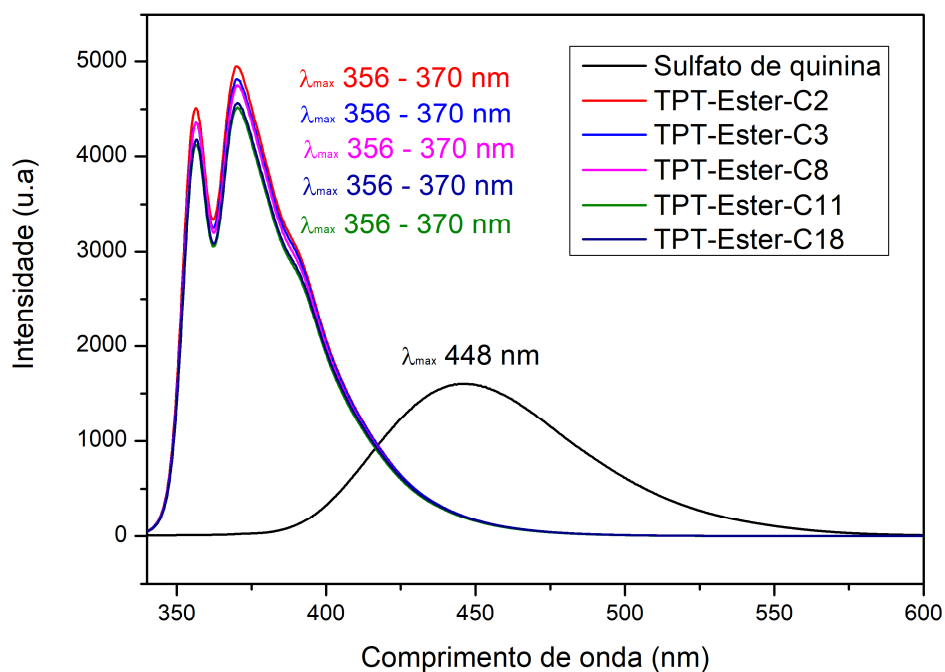


Os comprimentos de onda de absorção máxima da banda de menor energia dos compostos TPT-Ester-C8, TPT-Ester-C11 e TPT-Ester-C18 são 331 nm, para todos os compostos. Após realizada a medida de absorção no UV-vis, foi escolhido o sulfato de quinina em 0,5 M de H_2SO_4 como padrão, por apresentar absorção máxima em uma região semelhante dos compostos da série TPT-Ester. Fazendo-se o uso da espectrofotometria, todas as soluções foram preparadas com a mesma absorbância, no comprimento de onda de 345 nm, escolhido como o comprimento de onda da excitação molecular para o experimento de espectroscopia de emissão fluorescente. O comprimento de onda de 345 nm foi escolhido, por ser a região média de absorção máxima das moléculas da série TPT-Ester e do padrão sulfato de quinina.

Realizando-se o experimento de emissão fluorescente, percebeu-se então que nesse comprimento de onda, já existia a emissão de fluorescência dos compostos, sendo então o comprimento de onda de excitação modificado para maiores energias, para não haver a sobreposição da emissão fluorescente com o comprimento de onda usado na excitação. O

comprimento de onda de excitação foi então estabelecido em 330 nm, uma vez que a banda de emissão se inicia um pouco acima de 340 nm e por questões instrumentais a excitação deve ser feita pelo menos 10 nm a baixo da banda de emissão, não ocorrendo modificações no perfil da banda de emissão fluorescente com a alteração do comprimento de onda usado na excitação. Assim foi feita a comparação entre a intensidade de fluorescência dos compostos da série TPT-Ester e do padrão. O espectro de emissão fluorescente dos compostos da série TPT-Ester em solução de CHCl_3 e do padrão sulfato de quinina em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 é mostrado na figura 54.

Figura 54. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Éster, excitados em 330 nm, em solução de CHCl_3 .



O perfil da emissão dos compostos apresenta três bandas de emissão sobrepostas, indicando que o fenômeno de decaimento ocorre a partir de diferentes níveis energéticos. Os comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos da série TPT-Ester são de 356 e 370 nm, independente do substituinte. O deslocamento de Stokes pôde então ser calculado como 39 nm e o rendimento quântico relativo pôde ser calculado segundo equação 2, tendo

valores entre 0,71 e 0,78. As propriedades óticas dos compostos da série TPT-Ester estão sumarizadas na tabela 5.

Tabela 5. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Ester

Composto	λ Absorção Máxima (nm)	ϵ (10^4 L/mol cm)	λ Emissão Máxima (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	Φ_F Rendimento Quântico de Fluorescência
TPT-Ester-C2	331	*	370	39	0,78
TPT-Ester-C3	331	*	370	39	0,76
TPT-Ester-C8	331	9,22	370	39	0,75
TPT-Ester-C11	331	8,78	370	39	0,71
TPT-Ester-C18	331	8,18	370	39	0,72

*Não foi possível determinar devido a baixa solubilidade.

Foi observado um comportamento similar para todos os compostos da série TPT-Ester, tendo os mesmo valores de comprimento de onda máximo de absorção e emissão. Os rendimentos quânticos variam entre 71 e 78 % e os coeficientes de absorvidade molar foram calculados para o comprimento de onda de absorção máxima.

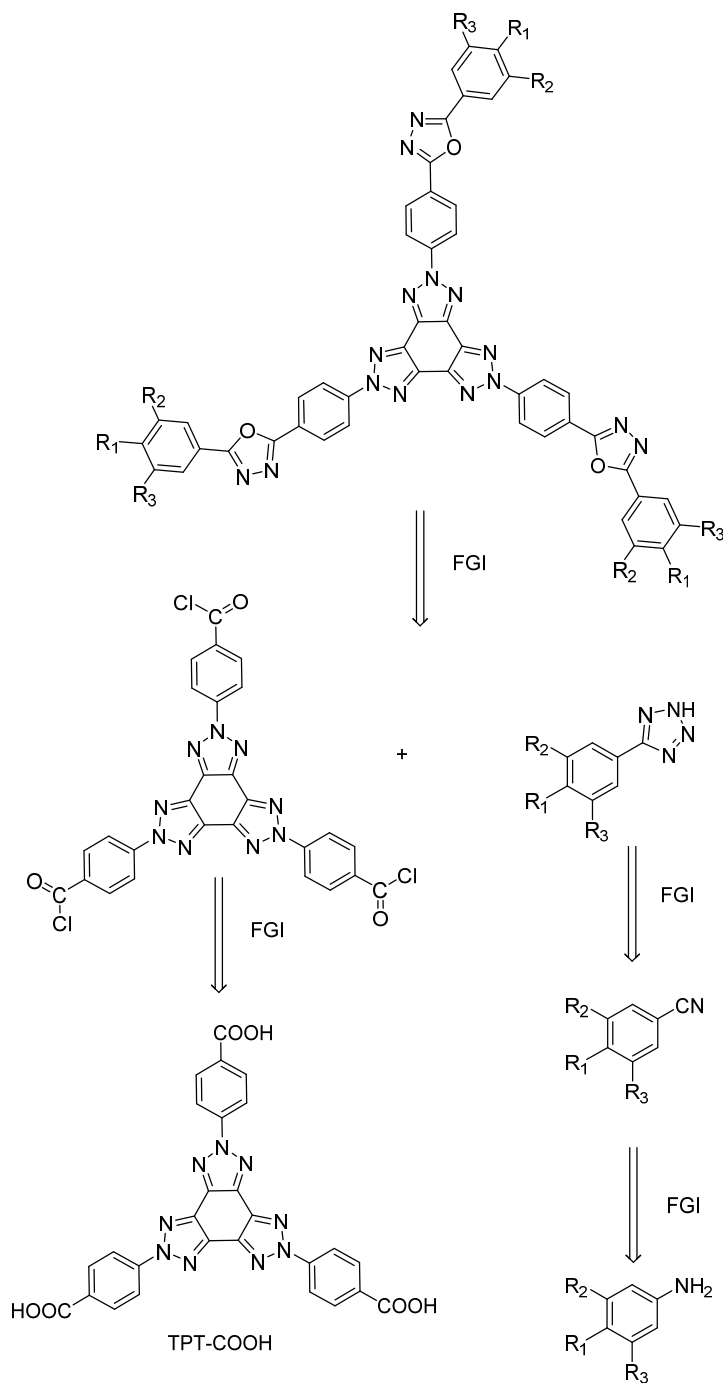
3.3 Série TPT-Oxadiazol

Os estudos dos compostos da série TPT-Oxadiazol foram iniciados pelo planejamento sintético, seguido da síntese e caracterização molecular, sendo concluída com as análises térmicas e óticas.

3.3.1 Planejamento Sintético

Visando o aumento da região aromática, foi planejado a conjugação do TPT com unidades de 1,3,4-oxadiazol, estando a retrossíntese da série TPT-Oxadiazol feita segundo esquema 13, motrado abaixo.

Esquema 13. Análise retrossintética dos compostos da série TPT-Oxadiazol



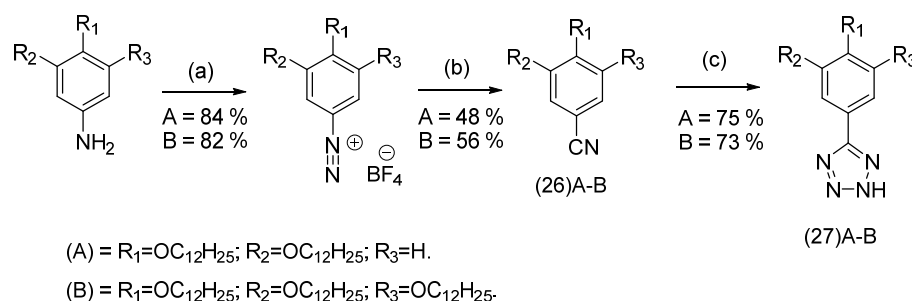
Por uma interconversão de grupo funcional, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol pode ser oriundo de um cloreto de ácido e derivados do 5-feniltetrazol substituído. O cloreto de ácido pode ser proveniente do composto TPT-COOH, já preparado para a série TPT-Ester e os derivados do 5-feniltetrazol podem ser provenientes de benzonitrilas substituídas. Após uma interconversão de grupo funcional, as benzonitrilas podem ser oriundas de anilinas, já

preparadas para síntese das moléculas da série TPT-Alcoxi. Como a única molécula da série TPT-Ester com propriedades líquido-cristalinas foi o composto TPT-Ester-C8, que possui a cadeia alquílica ramificada, percebeu-se que o número de cadeias alcóxi é mais relevante para o comportamento líquido-cristalino que o tamanho das cadeias. Assim sendo, os tetrazóis planejados possuem duas e três cadeias alcóxi de doze carbonos.

3.3.2 Síntese e Caracterização Molecular

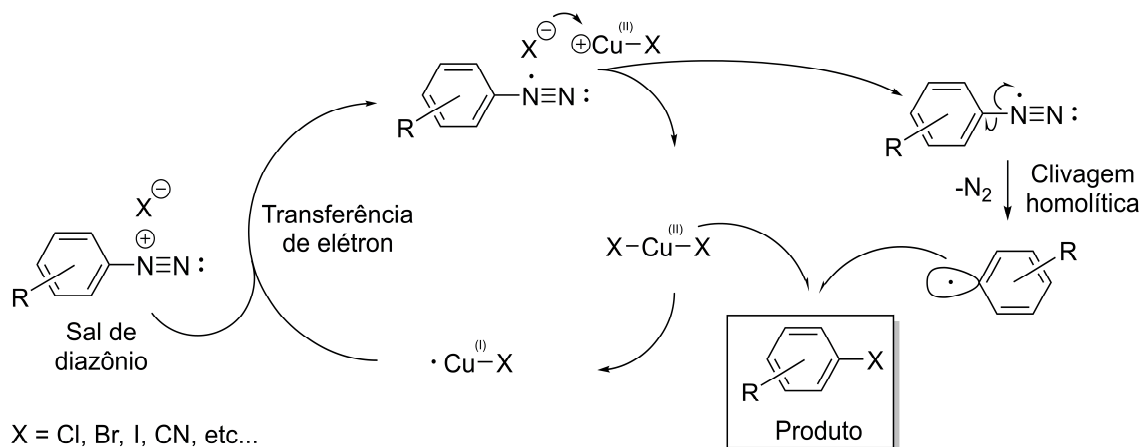
A síntese dos tetrazóis foi feita segundo esquema 14, utilizando como material de partida as anilinas previamente sintetizadas na série TPT-Alcóxi.

Esquema 14. Síntese dos tetrazóis com substituições dodecilóxi. (a) CH_2Cl_2 , THF, HBF_4 , NaNO_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 35 min; (b) Butanona, KCN, CuCN, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h; (c) DMF, NaN_3 , NH_4Cl $120\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h.



As anilinas foram diazotizadas, seguido da inserção do grupo ciano através uma reação de Sandmeyer.^{96,114,115} A última etapa reacional foi constituída pela ciclização 1,3-dipolar do grupo CN^- e N_3^- em tetrazol, com rendimentos de 75 e 73%. O mecanismo da reação de Sandmeyer é exibido na figura 55.

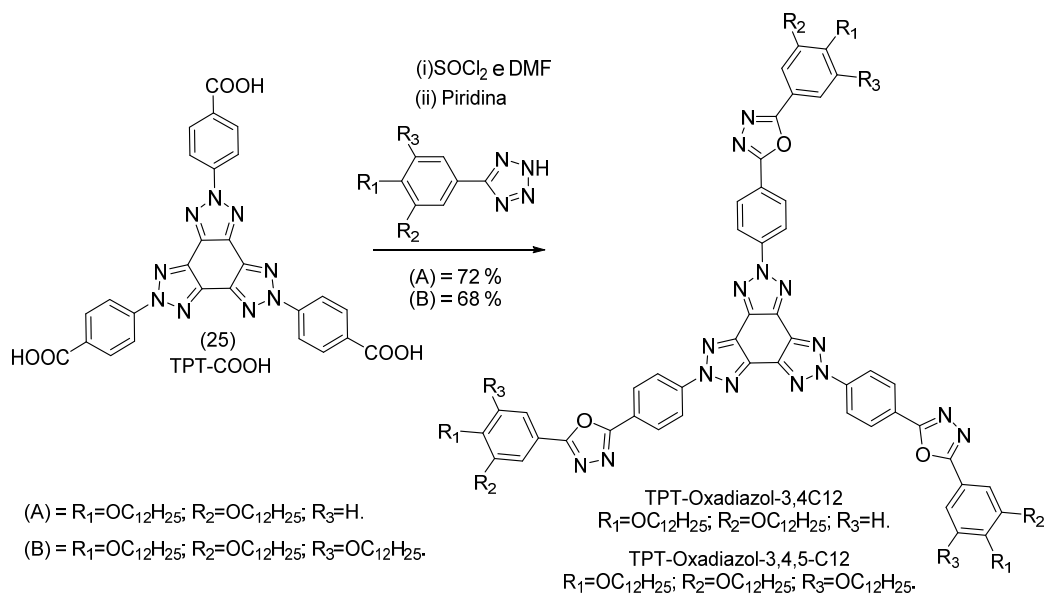
Figura 55. Mecanismo proposto para a reação de Sandmeyer.



O mecanismo é iniciado pela transferência de um elétron do halogênio/pseudo-halogênio de cobre (I), formando o radical diazótico e o sal de cobre (II). O radical diazótico pode sofrer uma clivagem homolítica, com a liberação de N_2 e formação do radical arila, com um elétron desemparelhado no orbital sp^2 . O radical arila reage com o sal de cobre (II) formando o produto halogênio/pseudo-halogênio de arila e regenerando o sal de cobre (I).

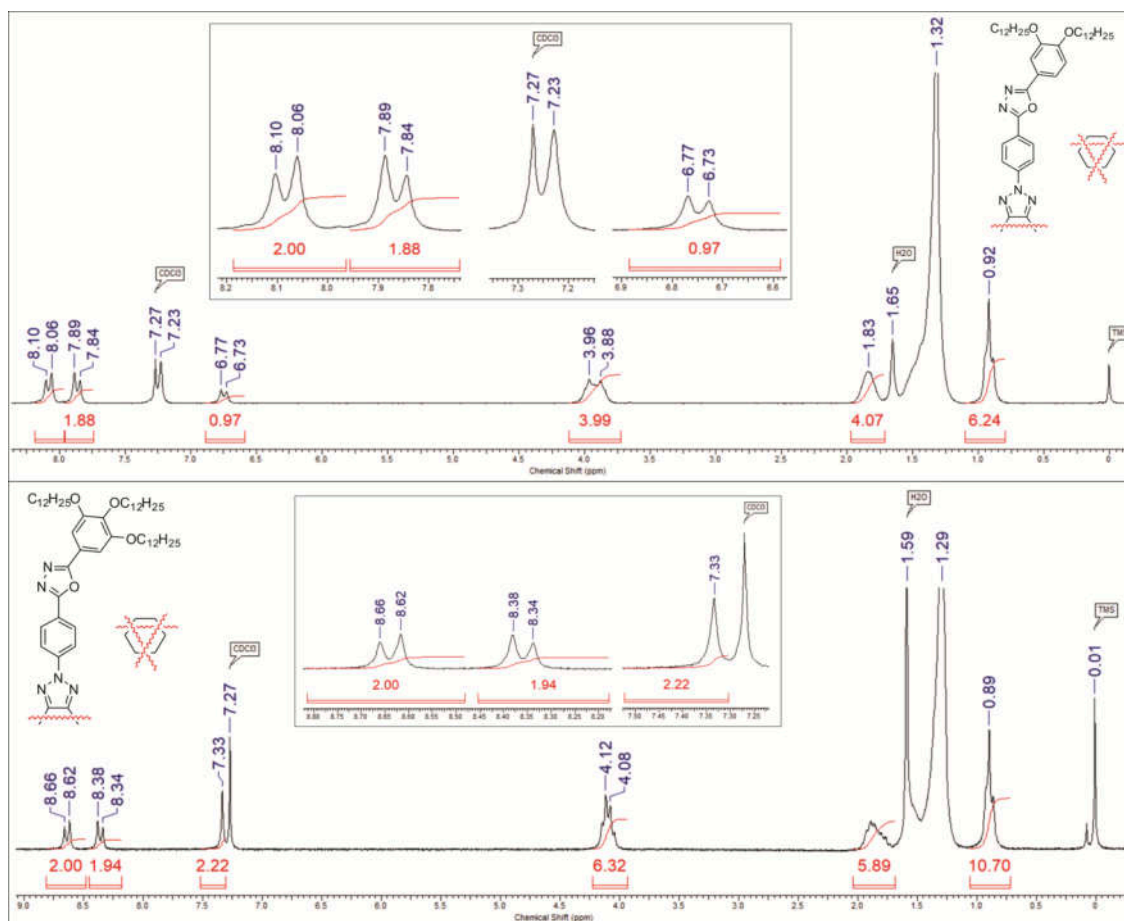
Na posse dos tetrazóis e do TPT-COOH, a síntese dos compostos finais da série TPT-Oxadiazol foi feita segundo esquema 15.

Esquema 15. Síntese das moléculas finais da série TPT-Oxadiazol. (i) $SOCl_2$, DMF, 90 °C, 16 h; (b) Piridina e respectivo tetrazol, 110 °C, 24 h.



O composto TPT-COOH (25) foi refluxado em SOCl_2 , utilizando o DMF como catalisador e após a formação do cloreto de ácido, o SOCl_2 remanescente é removido com o auxílio de um microdestilador. Então, uma solução contendo piridina e o tetrazol é adicionada ao sistema, o qual fica sob refluxo por 16 horas. Novamente com o equipamento de microdestilação, o solvente foi evaporado e o sólido obtido purificado através coluna cromatografica, utilizando CHCl_3 como eluente, obtendo-se os compostos desejados. O espectro de RMN de ^1H dos compostos TPT-Oxadiazol-3,4C12 e TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 é mostrado na figura 56.

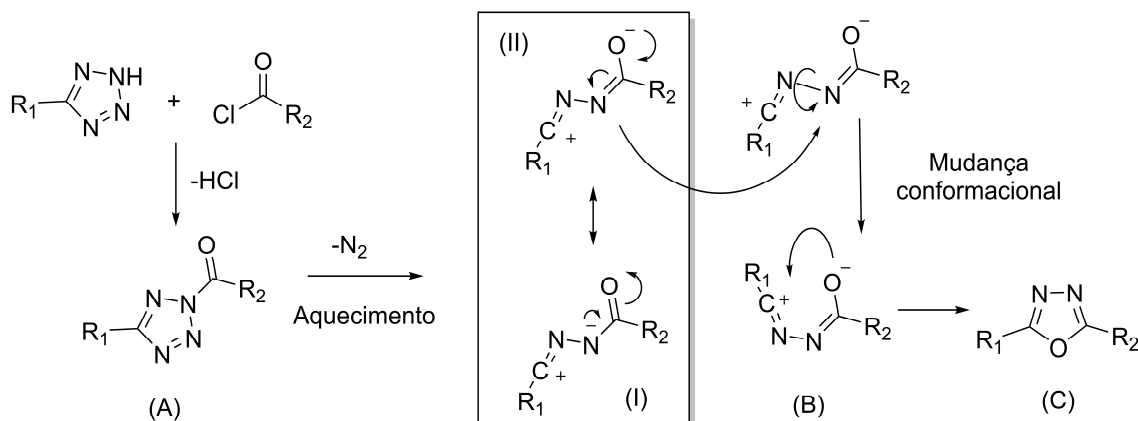
Figura 56. Espectro de RMN de ^1H dos compostos: Acima) TPT-Oxadiazol-3,4C12; Abaixo) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12. Obtidos em CDCl_3 – 200 MHz.



Para o composto TPT-Oxadiazol-3,4C12, pôde ser observado a sobreposição do dubletos J^A e do duplo dubleto $J^B J^A$ com o sinal dos hidrogênios do clorofórmio, em 7,25 ppm. O sinal da fenila externa é detectado em 6,75 ppm, na forma de um dubleto $J^B=8,3$ Hz e os dois hidrogênios do TPT são detectados como um par de dubletos, em 8,08 e 7,86 ppm, com $J^B=8,3$ Hz. Para o composto TPT-Oxadiazol-3,4,5C12, os dois dubletos do TPT aparecem em 8,65 e 8,36 ppm, com $J^B=8,8$ Hz e o singlete da fenila externa foi observado em 7,33 ppm, estando a integração de todos os sinais de acordo com o número de hidrogênios presente nas moléculas.

As reação de formação do heterocíclo 1,3,4-oxadiazol a partir dos cloreto de ácido com tetrazol segue um mecanismo de abertura de anel seguida de ciclização intramolecular, como mostrado na figura 57.

Figura 57. Mecanismo de formação do heterocíclo 1,3,4-Oxadiazol.

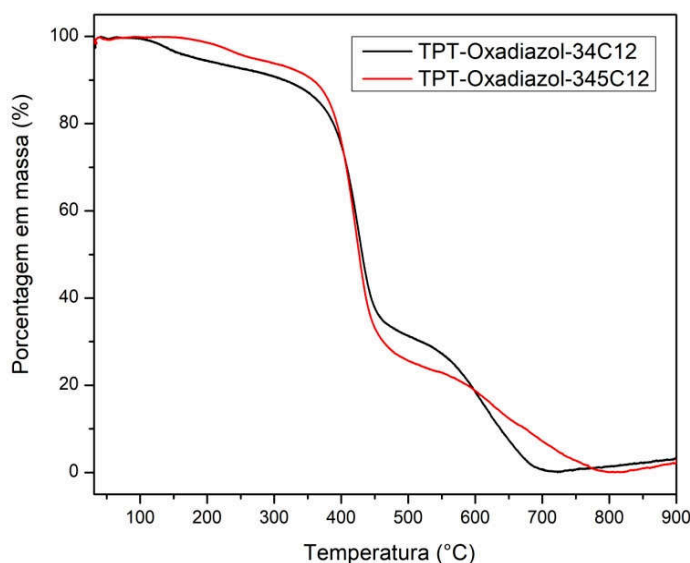


A primeira etapa mecanística consiste na acilação do tetrazol, gerando o intermediário (A), que sob aquecimento sofre uma abertura de anel liberando N₂ e gerando o intermediário (I), estabilizado por ressonância pela espécie (II). A liberação de N₂ pode ser acompanhada durante a reação pelo borbulhamento, indicando um bom andamento da mesma. A espécie (II) pode sofrer uma mudança conformacional, gerando o intermediário (B), com a geometria adequada para a ciclização intramolecular, fornecendo o heterocíclo 1,3,4-Oxadiazol.

3.3.3 Estudo das Propriedades Térmicas

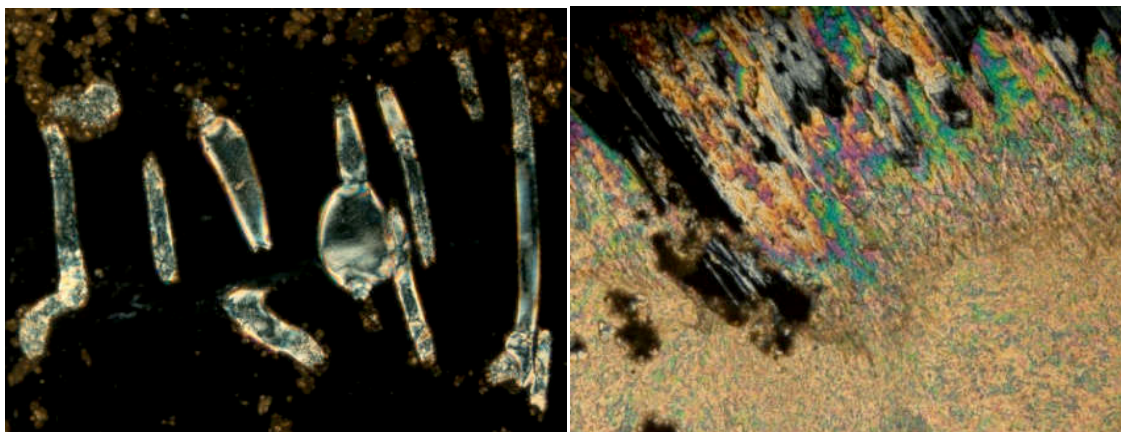
O estudo das propriedades térmicas dos compostos da série TPT-Oxadiazol foi iniciado pela análise termogravimétrica (TGA), para determinação da estabilidade térmica. Os experimentos foram realizados sob fluxo de nitrogênio e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os termogramas obtidos são mostrados sobrepostos na figura 58.

Figura 58. Termograma de decomposição dos compostos da série TPT-Oxadiazol, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.



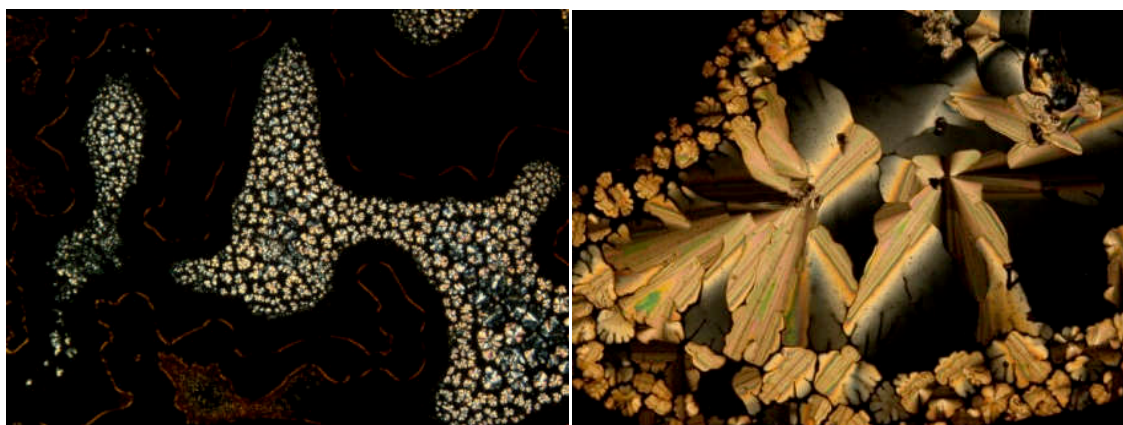
Os dois compostos da série TPT-Oxadiazol apresentaram baixa estabilidade térmica, com o TPT-Oxadiazol-3,4C12 apresentando perda de massa de 1% em 106 °C e o TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 em 188 °C. Em seguida, os estudos das temperaturas de transição de fase e determinação de possíveis mesofases foram realizados, utilizando a microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). No início dos experimentos, a temperatura ambiente e com as amostras já sanduichadas entre lâminas de vidro, foi possível se perceber que os compostos apresentavam birrefringência e fluidez, característico de compostos com propriedades líquido-cristalinas. As micrografias observadas são mostradas nas figuras 59.

Figura 59. Texturas observadas para os compostos da série TPT-Oxadiazol a temperatura ambiente. Esquerda) TPT-Oxadiazol-3,4C12; Direita) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12.



Apesar da baixa estabilidade térmica dos compostos, os dois compostos foram aquecidos até o estado isotrópico e resfriados com uma taxa de resfriamento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para que os domínios da mesofase cresçam de forma lenta e gradual, com o objetivo de formar texturas mais organizadas. As micrografias obtidas por MOLP são mostradas na figura 60.

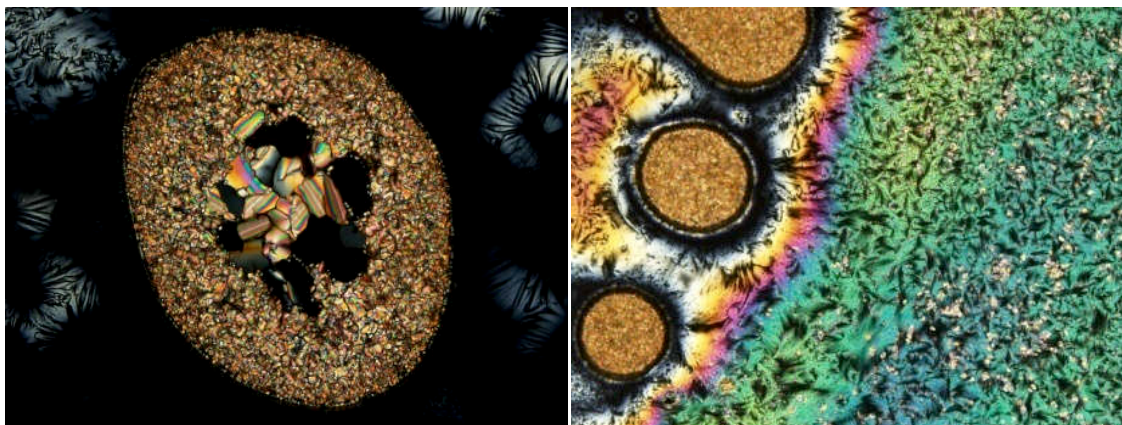
Figura 60. Fotomicrografias dos compostos da série TPT-Oxadiazol na mesofase, no processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O TPT-Oxadiazol-3,4C12 exibe uma textura focal cônica em $301,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (esquerda) e o TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 apresenta uma textura dendrítica em $306,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (direita).



Para o composto TPT-Oxadiazol-3,4C12, a baixa estabilidade térmica torna o crescimento da textura típica de mesofase difícil, com a maior parte do material não cristalizando e ficando no estado líquido mesmo a temperaturas ambientes. Apesar disso,

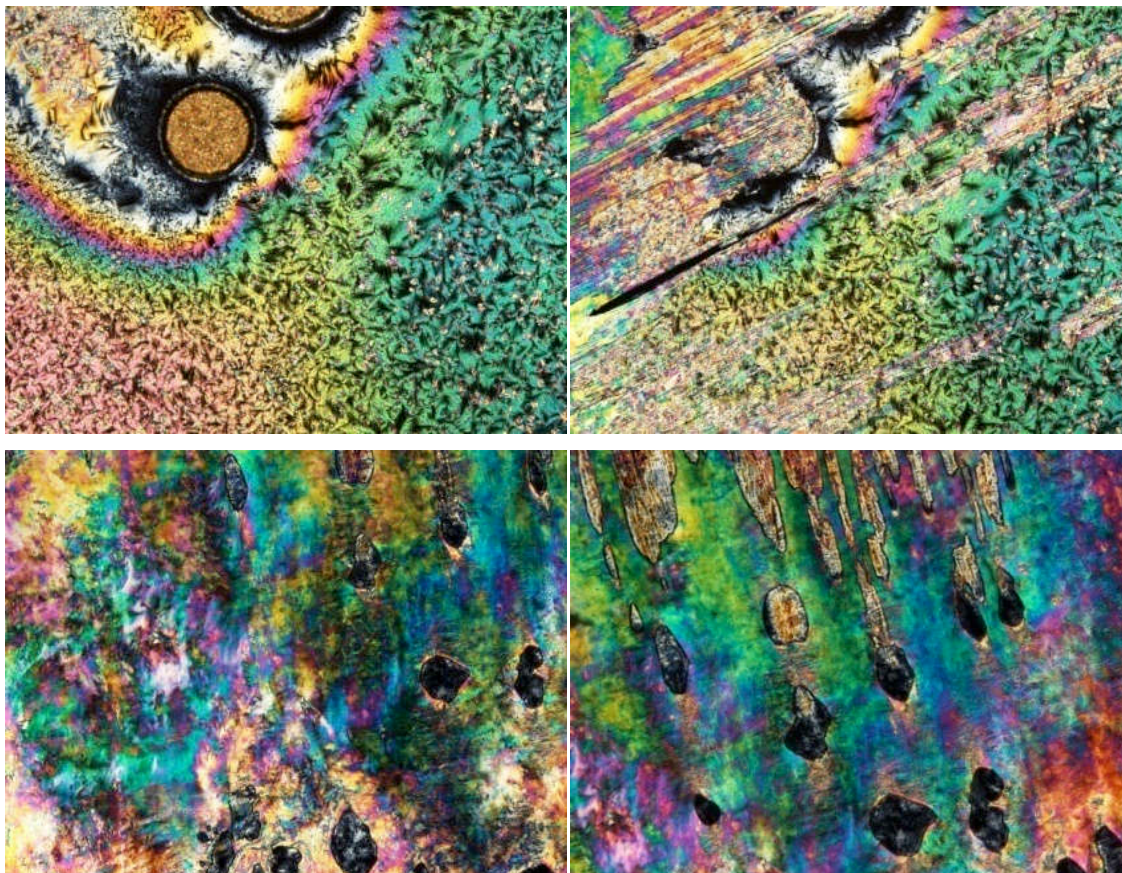
alguns domínios da textura são bem conhecidos e característicos em cristais líquidos, conhecido por focal cônico. A transição lenta para mesofase do composto TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 gerou uma textura característica de cristais líquidos colunares, chamada de dendrítica. Novos experimentos de MOLP foram então feitos, realizando as variações térmicas de forma rápida, a fim de ocorrer o mínimo de degradação do material. As fotomicrografias obtidas são mostradas na figura 61, com variações térmicas de 20 °C/min.

Figura 61. Fotomicrografias dos compostos da série TPT-Oxadiazol na mesofase, no processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico a 20 °C/min. Esquerda) TPT-Oxadiazol-3,4C12 – Textura Focal cônica, em 299,4 °C; Direita) TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 – Textura Focal cônica, em 300,2 °C.



Nas fotomicrografias se percebe a formação de domínios focal cônico para os compostos TPT-Oxadiazol-3,4C12 e TPT-Oxadiazol-3,4,5C12, confirmando o estado líquido-cristalino e ressaltando a importância do alinhamento do material, uma vez que dependendo da temperatura de resfriamento, diferentes texturas foram observadas. Uma vez que no estado líquido-cristalino as moléculas possuem liberdade em deslocamento e as organizações moleculares podem ser alteradas a partir de estresse mecânico, com o deslizamento das lamínulas observadas no MOLP deve ocorrer a mudança da textura observada. Com o auxílio de uma agulha as lâminas foram friccionadas, sendo as fotomicrografias obtidas para o composto TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 mostradas na figura 62.

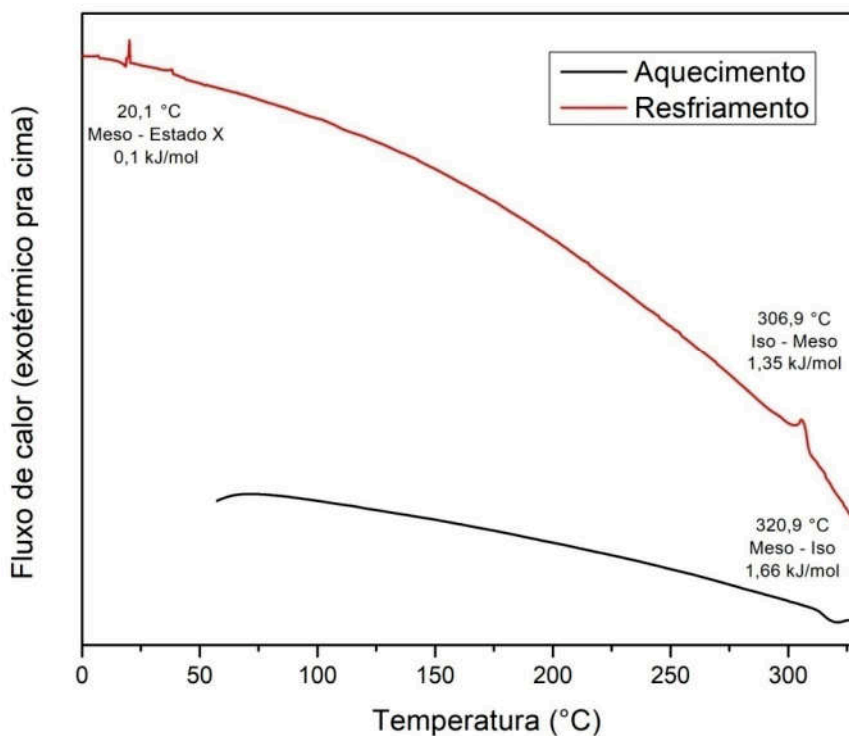
Figura 62. Fotomicrografias observadas por MOLP do composto TPT-Oxadiazol-3,4C12 na mesofase, deslizando-se as lâminas de vidro uma sobre a outra para a alteração da textura observada.



Nas fotomicrografias anteriores se percebe que com o estresse mecânico, ocorre uma desorganização dos mesógenos na mesofase e como consequência, a modificação da textura observada por MOLP, confirmando a presença do estado mesomórfico. As fotos são da mesma região da amostra, com o aumento gradual no número de fricções.

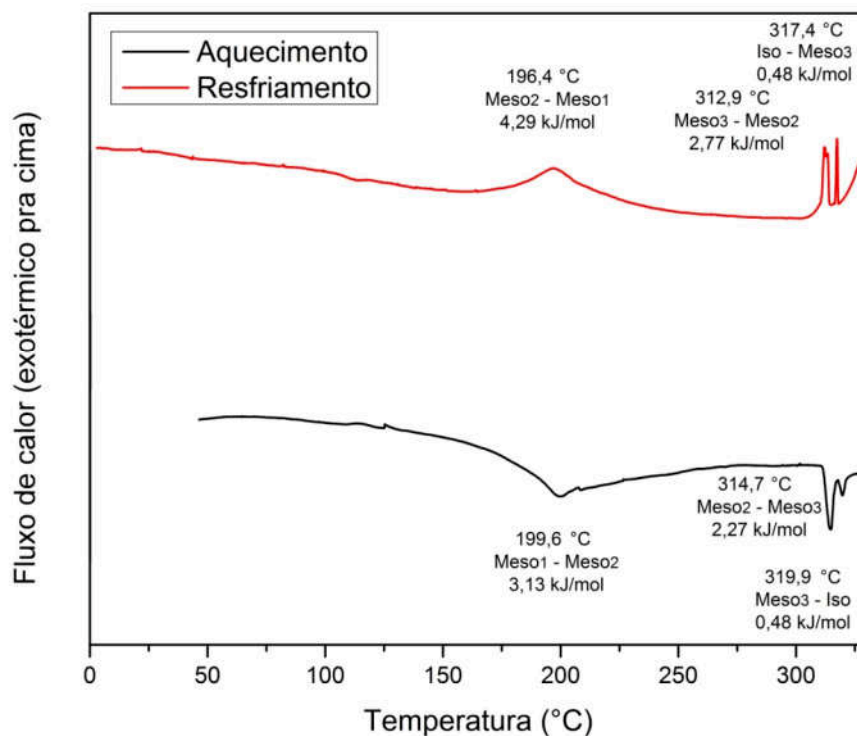
Como os experimentos de TGA evidenciaram a degradação térmica dos compostos em temperaturas menores que a temperatura de transição mesofase–isotrópico, os experimentos de DSC foram realizados com taxas de variação térmica de 50 °C/min. Os experimentos de DSC são da segunda rampa de aquecimento e o termograma obtido para o composto TPT-Oxadiazol-3,4C12 é mostrado na figura 63.

Figura 63. Termograma de DSC do composto TPT-Oxadiazol-34C12, obtido com variação de temperatura de 50 °C/min.



Observando o termograma no processo de aquecimento, se pode perceber a transição mesofase-isotrópico em 320,9 °C, de 1,66 kJ mol⁻¹. No processo de resfriamento, observa-se a transição isotrópico-mesofase, em 306,9 °C, com energia de 1,35 kJ mol⁻¹ e em 20,1 °C, ocorre uma transição de fase, podendo ser uma transição para o estado cristalino ou para outra mesofase. O experimento de MOLP não foi realizado a temperaturas abaixo de 25 °C por questões instrumentais, de forma que não é possível a determinação do estado em que o composto se apresenta por esta técnica. As baixas energias de transição de fase envolvidas se devem a serem calculadas a partir da massa inicial das amostras, porém no decorrer dos experimentos existe a degradação do material. Em seguida, foram realizados os experimentos de DSC do composto TPT-Oxadiazol-3,4,5C12, sendo o termograma obtido exibido na figura 64.

Figura 64. Termograma de DSC do composto TPT-Oxadiazol-345C12, obtido com variação de temperatura de 50 °C/min.



Pode-se observar a existência de pelo menos três mesofases, com baixas energias em suas transições entre si. No processo de aquecimento, existe uma transição mesofase₁-mesofase₂ endotérmica em 199,6 °C, com uma energia de transição de 3,13 kJ mol⁻¹, seguida de uma transição mesofase₂-mesofase₃ em 314,7 °C. A transição para o estado isotrópico ocorre em 319,9 °C, com a absorção de 0,48 kJ mol⁻¹. No resfriamento, ocorre a transição do isotrópico-mesofase₃ em 317,4 °C, liberando a mesma quantidade de energia absorvida na fusão. Em 312,9 °C, ocorre a transição mesofase₃-mesofase₂, liberando 2,77 kJ mol⁻¹ e a transição mesofase₂-mesofase₁ ocorre em 196,4 °C. As energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Oxadiazol estão sumarizadas na tabela 6.

Tabela 6. Energias e temperaturas de transição de fase obtidos por DSC da série TPT-Oxadiazol

	Aquecimento	Resfriamento
Composto	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ mol ⁻¹]	Transição - Temperatura/°C [energia/ kJ mol ⁻¹]
TPT-Oxadiazol-34C12	Meso – 320,9[1,66] – Iso	Iso – 306,9 [1,35] – Meso Meso – 20,1[0,10] – X
TPT-Oxadiazol-345C12	Meso ₁ – 199,6 [3,13] – Meso ₂ Meso ₂ – 314,7[2,27] – Meso ₃ Meso ₃ – 319,9 [0,48] – Iso	Iso – 317,4 [0,48] – Meso ₃ Meso ₃ – 312,9[2,77] – Meso ₂ Meso ₂ – 196,4[4,29] – Meso ₁

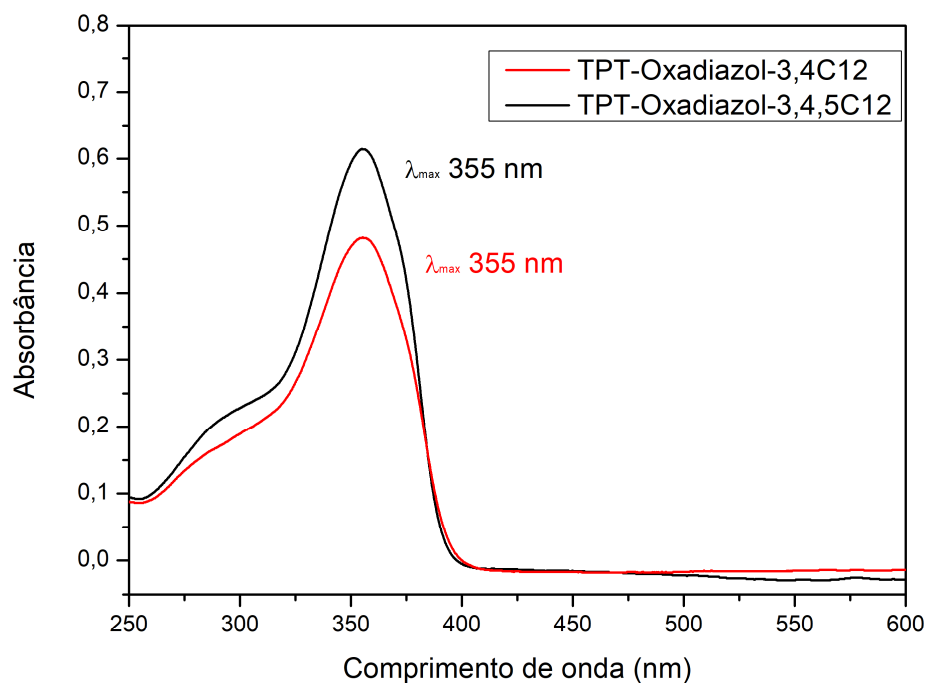
Cr – Cristal; Iso – Isotrópico; Meso – Mesofase; X – Estado desconhecido.

Para uma maior compreensão do comportamento líquido-cristalino dos compostos da série TPT-Oxadiazol, principalmente no composto TPT-Oxadiazol-3,4,5C12, experimentos de difração de raios X são necessários para elucidação estrutural da mesofase, porém o difratômetro multi usuário do LDRX-UFSC está fora de operação desde 2018. Além disso, a linha de difratometria de raios X do LNLS se encontra desativada devido à mudança dos equipamentos para as novas instalações do Sirius.

3.3.4 Estudo das Propriedades Óticas

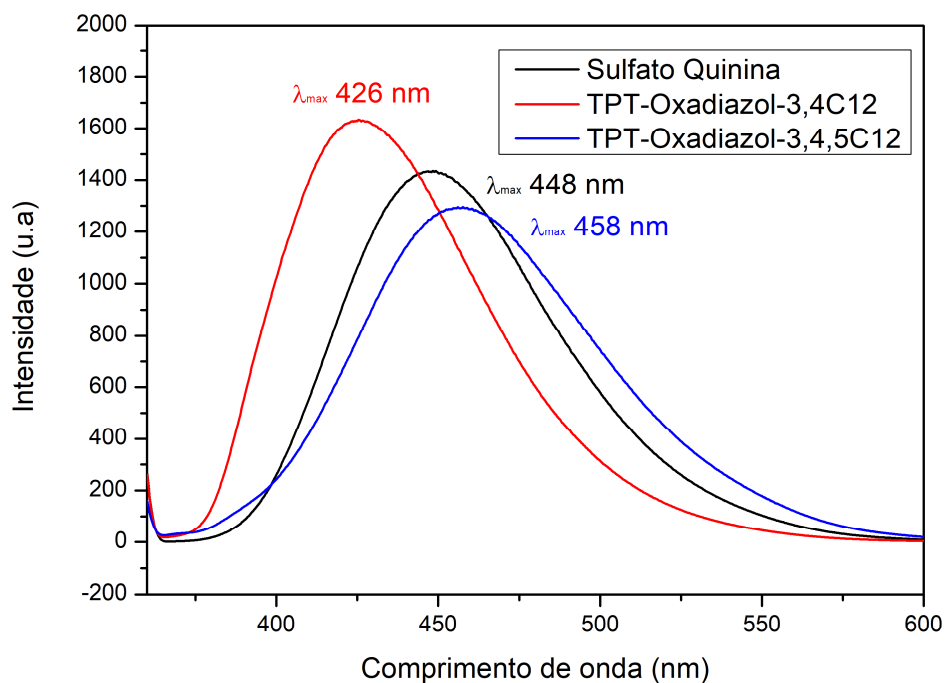
O estudo das propriedades óticas dos compostos da série TPT-Oxadiazol foi realizado por espectroscopia de absorção no UV-vis e fluorescência, em CHCl₃. Os compostos foram dissolvidos em CHCl₃ e através de sucessivas diluições, as concentrações foram estabelecidas em 5x10⁻⁶ mol L⁻¹. Os espectros de absorbância dos compostos da série TPT-Oxadiazol são mostrados na figura 65.

Figura 65. Espectro de absorção no UV-vis dos compostos da série TPT-Oxadiazol, em solução de CHCl_3 com concentração de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



Os comprimentos de onda de absorção máxima da banda de menor energia dos compostos da série TPT-Oxadiazol são 355 nm, sendo em geral o mesmo perfil de absorção, apenas com variação na absorptividade molar. Após realizada a medida de absorção no UV-vis, foi escolhido o sulfato de quinina em 0,5 M de H_2SO_4 como padrão, por apresentar absorção máxima em uma região semelhante dos compostos da série TPT-Oxadiazol. Todas as soluções foram preparadas com a mesma absorbância, no comprimento de onda de 355 nm, escolhido como o comprimento de onda da excitação molecular para o experimento de espectroscopia de emissão fluorescente, por ser a região média de absorção máxima das moléculas da série TPT-Oxadiazol e do padrão sulfato de quinina. O espectro de emissão fluorescente dos compostos da série TPT-Oxadiazol em solução de CHCl_3 e do padrão sulfato de quinina em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 é mostrado na figura 66.

Figura 66. Espectro de emissão dos compostos da série TPT-Oxadiazol, excitados em 355 nm, em solução de CHCl_3 .



Os comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos TPT-Oxadiazol-3,4C12 e TPT-Oxadiazol-3,4,5C12 é de 426 e 458 nm, respectivamente. Os deslocamentos de Stokes foram calculados como 71 e 103 nm e os rendimento quântico relativo tendo valores de 0,49 e 0,47, para os compostos TPT-Oxadiazol-3,4C12 e TPT-Oxadiazol-3,4,5C12, respectivamente. As propriedades óticas dos compostos da série TPT-Oxadiazol estão sumarizadas na tabela 7.

Tabela 7. Resultados óticos dos compostos da série TPT-Oxadiazol

Composto	λ Absorção Máxima (nm)	ϵ (10^4 L/mol cm)	λ Emissão Máxima (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	Φ_F Rendimento Quântico de Fluorescência
TPT-Oxadiazol- 3,4C12	355	9,62	426	71	0,49
TPT-Oxadiazol- 3,4,5C12	355	12,28	458	103	0,47

Observa-se que apesar do mesmo comprimento de onda máximo de absorção, os compostos apresentam diferentes comprimentos de onda máximo de emissão. Os compostos apresentam rendimentos quânticos relativos similares entre 0,47 e 0,49 e os coeficientes de absorvidade molar foram calculados segundo a equação de Lambert-Beer.

4 Parte Experimental

4.1 Instrumentação

Os pontos de fusão e fotomicrografias óticas de luz polarizada foram obtidos em microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90. As fotomicrografias foram obtidas utilizando uma câmera Olympus DP 73 acoplada ao microscópio.

Os espectros de absorção no UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro Spectro Vision Double Beam modelo DB-1880S ou Mikropack OceanOptics UV-VIS-NIR Lightsource modelo DT-MINI-2-GS.

Os espectros de emissão fluorescente foram obtidos em um espectrômetro emissão Hitachi F-7000.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro Bruker 200 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos foram dados em parte por milhão (ppm).

Os termogramas de análise termogravimétrica foram obtidos em um analisador Shimadzu com o módulo TGA-50.

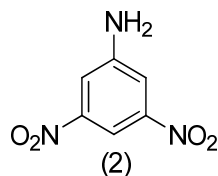
Os termogramas de escaneamento diferencial de varredura foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura DSC-Q 2000.

Os difratogramas de DRX foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XRD1-proposta 20150194.

As análises de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foram realizadas no CEBIME-UFSC em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI.

4.2 Procedimentos Sintéticos

3,5-dinitroanilina(2)



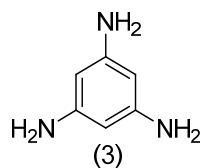
Em um balão de 250 mL e em banho de gelo, foi adicionado ácido 3,5-dinitrobenzóico (10,00 g; 47,17 mmol), CHCl_3 (50 mL), ácido sulfúrico concentrado (50 mL) e ácido sulfúrico fumegante 65 % (60 mL). A solução foi agitada por 30 minutos e foi então adicionado azida de sódio (3,84 g; 59 mmol) em pequenas porções. A mistura foi refluxada (80 °C) por 6 horas, resfriada a temperatura ambiente e vertida em água/gelo. O sólido resultante foi filtrado e lavado com excesso de solução de NaHCO_3 e água gelada.

Rendimento: 92 %

Ponto de fusão: 162,0 – 163,0 °C (literatura: 163 °C)¹¹⁶.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,36 (t, 1H, $J^A=2,0$ Hz, Ar-H); 7,77 (d, 2H, $J^A=2,0$ Hz, Ar-H).

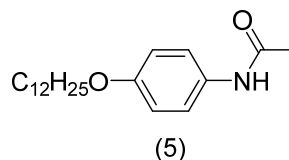
1,3,5-triaminobenzeno(3)



Em uma célula de reator, foi adicionado 3,5-dinitroanilina (2) (0,37 g; 2 mmol), THF (60 mL), metanol (20 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g). O reator foi fechado, purgado com hidrogênio e então o sistema levado a pressão superior a 100 psi. O sistema foi mantido em agitação por 3 horas e a mistura foi filtrada em celite. O composto foi utilizado imediatamente em solução.

Rendimento: Quantitativo – Inicia degradação após abertura de reator

(4-(dodeciloxi)fenil)acetamida (5)



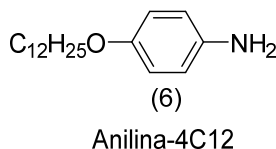
Em balão de 500 mL, foram adicionados 4-hidroxiacetanilida (5,00 g; 33,08 mmol), brometo de dodecila (25,0 mL; 66,15 mmol), K_2CO_3 (36,57 g; 264,6 mmol) e butanona (350 mL). O sistema foi refluxado por 24 horas, filtrado, lavado com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em heptano.

Rendimento: 94 %

Ponto de fusão: 92,5 – 94,4 °C (literatura: 92,1 – 94,3 °C).¹¹⁷

RMN de 1H ($CDCl_3$) δ ppm: 7,47 (s, 1H, Ar-NH-); 7,37 (d, 2H, $J^3=9,0$ Hz, Ar-H); 6,83 (d, 2H, $J^3=9,0$ Hz, Ar-H); 3,91 (t, 2H, $J^3=6,6$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 2,17 (s, 3H, -COCH₃); 1,76 (qui, 2H, $J^3=6,6$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,43-1,25 (m, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,88 (t, 3H, $J^3=6,7$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

4-(dodeciloxi)anilina (6)



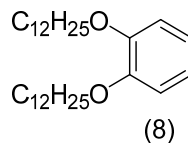
Em um balão de 250 mL, foram adicionados (4-(dodeciloxi)fenil)acetamida (5,00 g; 15,65 mmol), água destilada (50 mL) e HCl concentrado (25 mL). A mistura foi levada a refluxo por 24 horas, resfriada a temperatura ambiente e o meio basificado com solução de NaOH (1 M). O sólido obtido foi filtrado e lavado com água. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 77 %

Ponto de fusão: (literatura: 56,2 – 58,3 °C)¹¹⁷

RMN de 1H ($CDCl_3$) δ ppm: 6,75 (d, 2H, $J^3=7,8$ Hz, Ar-H); 6,63 (d, 2H, $J=7,8$ Hz, Ar-H); 3,88 (t, 2H, $J^3=5,4$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 3,42 (s, 2H, Ar-NH₂); 1,74 (qui, 2H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,41-1,22 (m, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,89 (t, 3H, J^3 Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (8)



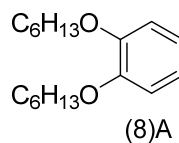
Em um balão de três bocas de 250 mL, protegido da luz e sob fluxo de argônio, foi adicionado catecol (5,00 g; 45 mmol), iodeto de potássio (0,38 g; 2,27 mmol), carbonato de potássio anidro (24,88 g; 180 mmol) e DMF (80 mL). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 min e então foi adicionado o 1-bromododecano (26,92 g; 108 mmol). A mistura foi mantida a 90 °C por 24 horas, vertida em água, filtrada e lavada com excesso de água. O sólido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 96%

Ponto de fusão: 46,0 – 47,2 °C (literatura: 47 – 49 °C)³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δppm: 6,90 (s, 4H, Ar-H), 4,00 (t, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,83 (qui, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,47 (qui, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂- CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 1,27 (m, 32H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 0,89 (t, 6H, J³, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

1,2-bis(hexiloxi)benzeno (8)A



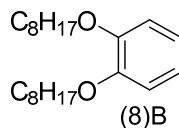
Em um balão de três bocas de 250 mL, protegido da luz e sob fluxo de argônio, foi adicionado catecol (5,00 g; 45 mmol), iodeto de potássio (0,38 g; 2,27 mmol), carbonato de potássio anidro (24,88 g; 180 mmol) e DMF (80 mL). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 min e então foi adicionado o 1-bromohexano (17,83g; 108 mmol). A mistura foi mantida a 90 °C por 24 horas, vertida em água, filtrada e lavada com excesso de água. O sólido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 86 %

Ponto de fusão: líquido a temp. ambiente (literatura: líquido a temp. ambiente)³⁴.

RMN de ¹H (CDCl₃) δppm: 6,88 (s, 4H, H-Ar); 3,99 (t, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1,85-1,29 (m, 16H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 0,90 (t, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃).

1,2-bis((2-etilhexil)oxi)benzeno (8)B



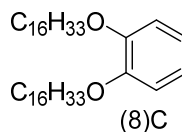
Em um balão de três bocas de 250 mL, protegido da luz e sob fluxo de argônio, foi adicionado catecol (5,00 g; 45 mmol), iodeto de potássio (0,38 g; 2,27 mmol), carbonato de potássio anidro (24,88 g; 180 mmol) e DMF (80 mL). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 min e então foi adicionado o brometo de 2-etilhexil (20,86 g; 108 mmol). A mistura foi aquecida a 90 °C por 24 horas, vertida em água e extraída com acetato de etila. O produto foi isolado através de coluna cromatográfica eluída com hexano.

Rendimento: 76%

Ponto de fusão: líquido a temp. ambiente (literatura: líquido a temp. ambiente).⁵⁹

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 7,00 (s, 4H, Ar-H); 4,01 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃), 1,90 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃), 1,75–1,40 (m, 16H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 1,09 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃).

1,2-bis(hexadeciloxi)benzeno (8)C



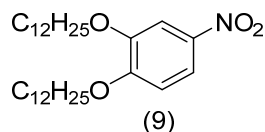
Em um balão de três bocas de 250 mL, protegido da luz e sob fluxo de argônio, foi adicionado catecol (5,00 g; 45 mmol), iodeto de potássio (0,38 g; 2,27 mmol), carbonato de potássio anidro (24,88 g; 180 mmol) e DMF (80 mL). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 min e então foi adicionado o 1-bromohexadecano (32,98 g; 108 mmol). A mistura foi mantida a 90 °C por 24h, vertida em água, filtrada e lavada com excesso de água. O sólido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 94%

Ponto de fusão: 60,0 – 62,2 °C (literatura: 61 – 63°C)³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δppm: 6,8 (s, 4H, Ar-H); 4,00 (t, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,82 (m, 4H; Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,42-1,23 (m, 52H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 0,89 (t, 6H, *J*³, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃)

1,2-bis(dodeciloxi)-4-nitrobenzeno (9)



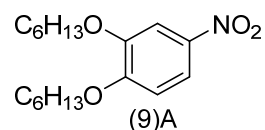
Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (4,46 g; 10 mmol), nitrito de sódio (1,38 g; 20 mmol), diclorometano (100 mL) e sílica gel (4,46 g). Então, com um funil de adição, ácido nítrico concentrado (5mL) foi adicionado lentamente e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e as fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase orgânica lavada com NaHCO₃, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 76%

Ponto de fusão: 73,2 – 74,8 °C (literatura: 73 – 75 °C)³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 7,87 (dd, 1H, *J*³=8,8 Hz, *J*⁴=2,9 Hz; Ar-H); 7,73 (d, 1H, *J*⁴=2,9 Hz; Ar-H); 6,88 (d, 1H; *J*³=8,8 Hz); 4,07 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,86 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,55-1,30 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,92 (t, 6H, *J*³, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃)

1,2-bis(hexiloxi)-4-nitrobenzeno (9)A



Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 1,2-bis(hexiloxi)benzeno (2,78 g; 10 mmol), nitrito de sódio (0,83 g; 12 mmol), diclorometano (50 mL) e sílica gel (3,34 g). Então,

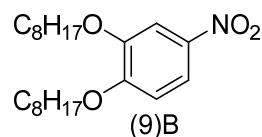
com um funil de adição, ácido nítrico concentrado (5 mL) foi adicionado lentamente e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e as fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase orgânica lavada com NaHCO_3 , seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 70%

Ponto de fusão: 53,0 – 54,1 °C (literatura: 52 – 54 °C)³⁴

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 7,88 (dd, 1H, $J^3=9,0$ Hz, $J^4=2,7$ Hz; Ar-H); 7,73 (d, 1H, $J^4=2,7$ Hz; Ar-H); 6,88 (d, 1H; $J^3=9,0$ Hz, Ar-H); 4,07 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 1,86 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 1,55-1,30 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 0,92 (t, 6H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃).

4-nitro-1,2-bis((2-etilhexil)oxi)benzeno (9)B



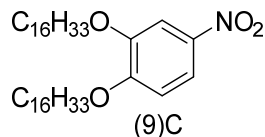
Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 1,2-*bis*((2-etilhexil)oxi)benzeno (3,34 g; 10 mmol), nitrito de sódio (0,83 g; 12 mmol), diclorometano (50 mL) e sílica gel (3,34 g). Então, com um funil de adição, ácido nítrico concentrado (5 mL) foi adicionado lentamente e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e as fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase orgânica lavada com NaHCO_3 , seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido obtido foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando hexano/acetato de etila (9:1) como eluente.

Rendimento: 52%

Ponto de fusão: líquido a temp. ambiente

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 7,87 (dd; 1H; $J^3=8,8$ Hz, $J^4=2,4$ Hz; Ar-H); 7,72 (d; 1H; $J^4=2,4$ Hz; Ar-H); 6,87 (d, 1H, $J^3=8,8$ Hz; Ar-H); 3,95 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 1,79 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 1,55 – 1,25 (m, 16H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 0,95 (t, 12H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃))

1,2-bis(hexadeciloxi)-4-nitrobenzeno (9)C



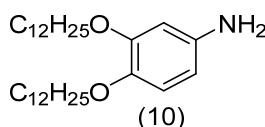
Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 1,2-bis(hexadeciloxi)benzeno (5,58 g; 10 mmol), nitrito de sódio (1,38 g; 20 mmol), diclorometano (100 mL) e sílica gel (5,58 g). Então, com um funil de adição, ácido nítrico concentrado (5mL) foi adicionado lentamente e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e as fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase orgânica lavada com NaHCO₃, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 86%

Ponto de fusão: 81,6 – 82,4 °C (literatura: 81 – 83 °C).³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 7,88 (dd, 1H, $J^3=8,8$ Hz, $J^4=2,4$ Hz, Ar-H); 7,73 (d, 1H, $J^4=2,4$ Hz, Ar-H); 6,88 (d, 1H; $J^3=8,8$ Hz, Ar-H); 4,07 (m, 4H; Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,86 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,48-1,29 (m, 52H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 0,89 (t, 6H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃).

3,4-bis(dodeciloxi)anilina (10)



Anilina-3,4C12

Em uma célula de reator, foi adicionado 1,2-bis(dodeciloxi)-4-nitrobenzeno (6)(c) (3,44 g; 7 mmol), THF (70 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g). A célula foi purgada com hidrogênio, o reator fechado, o sistema levado a pressão superior a 100 psi de hidrogênio molecular e o sistema mantido em agitação por 16 horas. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

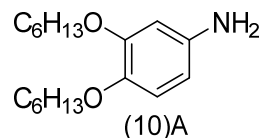
Rendimento: 75%

Ponto de fusão: 57,2 – 58,1 °C (literatura: 56 – 58 °C)³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 6,74 (d, 1H, $J^3=8,3$ Hz, Ar-H); 6,31 (d, 1H, $J^4=2,4$ Hz, Ar-H); 6,21 (dd, 1H, $J^3=8,3$ Hz, $J^4=2,4$ Hz; Ar-H); 3,93 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-

CH₃); 3,42 (s, 2H, Ar-NH₂); 1,77 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,37 – 1,24 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,89 (t, 6H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃)

3,4-bis(hexiloxi)anilina (10)A



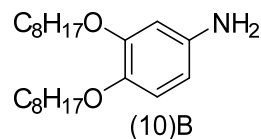
Em uma célula de reator, foi adicionado 1,2-bis(hexiloxi)-4-nitrobenzeno (2,26 g; 7 mmol), THF (70 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g). A célula foi purgada com hidrogênio, o reator fechado, o sistema levado a pressão superior a 100 psi e o sistema mantido em agitação por 16 horas. A mistura foi filtrada em celite, concentrada e o sólido purificado por coluna cromatográfica, eluída com hexano/acetato de etila (9:1).

Rendimento: 94%

Ponto de fusão: líquido a temp. ambiente (literatura: líquido a temp. ambiente)³⁴

RMN de ¹H (CDCl₃) δppm:6,74 (d, 1H, $J^3=8,3$ Hz, Ar-H); 6,31 (d, 1H, $J^4=2,4$ Hz, Ar-H); 6,21 (dd, 1H, $J^3=8,3$ Hz, $J^4=2,4$ Hz; Ar-H); 3,93 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 3,40 (s, 2H, Ar-NH₂); 1,77 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 1,37 – 1,24 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 0,89 (t, 6H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃)

3,4-bis((2-etilhexil)oxi)anilina (10)B



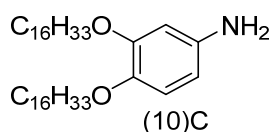
Em uma célula de reator, foi adicionado 4-nitro-1,2-bis((2-etilhexil)oxi)benzeno (2,65 g; 7 mmol), THF (70 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g). A célula foi purgada com hidrogênio, o reator fechado, o sistema levado a pressão superior a 100 psi de hidrogênio molecular e o sistema mantido em agitação por 16 horas. A mistura foi filtrada em celite, concentrado e o sólido purificado por coluna cromatográfica eluída com hexano/acetato de etila (9:1).

Rendimento: 98%

Ponto de fusão: líquido a temp. ambiente (literatura: líquido a temp. ambiente)

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 6,73 (d, 1H, $J^3=8,3$ Hz, Ar-H); 6,31 (d, 1H, $J^4=2,7$ Hz; Ar-H); 6,20 (dd, 1H, $J^3=8,3$ Hz, $J^4=2,7$ Hz; Ar-H) 3,80 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 1,73 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃); 1,37-1,27 (16H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃);) 0,93 (t; J^3 , 12H; Ar-O-CH₂-CH-(CH₂-CH₃)-((CH₂)₃-CH₃)).

3,4-bis((hexadeciloxi)aniline (10)C



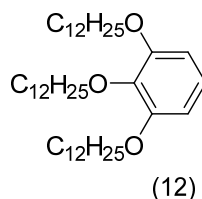
Em uma célula de reator, foi adicionado 1,2-bis(hexadeciloxi)-4-nitrobenzeno (6)(d) (4,22 g; 7 mmol), THF (70 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g) e a célula foi purgada com hidrogênio, o reator fechado, o sistema levado a pressão superior a 100 psi de hidrogênio molecular e o sistema mantido em agitação por 16 horas. A mistura foi filtrada em celite, concentrado e o sólido recristalizado em etanol.

Rendimento: 94%

Ponto de fusão: 68,5 – 69,5 °C (literatura: 69 – 70°C)³⁴

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 6,74 (d, 1H, $J^3=8,1$ Hz; Ar-H); 6,31 (d, 1H, $J^4=2,0$ Hz; Ar-H); 6,21 (dd, 1H, $J^3=8,1$ Hz, $J^4=2,0$, Ar-H); 4,75 (s, 2H, Ar-NH₂); 3,92 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,79 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 1,43 – 1,21 (m, 52H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃); 0,88 (t, 6H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃);

1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (12)



Em um balão de três bocas de 1 L, adicionou-se sob fluxo de argônio pirogalol (10 g; 79,30 mmol) e DMF (300 mL). A mistura foi purgada por 30 minutos. Lentamente foi adicionado o carbonato de potássio (98,66 g; 713,70 mmol) e novamente a mistura foi purgada por 30 minutos. Adicionou-se então o 1-bromododecano (68,54 mL; 285,48 mmol) e

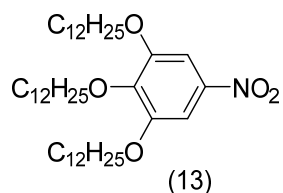
a mistura foi mantida sob agitação e fluxo de argônio, a 80 °C e por 24 horas. A mistura foi resfriada e filtrada, sendo o filtrado vertido em água/gelo, extraído com diclorometano, seco com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. O produto obtido se apresenta na forma de um óleo que se solidifica lentamente a temperatura ambiente, o qual foi macerado em metanol e filtrado. O sólido foi recristalizado então em isopropanol. Após recristalização, adicionou-se o composto em um béquer com água e a mistura ficou sob agitação por cerca de 30 minutos, para extrair o isopropanol remanescente. Filtrou-se o composto em funil de Büchner e foi deixado no dessecador por 48 horas, fornecendo um sólido branco.

Rendimento: 98 %

Ponto de fusão: 38,0 – 39,0 °C (literatura: 39 – 40 °C)¹¹⁸

RMN de ¹H (CHCl₃) δppm: 6,92 (t, 1H, *J*³=8,4 Hz, Ar-H), 6,53 (d, 2H, *J*³=8,4 Hz, Ar-H), 3,95 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,76 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,46-1,20 (m, 54H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 0,88 (t, 9H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃)

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (13)



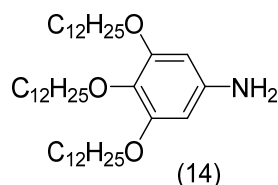
Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (10 g; 15,85 mmol), nitrito de sódio (2,19 g; 31,70 mmol), diclorometano (150 mL) e sílica gel (10 g). Então, com um funil de adição, ácido nítrico concentrado (5 mL) foi adicionado lentamente e a mistura ficou sob agitação por uma hora. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e as fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase orgânica lavada com NaHCO₃, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. Então o produto bruto foi dissolvido no mínimo de diclorometano e vertido em metanol gelado, o precipitado formado foi filtrado se obtendo um sólido amarelo.

Rendimento: 85 %

Ponto de fusão: 55,0 – 55,9 °C (literatura: 58 – 59 °C)¹¹⁸

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 7,47 (s, 2H, Ar-H), 4,05 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,75 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,49-1,27(m, 54H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 0,89 (t, 9H, \mathcal{J}^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (14)



Anilina-3,4,5C12

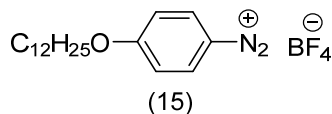
Em uma célula de reator, foi adicionado 3,4,5-tris(dodeciloxi)-1-nitrobenzeno (5,46 g; 9,23 mmol), THF (70 mL) e Pd/C 10% m/m (0,05 g) e a célula foi purgada com hidrogênio, o reator fechado, o sistema levado a pressão superior a 100 psi de hidrogênio molecular e o sistema mantido em agitação por 16 horas. A solução foi filtrada em celite e concentrada. A amina foi dissolvida em etanol quente, quando então foi adicionado água até turvar a solução, resfriada a temperatura ambiente e filtrada.

Rendimento: 85%

Ponto de fusão: 71,2 – 72,7 °C (Literatura: 72 – 73 °C)¹¹⁸

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 5,92 (s, 2H, Ar-H), 3,90 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,75 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,49-1,27(m, 54H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 0,89 (t, 9H, \mathcal{J}^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

Tetrafluorborato de 4-(dodeciloxi)benzenodiazônio (15)

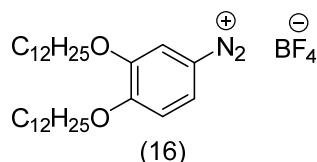


Em um bequer de 250 mL, 4-(dodeciloxi)anilina (3,00 g; 10,81 mmol) foi dissolvido em THF (30 mL) e CH_2Cl_2 (60 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF_4 em H_2O 48% w/w (1,52 mL; 32,44 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de sódio (1,49 g; 21,63 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, foi resfriada a 0 °C e se adicionou éter dietílico (30 mL) para precipitação. O

sólido foi filtrado, lavado com metanol/éter dietílico (20 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 78 %

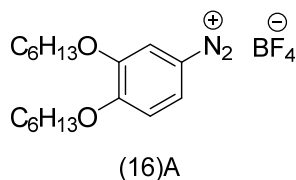
tetrafluorborato de 3,4-bis(dodeciloxi)benzenodiazônio (16)



Em um bequer de 250 mL, 3,4-bis(dodeciloxi)anilina (2,31 g; 5 mmol) foi dissolvido em THF (15mL) e CH₂Cl₂ (30 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF₄ em H₂O 48% w/w (0,70 mL; 15 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de sódio (0,69 g; 10 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, foi resfriada a 0 °C e se adicionou éter dietílico (15 mL) para precipitação. O sólido foi filtrado, lavado com metanol/éter dietílico (15 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 84%

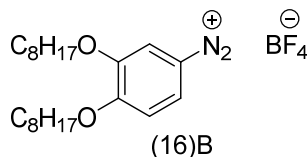
tetrafluorborato de 3,4-bis(hexiloxi)benzenodiazônio (16)A



Em um bequer de 125 mL, foi adicionado 3,4-bis(hexiloxi)anilina (1,47 g; 5 mmol) e etanol (10 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF₄ em H₂O 48% w/w (0,70 mL; 15 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de isopropila (1,02 mL; 10 mmol). A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, resfriada a 0 °C e o sólido precipitado foi filtrado, lavado com metanol (10 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 85%

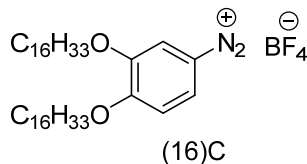
tetrafluorborato de 3,4-bis(2-etilhexiloxi)benzenodiazônio (16)B



Em um bequer de 125 mL, foi adicionado 3,4-bis(2-etilhexiloxi)anilina (7b) (1,75 g; 5 mmol) e etanol (10 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF₄ em H₂O 48% w/w (0,70 mL; 15 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de isopropila (1,02 mL; 10 mmol). A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, resfriada a 0 °C e o sólido precipitado foi filtrado, lavado com metanol (10 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 78%

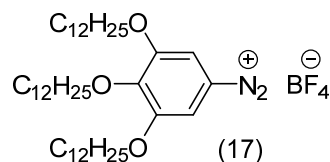
Tetrafluorborato de 3,4-bis(hexadeciloxi)benzenodiazônio (16)C



Em um bequer de 250 mL, 3,4-bis((hexadeciloxi)anilina (2,87 g; 5 mmol) foi dissolvido em THF (20 mL) e CH₂Cl₂ (40 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF₄ em H₂O 48% w/w (0,70 mL; 15 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de sódio (0,69 g; 10 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, foi resfriada a 0 °C e se adicionou éter dietílico (20 mL) para precipitação. O sólido foi filtrado, lavado com metanol/éter dietílico (20 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 81 %

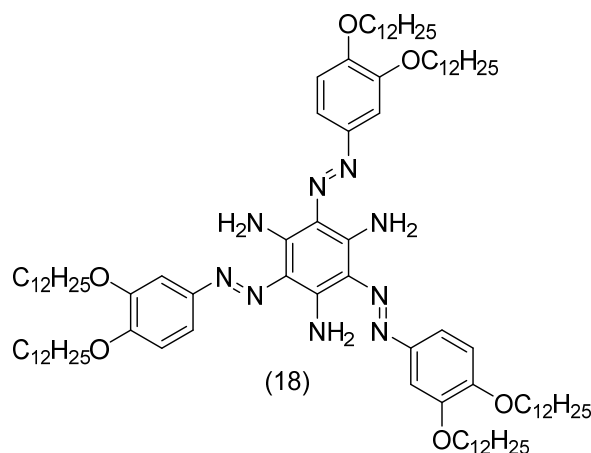
tetrafluorboratode 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzenodiazônio (17)



Em um bequer de 250 mL, 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (3,23 g; 5 mmol) foi dissolvido em THF (20 mL) e CH₂Cl₂ (40 mL). Com uma pipeta de Pasteur, HBF₄ em H₂O 48% w/w (0,70 mL; 15 mmol) foi adicionado gota a gota e o sistema agitado por 15 minutos. Em seguida, o sistema foi resfriado a 10 °C e se adicionou nitrito de sódio (0,69 g; 10 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, foi resfriada a 0 °C e se adicionou éter dietílico (20 mL) para precipitação. O sólido é filtrado, lavado com metanol/éter dietílico (20 mL), seco em dessecador por 20 minutos e utilizado imediatamente.

Rendimento: 82 %

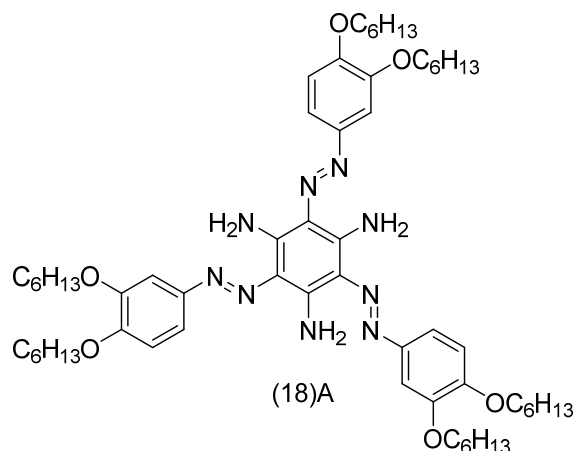
2,4,6-tris((*E*)-(3,4-bis(2-ethylhexil)oxi)fenil)diazetil)benzeno-1,3,5-triamina (18)



Após a filtração da mistura de THF, metanol e Pd/C contendo o 1,3,5-triaminobenzeno (3) (2 mmol) em celite, a solução foi transferida para um balão de 250 mL com 20 mL de piridina. Foi adicionado então o sal tetrafluorborato de 3,4-bis(dodeciloxi)benzenodiazônio (3,70 g; 6,6 mmol) lentamente sobre a solução em agitação e o sistema aquecido a 50 °C por 6 horas. O sistema foi resfriado a temperatura ambiente e

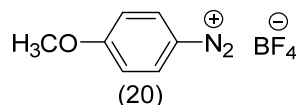
concentrado, gerando uma cera de coloração extremamente avermelhada. A purificação não foi possível sendo o composto utilizado na etapa subsequente sem caracterização.

2,4,6-tris((*E*)-(3,4-bis(hexiloxi)fenil)diazenil)benzeno-1,3,5-triamina (18)A



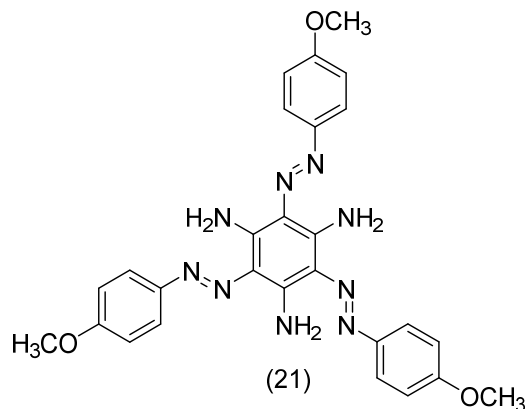
Após a filtração da mistura de THF, metanol e Pd/C contendo o 1,3,5-triaminobenzeno (3) (2 mmol) em celite, a solução foi transferida para um balão de 250 mL com 20 mL de piridina. Foi adicionado então o sal tetrafluorborato de 3,4-bis(hexiloxi)benzenodiazônio (2,60 g; 6,6 mmol) lentamente sobre a solução em agitação e o sistema aquecido a 50 °C por 6 horas. O sistema foi resfriado a temperatura ambiente e concentrado, gerando uma cera de coloração extremamente avermelhada. A purificação não foi possível sendo o composto utilizado na etapa subsequente sem caracterização.

Tetrafluorborato de 4-metoxibenzenodiazônio (20)



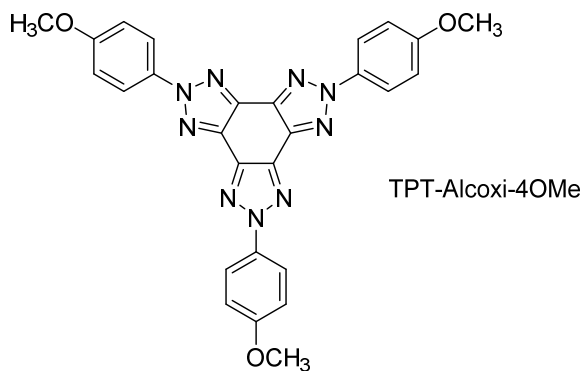
Em um bequer de 250 mL, *p*-anisidina (2,46 g; 20 mmol) foi dissolvida em 5 mL de água e HBF₄ em H₂O 48% w/w (2,80 mL; 60 mmol). Em seguida, o sistema foi resfriado a 0 °C e se adicionou nitrito de sódio (1,38 g; 20 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, o sólido formado foi filtrado e lavado com solução de metanol e éter (10 mL; 1:1).

Rendimento: 78 %

2,4,6-tris((*E*)-(4-metoxifenil)diazenil)benzeno-1,3,5-triamina (21)

Após a filtração da mistura de THF, metanol e Pd/C contendo o 1,3,5-triaminobenzeno (3) (2 mmol) em celite, a solução foi transferida para um balão de 250 mL com 20 mL de piridina. Foi adicionado então o sal tetrafluorborato de 4-metoxibenzenodiazônio (1,60 g; 7,2 mmol) lentamente sobre a solução em agitação e o sistema aquecido a 50 °C por 6 horas. O sistema foi resfriado a temperatura ambiente e concentrado, gerando uma cera de coloração extremamente avermelhada. A purificação não foi possível sendo o composto utilizado na etapa subsequente sem caracterização.

2,5,8-tris(4-metoxifenil)-5,8-dihidro-2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)



Em um balão de 125 mL, foi adicionado o Triazo-Alcoxi-4OMe (1,05 g; 2 mmol), Piridina (25 mL) e CuSO₄ anidro (2,55 g; 16 mmol). O sistema foi levado a refluxo (130 °C)

por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em água e gelo e filtrado. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando CHCl_3 como eluente.

Rendimento: 51% (rendimento baseado na equivalência 1,3,5-triaminobenzeno (3))

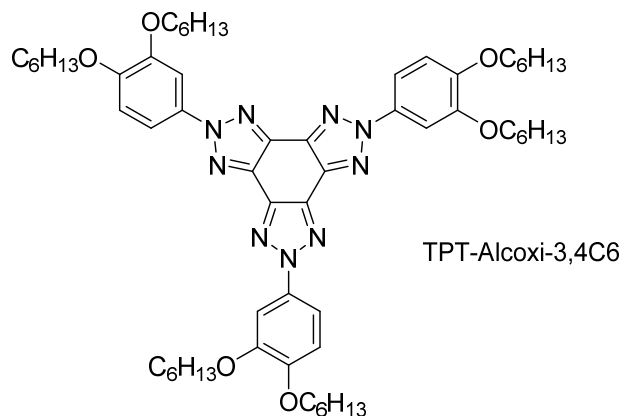
Ponto de fusão: acima de 350 °C

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,39 (d, 6H, $J^3=9,3$ Hz, Ar-H); 7,09 (d, 6H, $J^3=9,3$ Hz, Ar-H); 3,93 (s, 9H, Ar-O CH_3)

$[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calc}}=520,1840$ g/mol; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{exp}}=520,1838$ g/mol (erro= -0,38 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr1–327,2 °C [28,31 kJ mol $^{-1}$] – Cr2; Resfriamento: Cr2–315,3 °C [16,59 kJ mol $^{-1}$]–Cr1–297,4 °C [3,29 kJ mol $^{-1}$]–Cr3

2,5,8-tris(3,4-bis(hexiloxi)fenil)-5,8-dihidro-2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)



Em um balão de 125 mL, foi adicionado o Triazo-Alcoxi-3,4C6 (2,07 g; 2 mmol), Piridina (25 mL) e CuSO_4 anidro (2,55 g; 16 mmol). O sistema foi levado a refluxo (130 °C) por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em água e gelo e filtrado. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando hexano/ CHCl_3 (4:1) como eluente.

Rendimento: 42% (rendimento baseado equivalência 1,3,5-triaminobenzeno (3))

Ponto de fusão: 128,8 – 130,0 °C

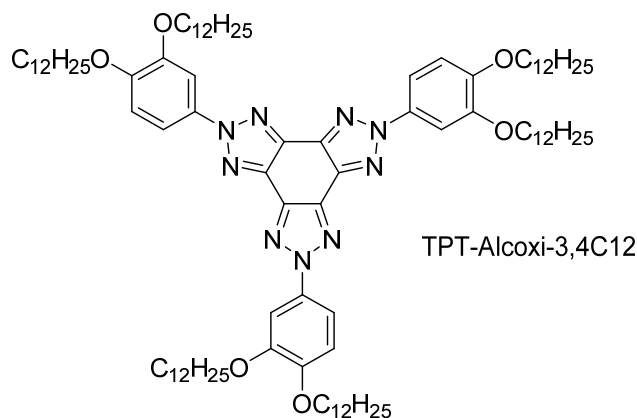
RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 7,99* (d, 3H, J^4 , Ar-H); 7,97* (dd, 3H, $J^3=9,5$ Hz, J^4 , Ar-H); 7,02 (d, 3H, $J^3=9,5$ Hz, Ar-H); 4,19 (t, 6H, $J^3=6,6$ Hz, Ar-O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3); 4,10 (t, 6H, $J^3=6,60$ Hz, Ar-O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3); 1,89 (m, 12H, Ar-O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3); 1,41 (m; 36H; Ar-O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3); 0,95 (m, 18H, Ar-O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3) – (* = sinais sobrepostos)

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 149,70; 149,67; 136,77; 133,65; 113,46; 112,35; 105,87; 69,60; 31,60; 29,69; 29,22; 25,72; 22,62; 14,02

$[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calc}}=1030,6852$ g/mol; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{exp}}=1030,6854$ g/mol (erro= 0,19 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr-130,9 °C [38,43 kJ mol $^{-1}$]-Iso; Resfriamento: Iso-104,7 °C [44,57 kJ mol $^{-1}$]-Cr

2,5,8-tris(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-5,8-dihidro-2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']triazol



Em um balão de 125 mL, foi adicionado o Triazo-Alcoxi-3,4C12 (0,96 g; 0,62 mmol), Piridina (20 mL) e CuSO_4 anidro (1,28 g; 4,96 mmol). O sistema foi levado a refluxo (130°C) por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em água e gelo e filtrado. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando hexano/ CHCl_3 (4:1) como eluente. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 66%

Ponto de fusão: 117,6 – 118,2 °C

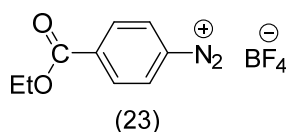
RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 7,99* (d, 3H, J^4 , Ar-H); 7,97* (dd, 3H, $J^3=8,8$ Hz, J^4 , Ar-H); 7,02 (d, 3H, $J^3=8,8$ Hz, Ar-H); 4,19 (t, 6H, $J^3=7,3$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 4,10 (t, 6H, $J^3=7,3$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,89 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,53 – 1,15 (m, 108H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,89 (t, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃) (* = sinais sobrepostos)

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 149,72; 149,67; 136,77; 133,65; 113,49; 112,38; 105,90; 69,60; 31,93; 29,72; 29,66; 29,45; 29,37; 29,28; 26,05; 22,69; 14,09

$[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calc}}=1536,2518$ g/mol; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{exp}}=1536,2489$ g/mol (erro= -1,89 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr-114,1 °C [117,46 kJ mol⁻¹]-Iso; Resfriamento: Iso-101,4 °C [114,79 kJ mol⁻¹]-Cr

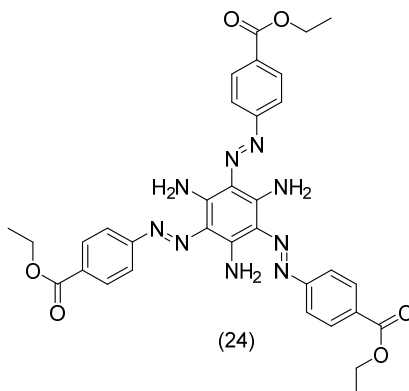
Tetrafluorborato de 4-(etoxicarbonil)benzenodiazônio (23)



Em um bequer de 250 mL, *p*-aminobenzoato de etila (3,30 g; 20 mmol) foi dissolvida em 5 mL de água e HBF₄ em H₂O 48% w/w (2,80 mL; 60 mmol). Em seguida, o sistema foi resfriado a 0 °C e se adicionou nitrito de sódio (1,38 g; 20 mmol), dissolvido em um mínimo de água. A solução permaneceu sob agitação por mais 20 minutos, onde então, o sólido formado foi filtrado, lavado com solução de metanol e éter (10 mL; 1:1).

Rendimento: 79 %

Tri(etil)4,4',4''-((1E,1'E,1''E)-(2,4,6-triaminobenzeno-1,3,5-triil)tris(diazeno-2,1-diil))tribenzoato (24)



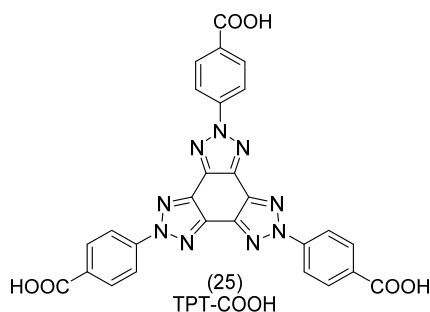
Após a filtração da mistura de THF, metanol e Pd/C contendo o 1,3,5-triaminobenzeno (3) (2 mmol) em celite, a solução foi transferida para um balão de 250 mL com 20 mL de piridina. Adiciona-se então o sal tetrafluorborato de 4-(etoxicarbonil)benzenodiazônio (2,60 g; 6,6 mmol) lentamente sobre a solução em agitação e o sistema aquecido a 50 °C por 6 horas. O sistema foi resfriado a temperatura ambiente e concentrado, gerando uma cera de coloração extremamente avermelhada. O composto foi furificado por coluna cromatografica, utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 56 %

Ponto de fusão: 107,8 – 109,0 °C

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,10 (d, 6H, $J^3=8,6$ Hz, Ar-H); 7,65 (d, 6H, $J^3=8,6$ Hz, Ar-H), 5,44 (s largo, 6H, Ar-NH₂); 4,40 (quart, 6H, $J^3=7,1$ Hz; Ar-O-CH₂-CH₃); 1,42 (t, 6H, $J^3=7,1$ Hz; Ar-O-CH₂-CH₃)

Acido 4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)-2,5,8-triil)tribenzoico
(25)



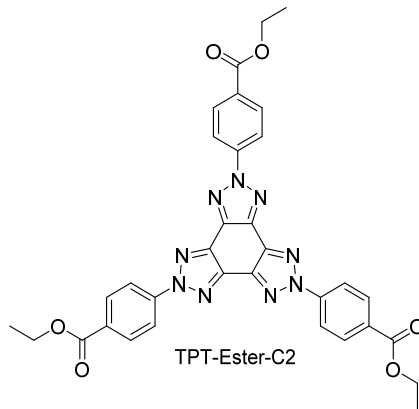
Em um balão de 250 mL, foram adicionados o TPT-Ester-C2 (2,00 g; 3,10 mmol), etanol (150 mL) e KOH (3,13 g; 55,80 mmol). O sistema foi levado a refluxo por 24 horas, vertido em gelo e o pH acidificado (pH ~1). O sólido obtido foi filtrado, primeiramente lavado com água, em seguida lavado com etanol e recristalizado em DMSO. O sólido obtido foi deixado 8 horas em estufa a vácuo a 150 °C.

Rendimento: 92%

Ponto de fusão: Acima de 350 °C

RMN de ^1H (DMSO-d_6) δ ppm: 8,39 (d, 6H, Ar-H); 8,23 (d, 6H, Ar-H).

Tris(etil)4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']triazol)-2,5,8-triil)tribenzoato



Em um balão de 125 mL, foi adicionado o Triazo-Ester-C2 (1,29 g; 2 mmol), Piridina (25 mL) e Cu(OAc)₂.H₂O anidro (3,19 g; 16 mmol). O sistema foi levado a refluxo (130 °C) por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em água e gelo e filtrado. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando CHCl₃ quente como eluente.

Rendimento: 66% (rendimento baseado equivalência 1,3,5-triaminobenzeno (3))

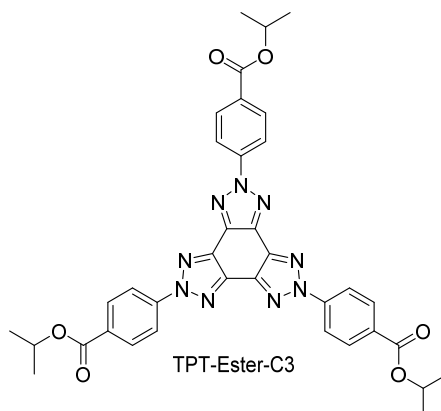
Ponto de fusão: Acima de 350 °C

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,49 (d, 6H, *J*³=9,0 Hz; Ar-H); 8,29 (d, 6H, *J*³=9,0Hz; Ar-H); 4,46 (quart, 6H; *J*=7,1Hz, Ar-O-CH₂-CH₃); 1,46 (t; 9H, *J*³=7,1Hz, Ar-O-CH₂-CH₃)

[M+H]⁺_{calc}=646,2157 g/mol; [M+H]⁺_{exp}=646,2159 g/mol (erro= 0,31 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr – 124,7 °C [19,85 kJ mol⁻¹] – Cr₁; Resfriamento: Cr₁–89,1 °C [19,27 kJ mol⁻¹] – Cr

Tris(isopropil)4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)-2,5,8-triil)tribenzoato



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (0,25 g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl_2 . O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um microdestilador, o excesso de SOCl_2 foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo isopropanol (0,32 mL; 4,05 mmol) e piridina (15 mL) e o sistema aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina é evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual é macerado a quente em etanol. O sólido obtido é purificado através de coluna cromatografica utilizando CHCl_3 como eluente.

Rendimento: 76%

Ponto de fusão: Acima de 350 °C

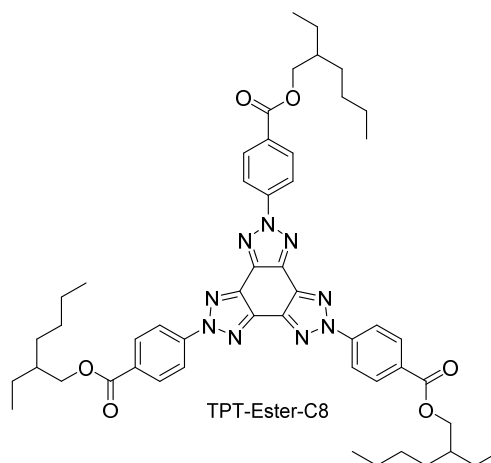
RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,54 (d, 6H, $J^3=8,4$ Hz; Ar-H); 8,27 (d, 6H, $J^3=8,4$ Hz; Ar-H); 5,33 (hept; 3H; $J^3=6,4$ Hz; Ar-O-CH-(CH_3)₂); 1,45 (d, 18H; $J^3=6,4$ Hz; Ar-O-CH-(CH_3)₂)

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 165,06; 142,50; 137,71; 131,19; 131,07; 119,63; 69,00; 21,98;

$[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calc}}=688,2627$ g/mol; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{exp}}=688,2623$ g/mol (erro= -0,58 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr – 119,4 °C [$0,54$ kJ mol⁻¹] – Cr₁; Resfriamento: Cr₁–69,5 °C [$0,49$ kJ mol⁻¹] – Cr

tris(2-etilhexil)4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)-2,5,8-triil)tribenzoato



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (25) (0,25 g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl_2 . O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um microdestilador, o excesso de SOCl_2 foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo 2-etilhexanol (0,25 mL; 1,62 mmol) e piridina (15 mL) e o sistema aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina foi evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual foi macerado a quente em etanol. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica utilizando CHCl_3 como eluente.

Rendimento: 79%

Ponto de fusão: 161,2 - 162,3°C

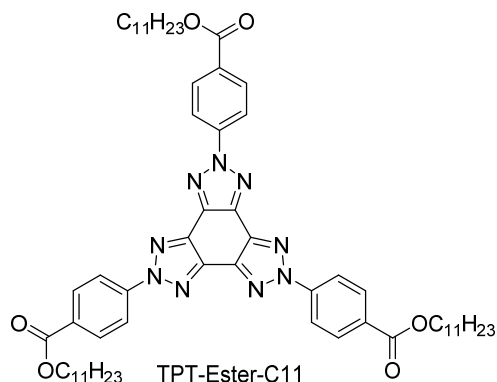
RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,51 (d, 6H, $J^3 = 8,9$ Hz, Ar-H); 8,24 (d, 6H, $J^3 = 8,9$ Hz, Ar-H); 4,32 (d, 6H, $J^3 = 5,6$ Hz, Ar-O-CH₂-CH-(CH_2 - CH_3)-((CH_2)₃- CH_3)); 1,80 (quint, 3H; $J^3 = 5,5$ Hz, Ar-O-CH₂-CH-(CH_2 - CH_3)-((CH_2)₃- CH_3)); 1,52 - 1,31 (m, 24H, Ar-O-CH₂-CH-(CH₂- CH_3)-((CH₂)₃- CH_3)); 1,00 (t, 6H, $J^3 = 7,2$ Hz, Ar-O-CH₂-CH-(CH_2 -CH₃)-((CH_2)₃- CH_3)); 0,95 (t, 6H, $J^3 = 6,6$ Hz, Ar-O-CH₂-CH-(CH_2 - CH_3)-((CH_2)₃-CH₃))

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 165,64; 142,51; 137,67; 131,04; 130,81; 119,66; 67,90; 38,99; 30,62; 29,04; 24,04; 23,01; 14,06; 11,11

$[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calc}} = 898,4973$ g/mol; $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{exp}} = 898,4976$ g/mol (erro = 0,22 ppm)

DSC: Aquecimento: Cr - 163,9 °C [16,27 kJ mol⁻¹] - Iso; Resfriamento: Iso - 136,4 °C - Col - 130,3 °C [13,09 kJ mol⁻¹] - Cr.

Tris(undecil)4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)-2,5,8-triil)tribenzoato



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (0,25 g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl₂. O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um micro destilador, o excesso de SOCl₂ foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo undecanol (0,28 g; 1,62 mmol) e piridina (15 mL) e o sistema foi aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina foi evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual foi macerado a quente em etanol. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatografica utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 86%

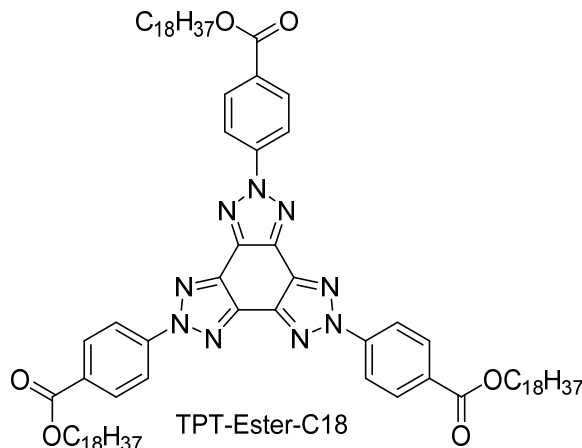
Ponto de fusão: 135,2 - 136,7 °C

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,49 (d, 6H, $J^3 = 8,6$ Hz, Ar-H); 8,24 (d, 6H, $J^3 = 8,6$ Hz, Ar-H); 4,38 (t, 6H, $J^3 = 6,5$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃); 1,84 (quint, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃); 1,53 - 1,15 (m, 48H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃); 0,90 (t, 9H, $J^3 = 6,2$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃) δ ppm: 165,56; 142,45; 137,59; 131,06; 130,75; 119,58; 65,63; 31,92; 29,62; 29,56; 29,33; 28,75; 26,07; 22,69; 14,11

DSC: Aquecimento: Cr -58,2 °C [0,82 kJ mol⁻¹] - Cr1- 135,5 °C [25,59 kJ mol⁻¹] - Iso; Resfriamento: Iso- 92,2 °C [1,29 kJ mol⁻¹] - Cr2- 79,8 °C [0,65 kJ mol⁻¹] - Cr3- 48,2 °C [1,08 kJ mol⁻¹] - Cr4.

Tris(octadecil)4,4',4''-(2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)-2,5,8-triil)tribenzoato



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (0,25 g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl₂. O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um microdestilador, o excesso de SOCl₂ foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo octadecanol (0,44 g; 1,62 mmol) e piridina (15 mL) e o sistema aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina foi evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual foi macerado a quente em etanol. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatografica utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 78 %

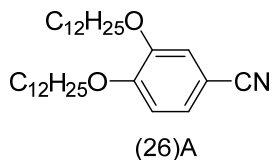
Ponto de fusão: 125,0 – 126,2 °C

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,52 (d, 6H, *J*³= 8,9 Hz, Ar-H); 8,2 (d, 6H, *J*³= 8,9 Hz, Ar-H); 4,39 (t, 6H, *J*³=6,6 Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃); 1,84 (quint, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃); 1,53 – 1,15 (m, 90H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃); 0,88 (t, 9H, *J*³=6,7 Hz, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃) δ ppm: 165,59; 142,48; 137,64; 131,07; 130,77; 119,61; 65,65; 31,92; 29,71; 29,66; 29,62; 29,56; 29,36; 29,33; 28,75; 26,07; 22,69; 14,09

DSC: Aquecimento: Cr-65,0-67,7 °C [1,45 kJ mol⁻¹] – Cr1-123,2 °C [31,54 kJ mol⁻¹] – Iso; Resfriamento: Iso- 76,1 °C [3,65 kJ mol⁻¹] – Cr2- 74,3 °C [1,06 kJ mol⁻¹] – Cr3- 30,3 °C [27,06 kJ mol⁻¹] – Cr4.

3,4-bis(dodeciloxi)benzonitrila (26)A



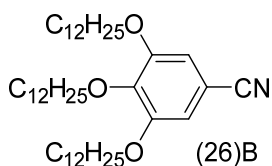
Em um balão de 125 mL, foi adicionado o tetrafluorborato de 3,4-bis(dodeciloxi)benzenodiazônio (3,00 g; 5,35 mmol), butanona (30 mL), KCN (0,42 g; 6,42 mmol) e CuCN (0,48 g; 5,35 mmol). O sistema foi aquecido a 80 °C, agitado por 6 horas, resfriado a temperatura ambiente e concentrado em rotaevaporador. O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 48 %

Ponto de fusão: 79,8 – 82,8 °C (literatura: 82,0 – 82,5 °C).¹¹⁹

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 7,23 (dd, 1H, *J*³=8,4 Hz, *J*⁴=1,9 Hz, Ar-H); 7,07 (d, 1H, *J*⁴=1,9 Hz, Ar-H); 6,86 (d, 1H, *J*³=8,4 Hz, Ar-H), 4,03 (t, 2H, *J*³=6,6 Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 3,99 (t, 2H, *J*³=6,6 Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,83 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,50-1,25 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,88 (t, 6H, *J*³=6,7 Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃)

3,4,5-tris(dodeciloxi)benzonitrila (26)B



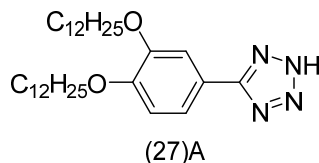
Em um balão de 125 mL, foi adicionado o tetrafluorborato de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzenodiazônio (3,00 g; 4,03 mmol), butanona (30 mL), KCN (0,32 g; 4,84 mmol) e CuCN (0,36 g; 4,03 mmol). O sistema foi aquecido a 80 °C, agitado por 6 horas, resfriado a temperatura ambiente e concentrado em rotaevaporador. O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 56 %

Ponto de fusão: 60,0 – 61,2 °C

RMN de ^1H (CDCl_3) δ ppm: 6,82 (s, 2H, Ar-H); 3,97 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,78 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,49-1,27 (m, 54H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,89 (t, 9H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tetrazol (27)A



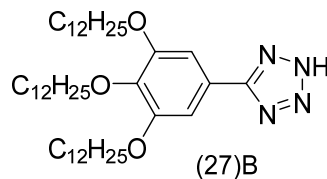
Em um balão de 50mL, foi adicionado o 3,4-bis(dodeciloxi)benzocnitrila (1,42 g; 3 mmol), DMF (30 mL), NaN_3 (0,59 g; 9 mmol) e NH_4Cl (0,48 g; 9 mmol). O sistema foi levado a refluxo por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em solução a 0°C de HCl 1M, filtrado e lavado com água. O sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando CHCl_3 /hexano (1:1) como eluente.

Rendimento: 75 %

Ponto de fusão: $157,8 - 159,0^\circ\text{C}$.

RMN de ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ ppm: 7,60 (d, 1H, J^4 , Ar-H)*; 7,60 (dd, 1H, J^3 , J^4 , Ar-H)*; 7,02 (d, 1H, $J^3=8,7$ Hz, Ar-H); 4,06 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,80 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,51-1,20 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,87 (t, 6H, $J^3=6,8$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃). *Sinais Sobrepostos

5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)tetrazol (27)B



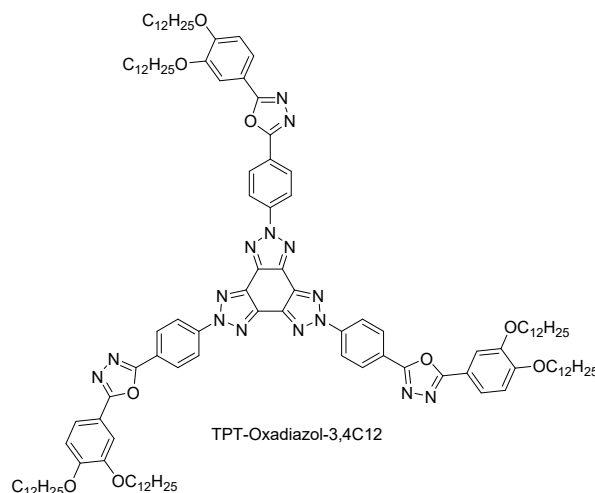
Em um balão de 50 mL, foi adicionado o 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzonitrila (1,97 g; 3 mmol), DMF (30 mL), NaN₃ (0,59 g; 9 mmol) e NH₄Cl (0,48 g; 9 mmol). O sistema foi levado a refluxo por 24 horas, resfriado a temperatura ambiente, vertido em solução a 0 °C de HCl 1M, filtrado e lavado com água. O sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando CHCl₃/hexano (1:1) como eluente.

Rendimento: 73 %

Ponto de fusão: 85,2 – 87,0 °C

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 7,27 (s, 2H, Ar-H); 4,03 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 3,96 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,73 (m, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1,49-1,27 (m, 54H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 0,88 (t, 9H, *J*³, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

2,5,8-tris(4-(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-5,8-dihidro-2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (0,25g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl₂. O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um microdestilador, o excesso de SOCl₂ foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo 5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tetrazol (0,83 g; 1,62 mmol) e piridina (25mL) e o sistema é aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina é evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual foi macerado a quente em etanol. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatografica utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 72 %

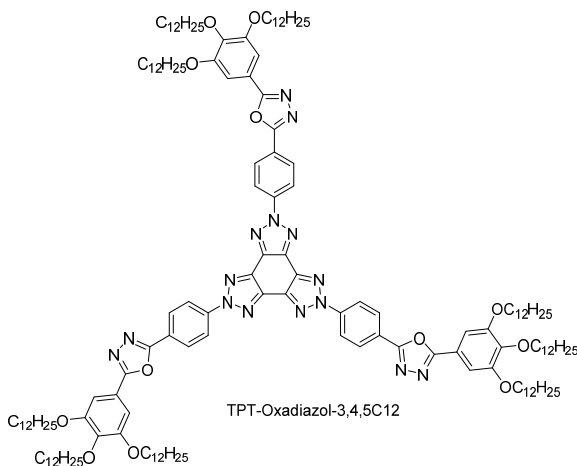
Ponto de fusão: Mesofase – 306 °C – Isotrópico

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,08 (d, 6 H, $J^3=8,3$ Hz, Ar-H); 7,86 (d, 6 H, $J^3=8,3$ Hz, Ar-H); 7,25* (dd, 3 H, $J^3=8,3$ Hz, J^4 , Ar-H); 7,23* (d, 3H, J^4 , Ar-H); 6,75, (d, 3H, $J^3=8,3$ Hz; Ar-H); 3,96 (t, 6H, $J^3=6,8$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 3,88 (t, 6H, $J^3=5,9$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,83 (m, 12H, J^3 , Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,50 – 1,24 (m, 108H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,92 (t, 18 , $J^3=6,6$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃) (* = sinais sobrepostos).

RMN de ¹³C (CDCl₃) δ ppm: 164,39; 162,18; 152,08; 149,00; 140,23; 136,37; 127,26; 123,73; 119,77; 119,29; 115,27; 112,32; 110,84; 68,89; 31,98; 29,86; 29,78; 29,68; 29,43; 29,36; 26,22; 26,14; 22,73; 14,12;

DSC: Aquecimento: Meso – 320,9 °C [1,66 kJ mol⁻¹] – Iso; Resfriamento: Iso – 306,9 °C [1,35 kJ mol⁻¹] – Meso – 20,1 °C [0,10 kJ mol⁻¹] – X

2,5,8-tris(4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-5,8-dihidro-2H-benzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris([1,2,3]triazol)



Em um balão de 50 mL, foi adicionado o TPT-COOH (0,25g; 0,45 mmol), 1 gota de DMF e 7 mL de SOCl₂. O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e com o auxílio de um micro destilador, o excesso de SOCl₂ foi evaporado. Adicionou-se então uma solução contendo 5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)tetrazol (1,13 g; 1,62 mmol) e piridina (25 mL) e o sistema aquecido a 110 °C sob agitação por 24 horas. Após o tempo reacional, a piridina foi evaporada com o auxílio do microdestilador resultando em um sólido bruto, o qual foi macerado a quente em etanol. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatografica utilizando CHCl₃ como eluente.

Rendimento: 68 %

Ponto de fusão: Mesofase – 312 °C – Isotrópico

RMN de ¹H (CDCl₃) δ ppm: 8,65 (d, 6H, $J^3 = 8,8$ Hz, Ar-H); 8,36 (d, 6H, $J^3 = 8,8$ Hz, Ar-H); 7,33 (s, 6H, Ar-H); 4,10 (m, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,86 (m, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1,43 – 1,20 (m, 162H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0,89 (t, 27H, $J^3 = 6,3$ Hz, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃)

RMN de ¹³C (CDCl₃) δ ppm: 165,09; 163,29; 153,65; 141,75; 141,43; 137,56; 124,32; 118,11; 105,61; 73,65; 69,50; 31,95; 30,42; 29,78; 29,75; 29,69; 29,65; 29,51; 29,45; 29,39; 26,17; 26,14; 22,70; 14,11;

DSC: Aquecimento: Mes₀₁ – 199,6 °C [3,13 kJ mol⁻¹] – Mes₀₂ – 314,7 °C [2,27 kJ mol⁻¹] – Mes₀₃ – 319,9 °C [0,48 kJ mol⁻¹] – Iso; Resfriamento: Iso – 317,4 °C [0,48 kJ mol⁻¹] – Mes₀₃ – 312,9 °C [2,77 kJ mol⁻¹] – Mes₀₂ – 196,4 °C [4,29 kJ mol⁻¹] – Mes₀₁

5 Conclusões

Três séries de compostos derivados do TPT foram planejadas, sintetizadas e analisadas, tendo suas propriedades térmicas e óticas estudadas. Os compostos finais derivados do TPT foram caracterizados por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e ponto de fusão. As propriedades térmicas dos compostos foram estudada por DSC, TGA e MOLP e as propriedades fotofísicas por espectroscopia de absorção no UV-vis e espectroscopia de fluorescência.

Dentre os compostos sintetizado da série TPT-Alcoxi, apenas o composto TPT-Alcoxi-3,4C12, que contém seis cadeias terminais dodecilóxi, apresentou mesomorfismo metaestável, existindo em um curto período de tempo e faixa de temperatura. Esta apresentou uma estrutura colunar hexagonal na mesofase, caracterizada por DRX. Com o encurtamento das cadeias terminais de dodeciloxi para hexilóxi, o fenômeno de mesomorfismo foi suprimido.

Para os compostos da série TPT-Ester, apenas o composto TPT-Ester-C8 apresentou propriedades mesomórficas, sendo o único possuindo cadeias terminais ramificadas. O composto TPT-Ester-C8 também apresentou mesomorfismo monotrópico, porém com uma maior estabilidade em relação ao mesógeno obtido na série TPT-Alcoxi, fato evidenciado pela ocorrência de mesomorfismo em uma maior faixa de temperatura.

Todos os compostos da série TPT-Ester apresentaram elevada estabilidade térmica e as propriedades óticas de todos os compostos foi muito similar, com comprimento de onda de absorção máxima em 331 nm, comprimento de onda de emissão máxima em 370 e rendimentos quânticos de fluorescencia entre 0,71 e 0,78.

Na ultima série de compostos, derivados do TPT com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, as propriedades líquido-cristalinas foram obtidas de forma enantiotrópica e estável, apresentando mesomorfismo a temperatura ambiente e suas transições para o estado isotrópico ocorreram em temperaturas acima de 300 °C, com as mesofases ocorrendo em amplas faixas de temperatura.

Os resultados obtidos pelos experimentos fotofísicos mostraram que os compostos absorvem no mesmo comprimento de onda máximo, em 355 nm, porém a emissão ocorre em diferentes comprimentos de onda, em 426 e 458 nm para os compostos TPT-Oxadiazol-3,4C12 e TPT-Oxadiazol-3,4,5-C12, respectivamente. Todos os compostos apresentaram elevada luminescência, com rendimento quântico relativo variando entre 0,47 e 0,49 %. Com

base nas propriedades anteriormente descritas, se conclue que os compostos são promissores para aplicações em eletrônica orgânica.

6 Referências Bibliográficas

1. O'Neill, M. & Kelly, S. M. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. *Adv. Mater.* **15**, 1135–1146 (2003).
- 2.: Bushby, Richard J., Kelly, Stephen M., O'Neill, M. *Liquid Crystalline Semiconductors*. (Springer, 2013).
3. Sirringhaus, H. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **17**, 2411–2425 (2005).
4. Ruiz, C., García-Frutos, E. M., Hennrich, G. & Gómez-Lor, B. Organic semiconductors toward electronic devices: High mobility and easy processability. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1428–1436 (2012).
5. Iino, H., Usui, T. & Hanna, J. I. Liquid crystals for organic thin-film transistors. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
6. Kumar, M. & Kumar, S. Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics. *Polym. J.* **49**, 85–111 (2017).
7. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 53). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **27**, 3–12 (2019).
8. Blinov, L. *Structure and properties of liquid crystals*. (Springer, 2011).
9. Eccher, J., Faria, G. C., Bock, H., von Seggern, H. & Bechtold, I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11935–11943 (2013).
10. Wöhrle, T. *et al.* Discotic Liquid Crystals. *Chemical Reviews* **116**, (2016).
11. Laschat, S. *et al.* Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4832–4887 (2007).
12. Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T. & Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 4355–4371 (2018).
13. Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902–1929 (2007).
14. Kumar, S. *Chemistry of discotic liquid crystals: From monomers to polymers*. *Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers* (2016).
15. Yasuda, T., Shimizu, T., Liu, F., Ungar, G. & Kato, T. Electro-Functional Octupolar π -Conjugated Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13437–13444 (2011).
16. Funahashi, M. Development of Liquid-Crystalline Semiconductors with High Carrier

- Mobilities and Their Application to Thin-film Transistors. *Polym. J.* **41**, 459–469 (2009).
17. Tschierske, C. Liquid crystal engineering - New complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1930–1970 (2007).
 18. Sivaramakrishna Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. (Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992).
 19. Gennes, P. G. *The physics of liquid crystals*. (Oxford University press, 1993).
 20. Priestley, E. B. W., Sheng, P. *Introduction to liquid crystals*. (Plenm Press, 1979).
 21. Palffy-Muhoray, P. The diverse world of liquid crystals. *Phys. Today* **60**, 54–60 (2007).
 22. PIKIN, S. B. *Cristales Liquidos. Fisica al alcance de todos*. (Mir Moscu, 1982).
 23. Shenderovskiy, V. A., Trokhymchuk, A. D., Lisetski, L. N., Kozhushko, B. V. & Gvozдовskyy, I. A. Julius Planer. A pioneer in the study of liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **267**, 560–563 (2018).
 24. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. (WILEY-VCH, 2003).
 25. Lydon, J. A Review of: “The Physics of Lyotropic Liquid Crystals”. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **457**, 227–230 (2006).
 26. BROWN, G. H. W. *Liquid crystals and biological structures*. (Academic Press, 1979).
 27. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Principios de bioquímica de Lehninger*. (Artmed, 2011).
 28. Dietrich Demus, L. R. *Texture of liquid crystals*. (Verlag Chemie).
 29. Goodby, J. W., Mandle, R. J., Davis, E. J., Zhong, T. & Cowling, S. J. What makes a liquid crystal? The effect of free volume on soft matter. *Liq. Cryst.* **42**, 593–622 (2015).
 30. Furukawa, S. *et al.* Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks: Toward Two-Dimensional Crystal Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3502–3503 (2006).
 31. Kumar, M., Gowda, A. & Kumar, S. Discotic Liquid Crystals with Graphene: Supramolecular Self-assembly to Applications. *Particle and Particle Systems Characterization* **34**, (2017).
 32. Iwan, A. *et al.* Star-shaped azomethines based on tris(2-aminoethyl)amine. Characterization, thermal and optical study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **75**, 891–900 (2010).

33. Taing, H., Rothera, J. G., Binder, J. F., Macdonald, C. L. B. & Eichhorn, S. H. 1,3,5-Triazine(trithiophenylcarboxylate) esters form metastable monotropic nematic discotic liquid crystal phases. *Liq. Cryst.* **45**, 1147–1154 (2018).
34. Yelamaggad, C. V., Achalkumar, A. S., Rao, D. S. S. & Prasad, S. K. A new class of discotic mesogens derived from tris(N-salicylideneaniline)s existing in C_{3h} and C_s keto-enamine forms. *J. Org. Chem.* **72**, 8308–8318 (2007).
35. Feringán, B., Romero, P., Serrano, J. L., Giménez, R. & Sierra, T. Supramolecular columnar liquid crystals formed by hydrogen bonding between a clicked star-shaped s-triazine and benzoic acids. *Chem. - A Eur. J.* **21**, (2015).
36. Pradhan, B. *et al.* Star-shaped fluorescent liquid crystals derived from s-triazine and 1,3,4-oxadiazole moieties. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6117–6130 (2016).
37. Tomczyk, J. *et al.* Photo- and thermal-processing of azobenzene-containing star-shaped liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **1**, 924–932 (2013).
38. Lehmann, M. Star-Shaped Mesogens. in *Handbook of Liquid Crystals* 1–73 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014). doi:10.1002/9783527671403.hlc078
39. Lee, C.-H. & Yamamoto, T. A New Class of Star-Shaped Discotic Liquid Crystal Containing a 2, 4, 6-Triphenyl-1, 3, 5-triazine Unit as a Core. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 615–618 (2002).
40. Kim, B. G., Kim, S. & Park, S. Y. Star-shaped discotic nematic liquid crystal containing 1,3,5-triethynylbenzene and oxadiazole-based rigid arms. *Tetrahedron Lett.* **42**, 2697–2699 (2001).
41. Lehmann, M., Gearba, R. I., Koch, M. H. J. & Ivanov, D. A. Semiflexible Star-Shaped Mesogens as Nonconventional Columnar Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **16**, 374–376 (2004).
42. Lai, L.-L., Lee, C.-H., Wang, L.-Y., Cheng, K.-L. & Hsu, H.-F. Star-Shaped Mesogens of Triazine-Based Dendrons and Dendrimers as Unconventional Columnar Liquid Crystals. *J. Org. Chem.* **73**, 485–490 (2008).
43. Ratto, C., Westphal, E., de Campos, C. E. M. & Gallardo, H. Tris (N -phenyltriazole) derivative – New compound with star shaped anisometry and discotic liquid crystals behavior. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **657**, 147–155 (2017).
44. Prasad, V. Bent - Shaped achiral azo compounds exhibiting banana mesophases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **363**, 167–179 (2001).
45. Yamada, K. *et al.* Structural Analysis of a Banana-Liquid Crystal in the B₄ Phase by

- Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B* **117**, 6830–6838 (2013).
46. Hird, M. Banana-shaped and other bent-core liquid crystals. *Liq. Cryst. Today* **14**, 9–21 (2005).
 47. Alaasar, M. *et al.* Cluster phases of 4-cyanoresorcinol derived hockey-stick liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **5**, 8454–8468 (2017).
 48. Choi, E.-J., Lee, H., Lee, J.-H., Yeo, S. & Srivastava, A. K. Temperature dependences of the electrooptical properties of rodlike nematic liquid crystals doped with hockey-stick-shaped liquid crystals. *J. Korean Phys. Soc.* **68**, 264–267 (2016).
 49. Cristiano, R., Ely, F. & Gallardo, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.* **32**, 15–25 (2005).
 50. Zhong, T., Mandle, R., Saez, I., Cowling, S. & Goodby, J. Rods to discs in the study of mesomorphism in discotic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **45**, (2018).
 51. Nakamura, E. *et al.* Stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals. *Nature* **419**, 702–705 (2002).
 52. Park, M., Choi, Y. J., Kim, D. Y., Hwang, S. H. & Jeong, K. U. Unique monotropic phase transition behaviors of a butterfly-shaped diphenylpyrimidine molecule. *Cryst. Growth Des.* **15**, 900–906 (2015).
 53. Tschierske, C. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. *J. Mater. Chem.* **8**, 1485–1508 (1998).
 54. Achalkumar, A. S., Hiremath, U. S., Rao, D. S. S. & Yelamaggad, C. V. Non-conventional liquid crystals: synthesis and mesomorphism of non-symmetric trimers and tetramers derived from cholesterol. *Liq. Cryst.* **38**, 1563–1589 (2011).
 55. Fisch, M. R. *et al.* The effect of terminal chain modifications on the mesomorphic properties of 4,4'-disubstituted dipenyldiacetylenes. *Liq. Cryst.* **31**, 941–963 (2004).
 56. Marcelo, N. F., Vieira, A. A., Cristiano, R., Gallardo, H. & Bechtold, I. H. Polarized light emission from aligned luminescent liquid crystal films based on 4,7-disubstituted-2,1,3-benzothiadiazoles. *Synth. Met.* **159**, 675–680 (2009).
 57. Gray, G. W. *Smetic liquid crystals*. (Leonard Hill, 1984).
 58. Wallace, J. U., Shestopalov, A., Kosc, T. & Chen, S. H. Scalable Synthesis of Cholesteric Glassy Liquid Crystals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 4470–4473 (2018).
 59. Bui, T.-T. *et al.* Discotic Nickel Bis(dithiolene) Complexes - Synthesis,

- Optoelectrochemical and Mesomorphic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2663–2676 (2011).
60. Spiess, H. W. Improving organisation of discotics: annealing, shape, side groups, chirality. *Liq. Cryst.* 1–6 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1622157
 61. Gowda, A., Kumar, M. & Kumar, S. Discotic liquid crystals derived from polycyclic aromatic cores: from the smallest benzene to the utmost graphene cores. *Liquid Crystals* **44**, (2017).
 62. Gunyakov, V. A., Shestakov, N. P. & Shibli, S. M. Density and refractive index measurements in hexaheptyloxytriphenylene, a discotic liquid crystal. *Liq. Cryst.* **30**, 871–875 (2003).
 63. Bock, H. Columnar Liquid Crystals. in *Chirality in Liquid Crystals* 355–374 (Springer-Verlag). doi:10.1007/0-387-21642-1_11
 64. Herbst, S., Soberats, B., Leowanawat, P., Lehmann, M. & Würthner, F. A Columnar Liquid-Crystal Phase Formed by Hydrogen-Bonded Perylene Bisimide J-Aggregates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 2162–2165 (2017).
 65. Kato, S. *et al.* Trithiazolyl-1,3,5-triazines bearing decyloxybenzene moieties: synthesis, photophysical and electrochemical properties, and self-assembly behavior. *Org. Biomol. Chem.* **16**, 3584–3595 (2018).
 66. Eichhorn, S. H., Adavelli, A., Li, H. S. & Fox, N. Alignment of Discotic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **397**, 47–58 (2003).
 67. Kaafarani, B. R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
 68. Hassheider, T., Benning, S. A., Kitzerow, H.-S., Achard, M.-F. & Bock, H. Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 2060–2063 (2001).
 69. Kim, J., Cho, S. & Cho, B.-K. An Unusual Stacking Transformation in Liquid-Crystalline Columnar Assemblies of Clicked Molecular Propellers with Tunable Light Emissions. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 12734–12739 (2014).
 70. Lehmann, M. *et al.* Star-Shaped Oligobenzoates: Non-conventional Mesogens Forming Columnar Helical Mesophases. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 3562–3576 (2008).
 71. An, J. G., Hina, S., Yang, Y., Xue, M. & Liu, Y. Characterization of liquid crystals: A literature review. *Reviews on Advanced Materials Science* **44**, (2016).
 72. Blasse, G. G. *Luminescent materials.* (Springer, 1994).

73. Valeur, B. *Molecular Fluorescence, principles and applications*. (Wiley-VCH, 2002).
74. Mukherjee, K. K. R. *Fundamentals of photochemistry*. (One World, 1978).
75. Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. *Princ. Fluoresc. Spectrosc.* 1–954 (2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4
76. *Luminescence*. (Wiley, 2007). doi:10.1002/9783527621064
77. Kahlke, T. & Umbers, K. D. L. Bioluminescence. *Curr. Biol.* **26**, R313–R314 (2016).
78. Quaranta, M., Borisov, S. M. & Klimant, I. Indicators for optical oxygen sensors. *Bioanal. Rev.* **4**, 115–157 (2012).
79. Skomski, D. *et al.* High-Fidelity self-assembly of crystalline and parallel-oriented organic thin films by π - π Stacking from a metal surface. *Langmuir* **30**, 10050–10056 (2014).
80. Warren, S. *Organic Synthesis . The Disconnection Approach*. (WILEY-VCH, 2008).
81. Thottempudi, V., Forohor, F., Parrish, D. A. & Shreeve, J. M. Tris(triazolo)benzene and its derivatives: High-density energetic materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 9881–9885 (2012).
82. Xu, S. *et al.* The two-dimensional self-assembled n-alkoxy-substituted stilbenoid compounds and triphenylenes studied by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **538**, L451–L459 (2003).
83. Ahmed, H. A., Hagar, M. & Saad, G. R. Impact of the proportionation of dialkoxy chain length on the mesophase behaviour of Schiff base/ester liquid crystals; experimental and theoretical study. *Liq. Cryst.* 1–10 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1590743
84. Arakawa, Y., Inui, S., Igawa, K. & Tsuji, H. Alkylthio- and alkyl-substituted asymmetric diphenyldiacetylene-based liquid crystals: phase transitions, mesophase and single-crystal structures, and birefringence. *Liq. Cryst.* 1–10 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1590744
85. da Silva, F. N., da Silva, A. S., Bechtold, I. H., Zapp, E. & Vieira, A. A. Luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzoxadiazole: conducive heterocycle or poor cousin of benzothiadiazole? *Liq. Cryst.* 1–11 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1595754
86. Wöhrle, T., Taing, H., Schilling, C., Eichhorn, S. H. & Laschat, S. Phase behaviour of star-shaped binary mixtures of triphenylbenzenes, triphenylboroxines and

- triphenyltriazines. *Liq. Cryst.* 1–12 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1614684
87. Wang, K. *et al.* Synthesis and properties of fluorine tail-terminated cyanobiphenyls and terphenyls for chemoresponsive liquid crystals. *Liq. Cryst.* 1–14 (2019). doi:10.1080/02678292.2019.1616228
 88. Wolff, H. The schmidt reaction. *Org. React.* **78**, 307–331 (2012).
 89. Wroblewski, A., Sahasrabudhe, K. & Aubé, J. Asymmetric Total Synthesis of Dendrobatid Alkaloids: Preparation of Indolizidine 251F and Its 3-Desmethyl Analogue Using an Intramolecular Schmidt Reaction Strategy. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5475–5481 (2004).
 90. Boyer, J. H. & Hamer, J. The Acid-catalyzed Reaction of Alkyl Azides upon Carbonyl Compounds 1. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 951–954 (1955).
 91. Nyfeler, E. & Renaud, P. Intramolecular Schmidt Reaction: Applications in Natural Product Synthesis. *Chim. Int. J. Chem.* **60**, 276–284 (2006).
 92. Aube, J. & Milligan, G. L. Intramolecular Schmidt reaction of alkyl azides. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8965–8966 (1991).
 93. Lang, S. & Murphy, J. A. Azide rearrangements in electron-deficient systems. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 146–156 (2006).
 94. Merino, E. Synthesis of azobenzenes: The coloured pieces of molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3835–3853 (2011).
 95. Schmidt, B., Berger, R. & Höltel, F. Functionalized alkoxy arene diazonium salts from paracetamol. *Org. Biomol. Chem.* **8**, 1406 (2010).
 96. Wu, J., Gu, Y., Leng, X. & Shen, Q. Copper-promoted sandmeyer difluoromethylthiolation of aryl and heteroaryl diazonium salts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 7648–7652 (2015).
 97. Yao, M., Ding, Y., Wang, Z. & Deng, Y. 4,4'-Dibromo-7,7'-dimethoxy-1,1'-spirobiindane. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **66**, o3191–o3191 (2010).
 98. Cai, R. *et al.* Ligand-Assisted Gold-Catalyzed Cross-Coupling with Aryldiazonium Salts: Redox Gold Catalysis without an External Oxidant. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 8772–8776 (2015).
 99. Alizadeh, A., Khodaei, M. M. & Eshghi, A. Ambiphilic Dual Activation Role of a Task-Specific Ionic Liquid: 2-Hydroxyethylammonium Formate as a Recyclable Promoter and Medium for the Green Synthesis of β -Nitrostyrenes. *J. Org. Chem.* **75**,

- 8295–8298 (2010).
100. Xue, D. *et al.* Direct Arylation of N-Heteroarenes with Aryldiazonium Salts by Photoredox Catalysis in Water. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 2960–2965 (2014).
 101. Li, Z., Leung, T.-F. & Tong, R. Total syntheses of (±)-musellarins A–C. *Chem. Commun.* **50**, 10990–10993 (2014).
 102. Wei, Z., Yuan, D., Zhao, X., Sun, D. & Zhou, H.-C. Linker extension through hard-soft selective metal coordination for the construction of a non-rigid metal-organic framework. *Sci. China Chem.* **56**, 418–422 (2013).
 103. Clayden, J. *Organic Chemistry*. (Oxford University press, 2001).
 104. Carey, F. A. *Advanced Organic Chemistry*. (Plenum, 1990).
 105. Vollhardt, P. *Organic Chemistry*. (W.H. Freeman and Company, 2011).
 106. March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. (John Wiley and Sons, 1985).
 107. McMurry, J. *Organic Chemistry*. (Thomson, 2005).
 108. Morrison, R. T. *Organic Chemistry*. (Allyn and Bacon, 1966).
 109. Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. (Academic Press, 1971).
 110. Sk, M. P. & Chattopadhyay, A. Induction coil heater prepared highly fluorescent carbon dots as invisible ink and explosive sensor. *RSC Adv.* **4**, 31994 (2014).
 111. Eaton, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure Appl. Chem.* **60**, 1107–1114 (1988).
 112. Pant, D., Tripathi, U. C., Joshi, G. C., Tripathi, H. B. & Pant, D. D. Photophysics of doubly-charged quinine: Steady state and time-dependent fluorescence. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **51**, 313–325 (1990).
 113. Erkkilä, A., Majander, I. & Pihko, P. M. Iminium Catalysis. *Chem. Rev.* **107**, 5416–5470 (2007).
 114. Hodgson, H. H. The Sandmeyer Reaction. *Chem. Rev.* **40**, 251–277 (1947).
 115. Kochi, J. K. The Mechanism of the Sandmeyer and Meerwein Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2942–2948 (1957).
 116. Skomski, D. *et al.* High-Fidelity Self-Assembly of Crystalline and Parallel-Oriented Organic Thin Films by π - π Stacking from a Metal Surface. *Langmuir* **30**, 10050–10056




- (2014).
117. Westphal, E., Bechtold, I. H. & Gallardo, H. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules* **43**, 1319–1328 (2010).
 118. Percec, V., Ahn, C.-H., Bera, T. K., Ungar, G. & Yeardley, D. J. P. Coassembly of a Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Superlattice from Polymer(s) Coated with a Three-Cylindrical Bundle Supramolecular Dendrimer. *Chem. - A Eur. J.* **5**, 1070–1083 (1999).
 119. Gallardo, H. *et al.* Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. *Tetrahedron* **67**, 9491–9499 (2011).
 120. Chai, W. L. F. A. C. C. W. L. F. A. C. *Purification of Laboratory Chemicals*. (Butterworth-Heinemann, 2009).
 121. Samoson, A. *et al.* New Horizons for Magic-Angle Spinning NMR. in 15–31 (2005). doi:10.1007/b98647


7 Anexos

7.1 Anexo (I) – Permissão de Reprodução

7.1.1 Anexo (I) – A – Permissão de Reprodução

29/07/2019 Rightslink® by Copyright Clearance Center



Home Account Info Help 



Title: Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics

Author: Sabine Laschat, Angelika Baro, Nelli Steinke, et al

Publication: Angewandte Chemie International Edition

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Jun 15, 2007

Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:
Carlos Ratto
Account #:
3001442144

[LOGOUT](#)

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Mrs. Carlos Ratto ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4638291023313
License date	Jul 29, 2019
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics
Licensed Content Author	Sabine Laschat, Angelika Baro, Nelli Steinke, et al
Licensed Content Date	Jun 15, 2007
Licensed Content Volume	46
Licensed Content Issue	26
Licensed Content Pages	56
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 8
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE M OLÉCULAS COM POTENCIAIS PROPRIEDADES LÍQUIDO-CRISTALINAS DERIVADAS DO TRIS(N-FENILTRIAZOL)(TPT)
Expected completion date	Dec 2019
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Mrs. Carlos Ratto serv. netuno 1535 Florianopolis, SC 88053330 Brazil Attn: Mrs. Carlos Ratto
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD

Would you like to purchase the full text of this article? If so, please continue on to the content ordering system located here: [Purchase PDF](#)

7.1.2 Anexo (I) – B – Permissão de Reprodução

09/07/2019 Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#) [Account Info](#) [Help](#) 


ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Microwave-Assisted Synthesis of Azacoumarin Fluorophores and the Fluorescence Characterization
Author: Hikaru Takano, Tetsuo Narumi, Wataru Nomura, et al
Publication: The Journal of Organic Chemistry
Publisher: American Chemical Society
Date: Mar 1, 2017
 Copyright © 2017, American Chemical Society

Logged in as: Carlos Ratto
 Account #: 3001442144
[LOGOUT](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

7.1.3 Anexo (I) – C– Permissão de Reprodução

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: High-Fidelity Self-Assembly of Crystalline and Parallel-Oriented Organic Thin Films by π - π Stacking from a Metal Surface

Author: Daniel Skomski, Junyong Jo, Christopher D. Tempas, et al

Publication: Langmuir

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2014

Copyright © 2014, American Chemical Society

Logged in as:

Carlos Ratto

LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

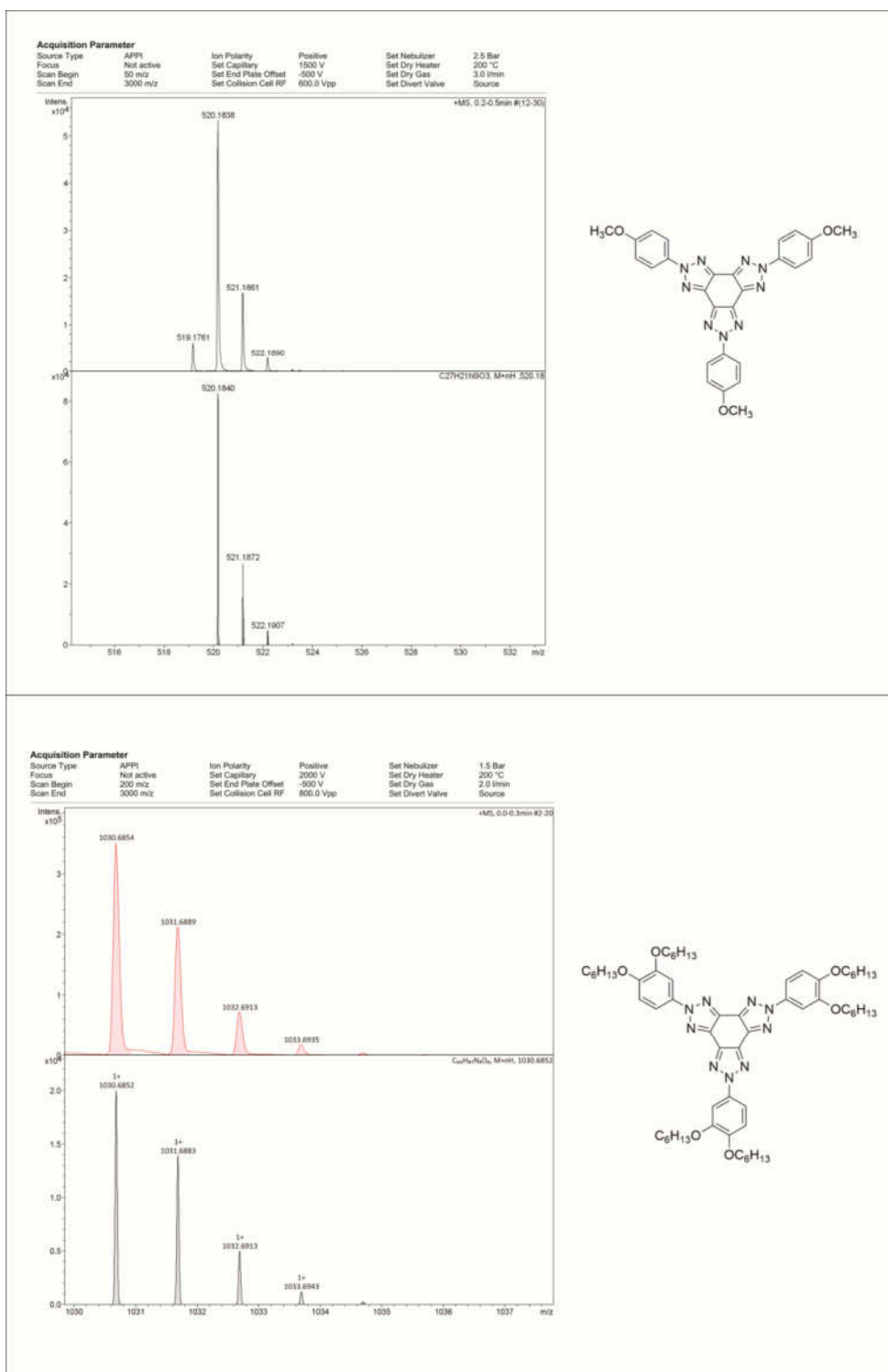
BACK

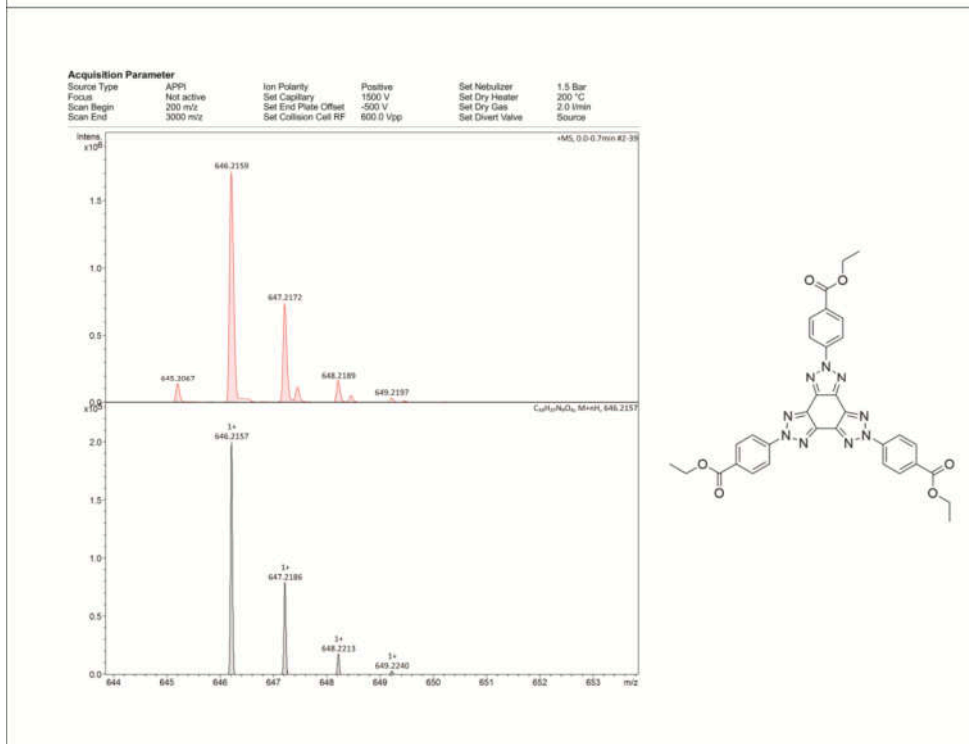
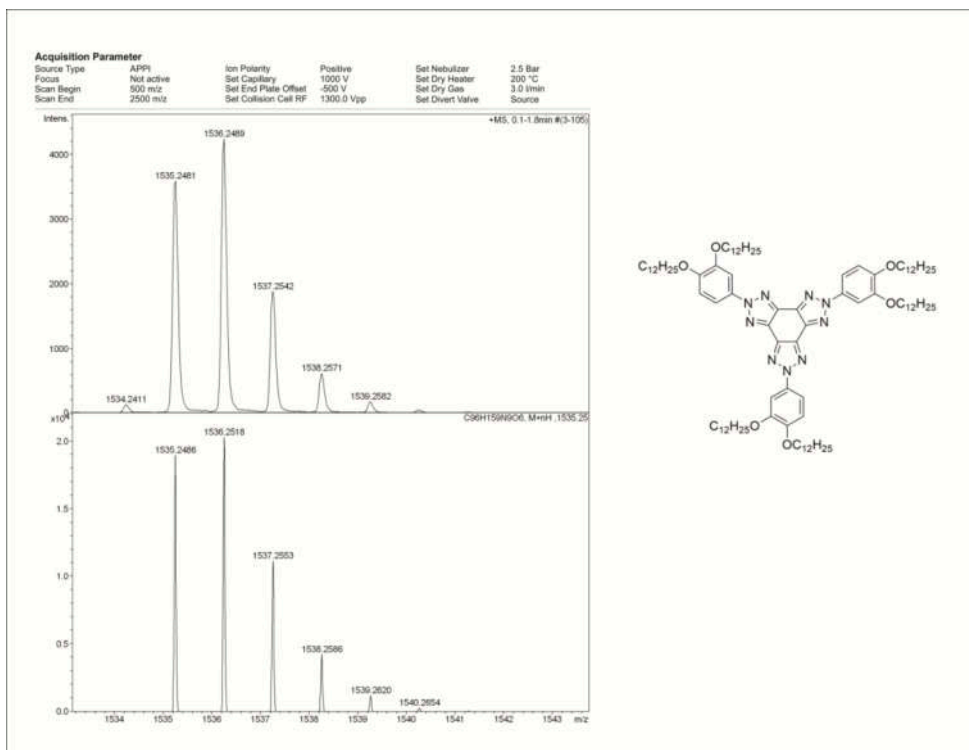
CLOSE WINDOW

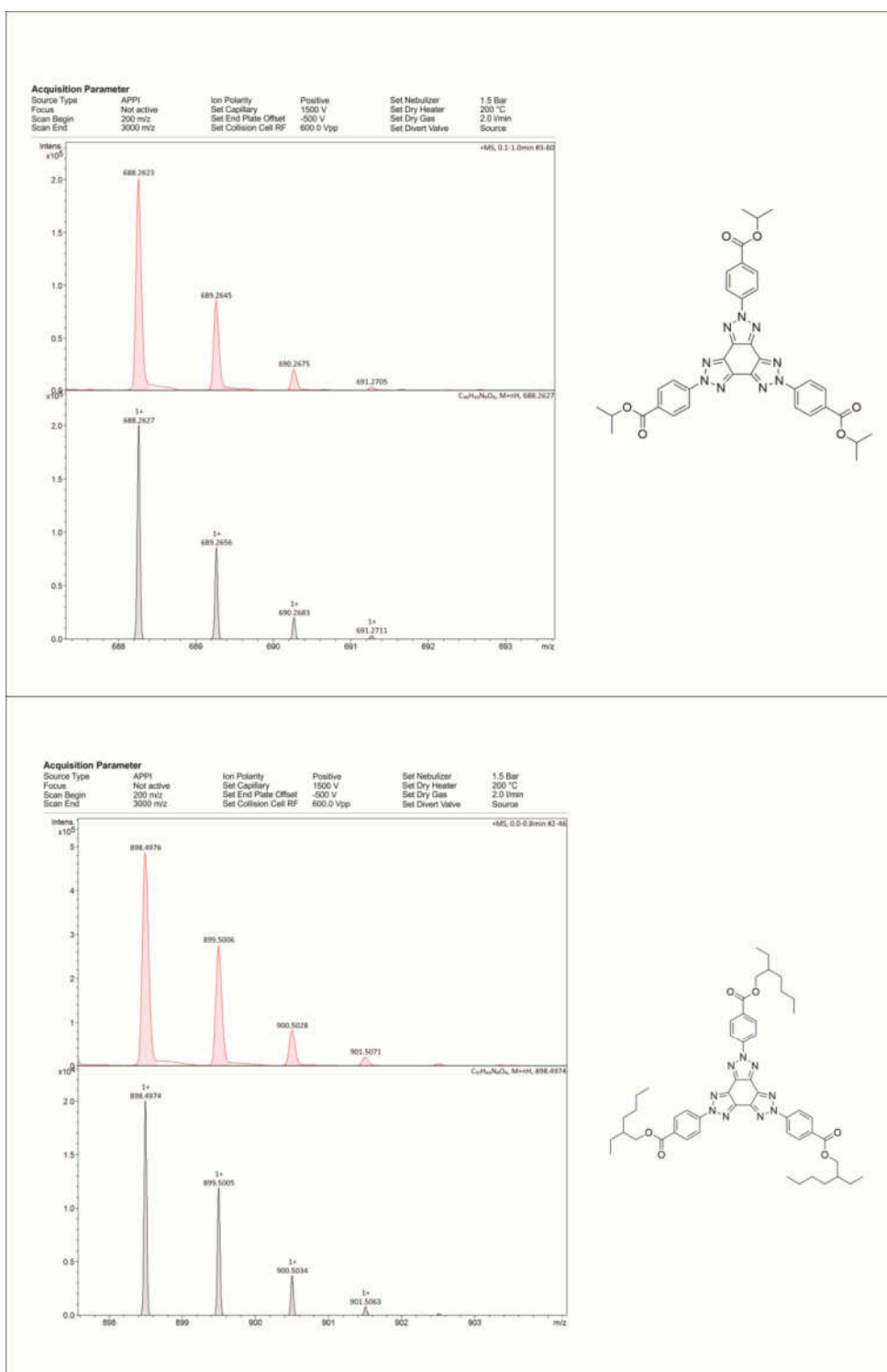
Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

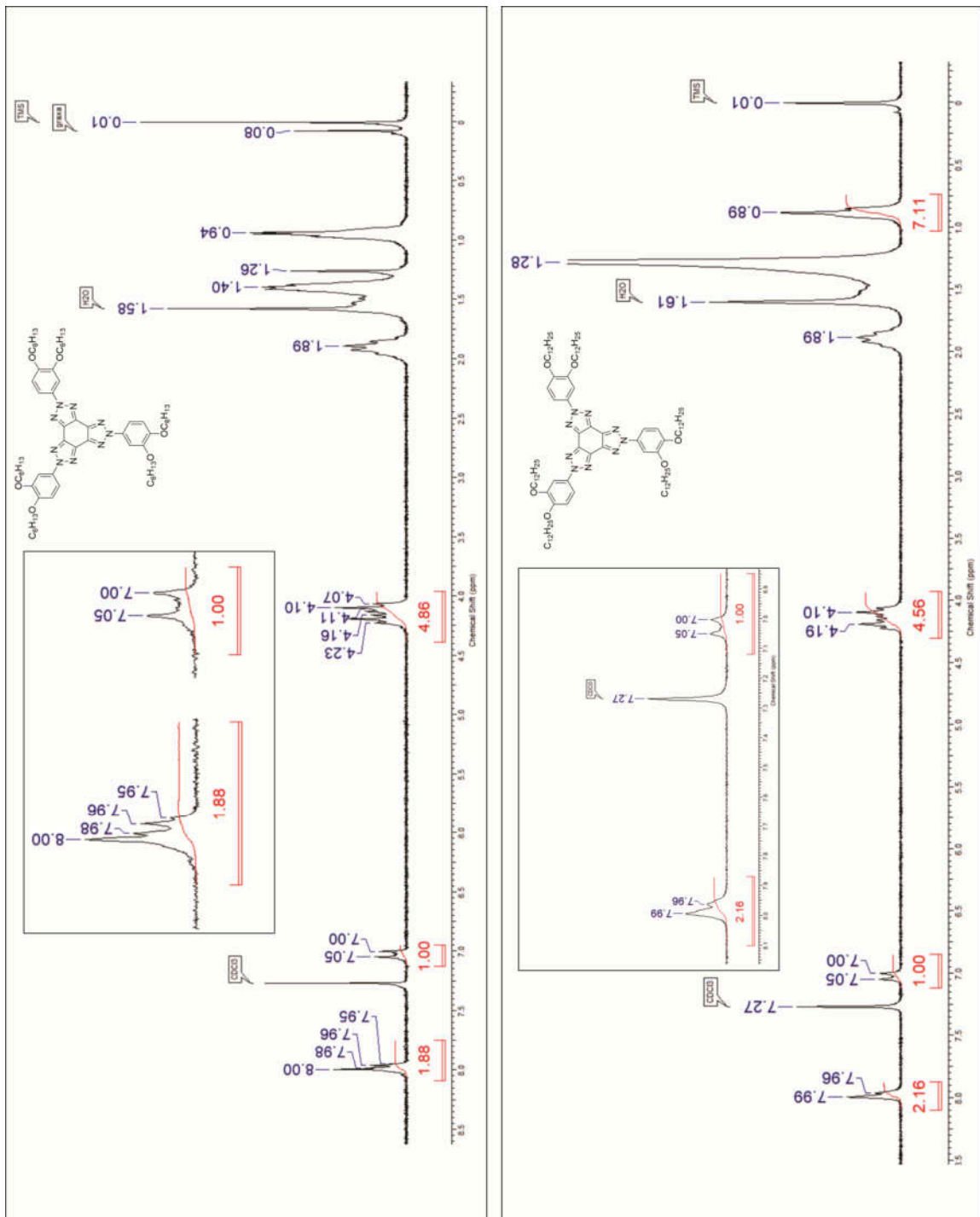
7.2 Anexo (II) – HRMS-APPI, RMN de ^1H e ^{13}C - Derivados do TPT

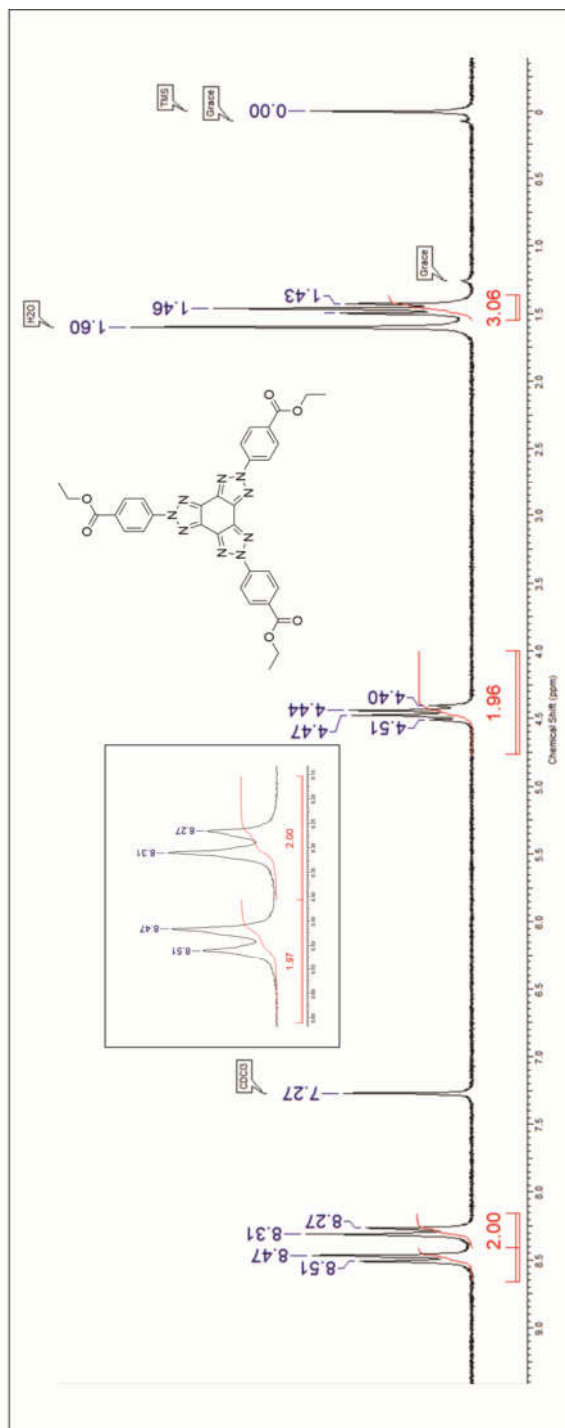
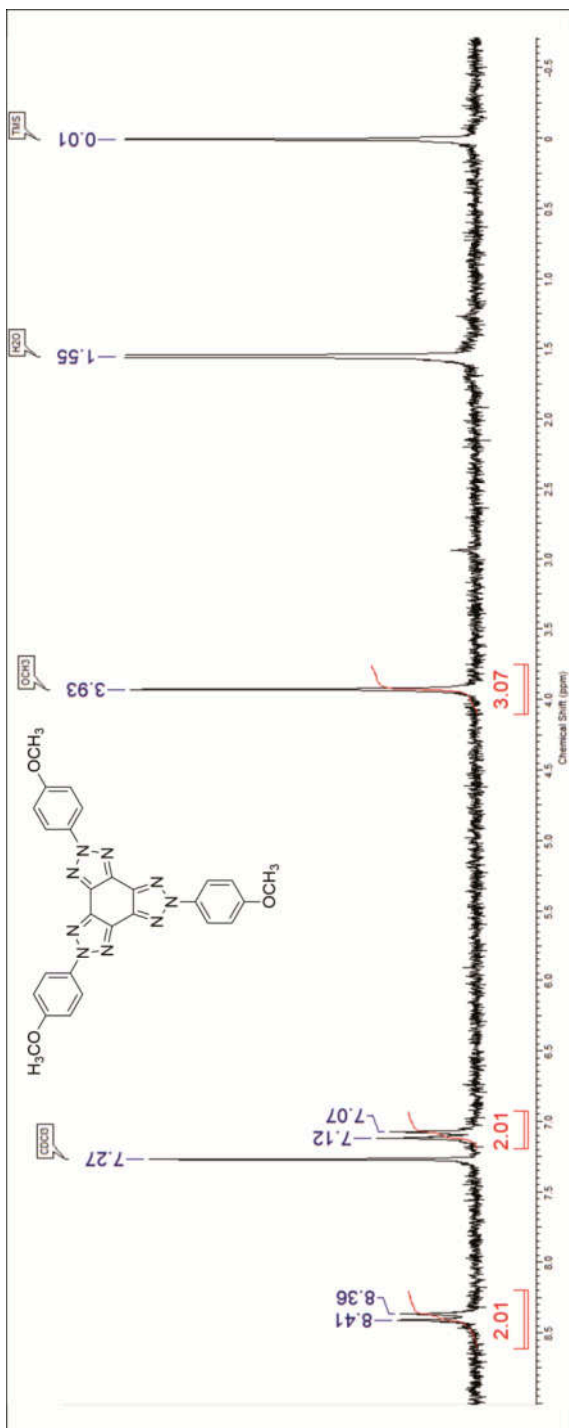
7.2.1 Anexo (II) – A – HRMS-APPI

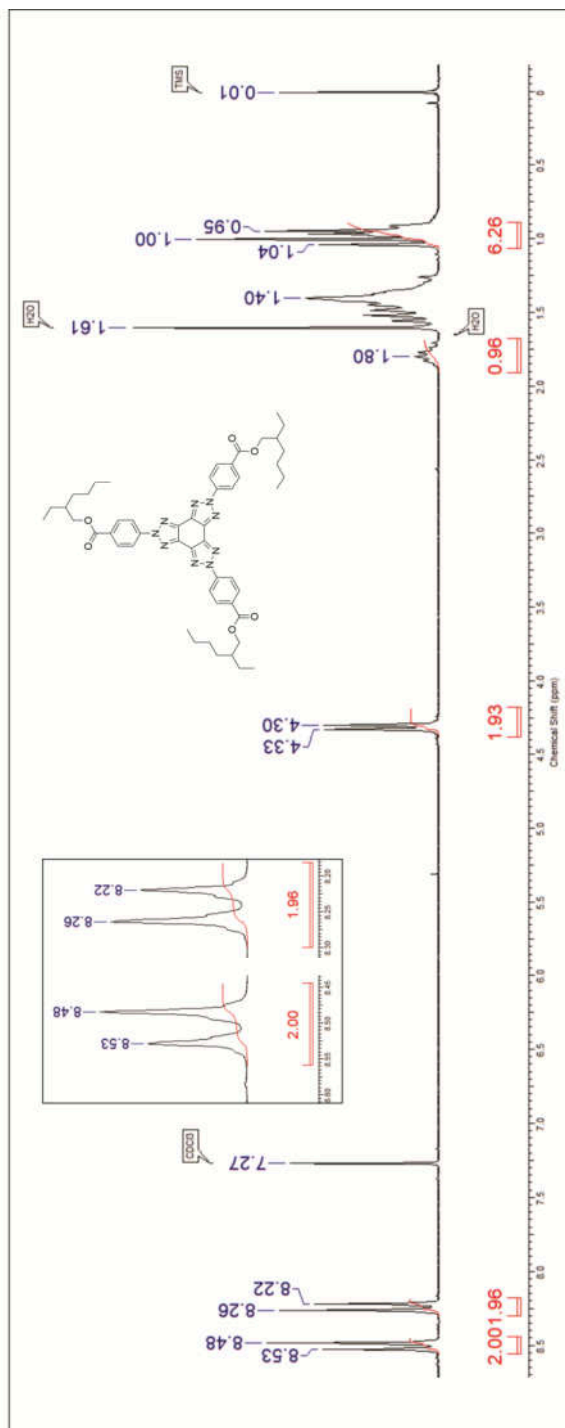
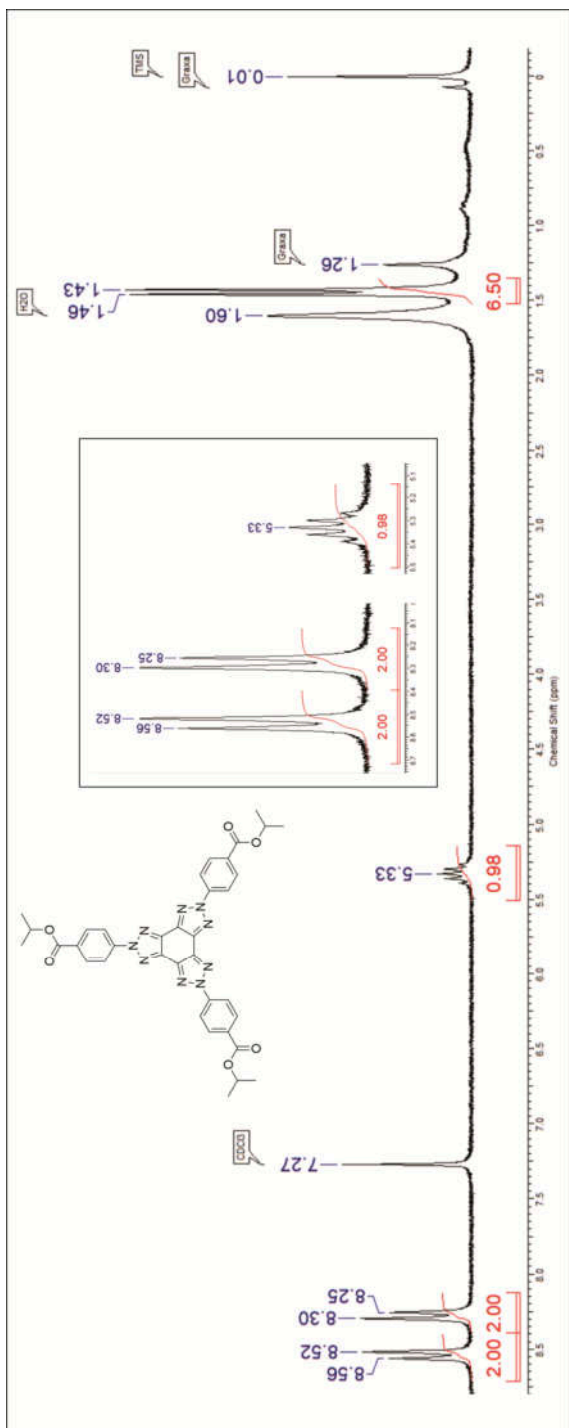


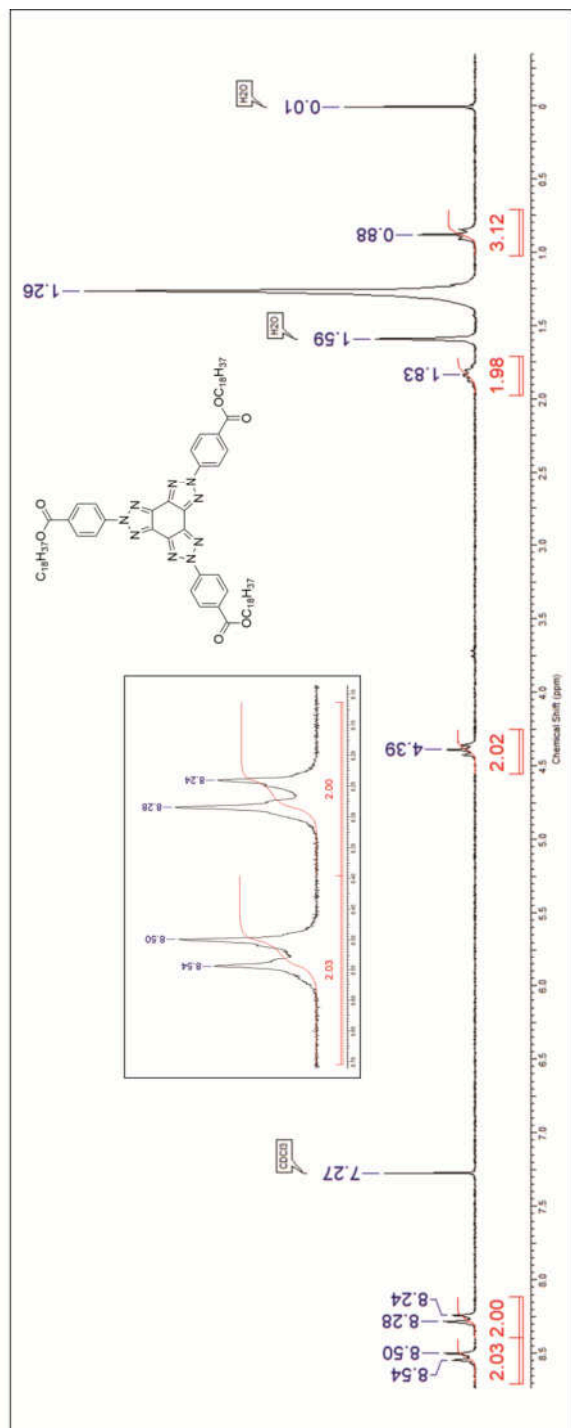
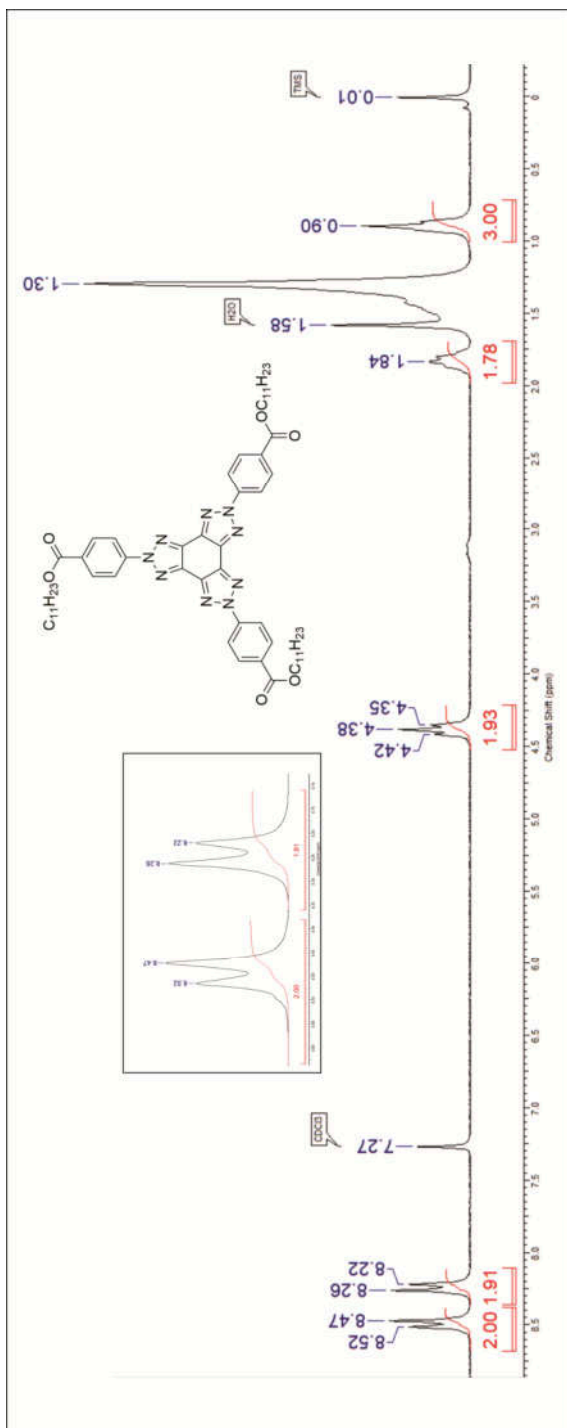


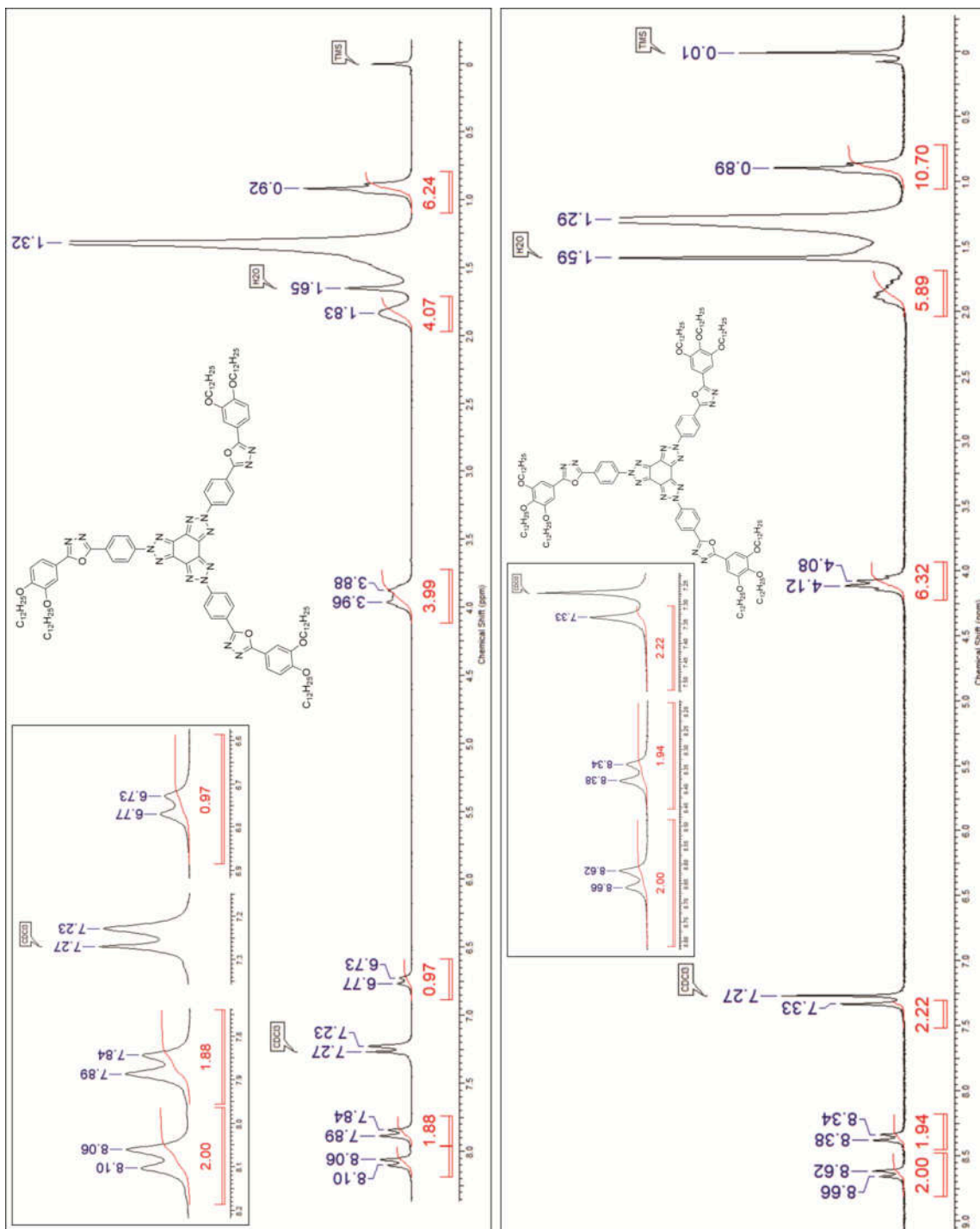


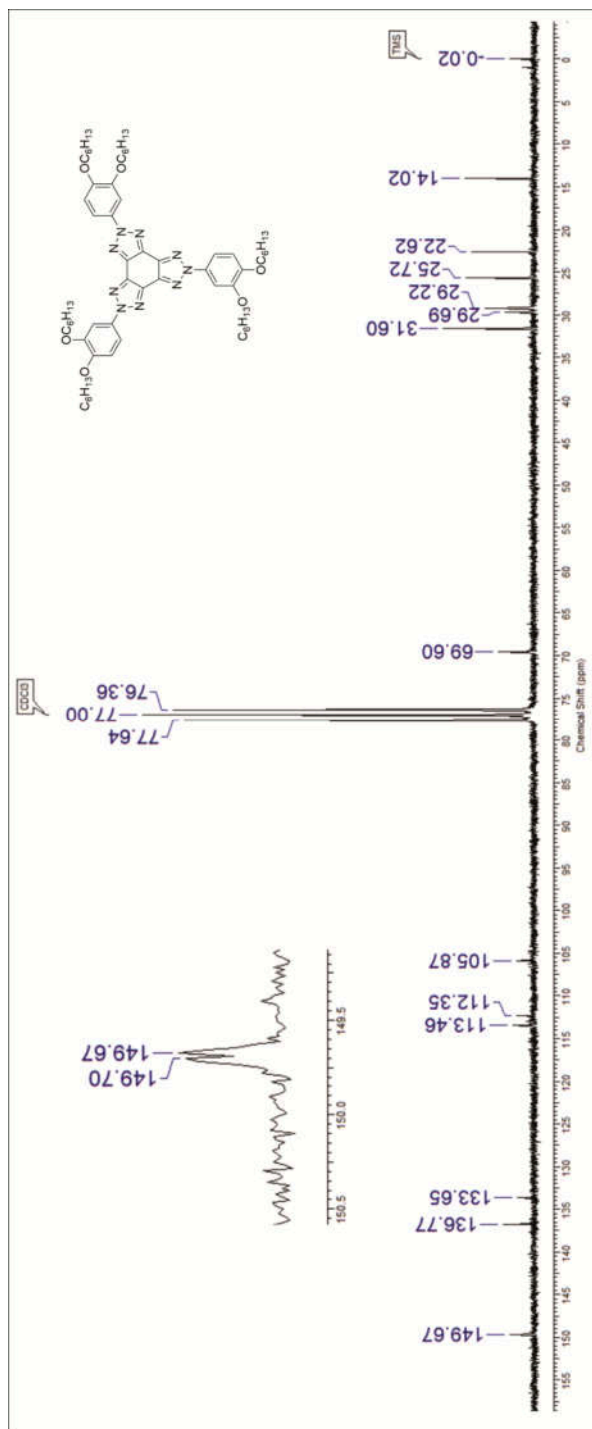
7.2.2 Anexo (II) – B –RMN de ^1H 

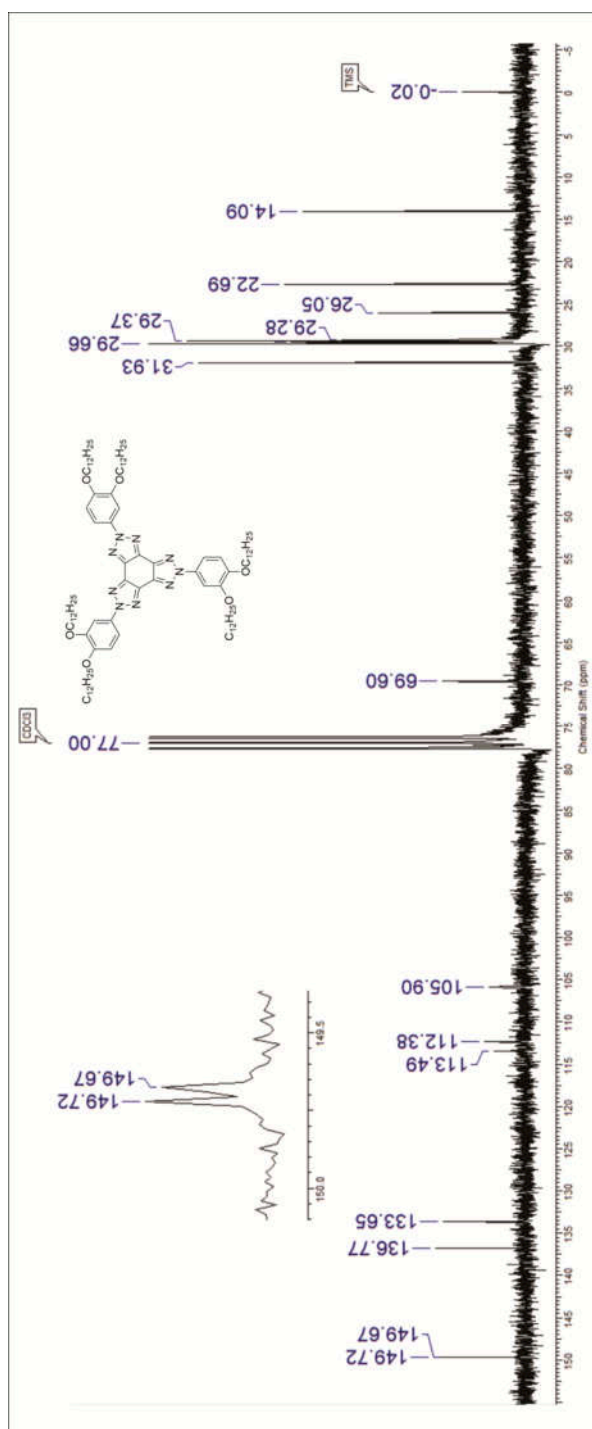


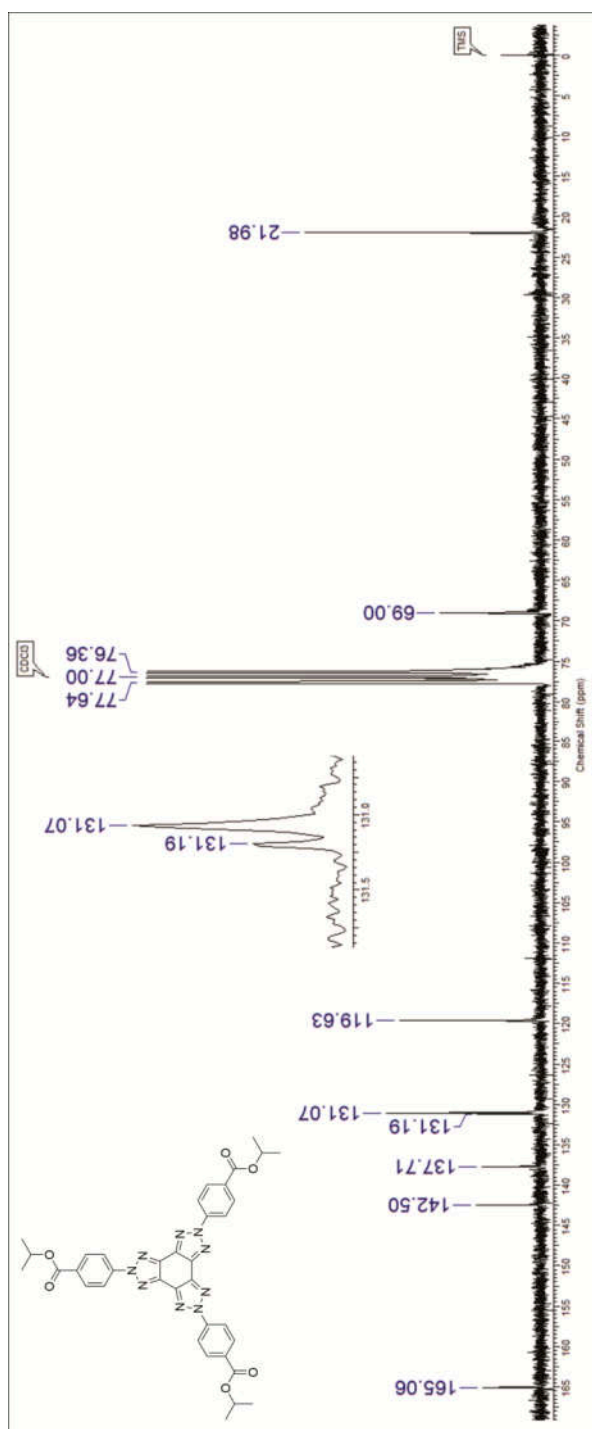


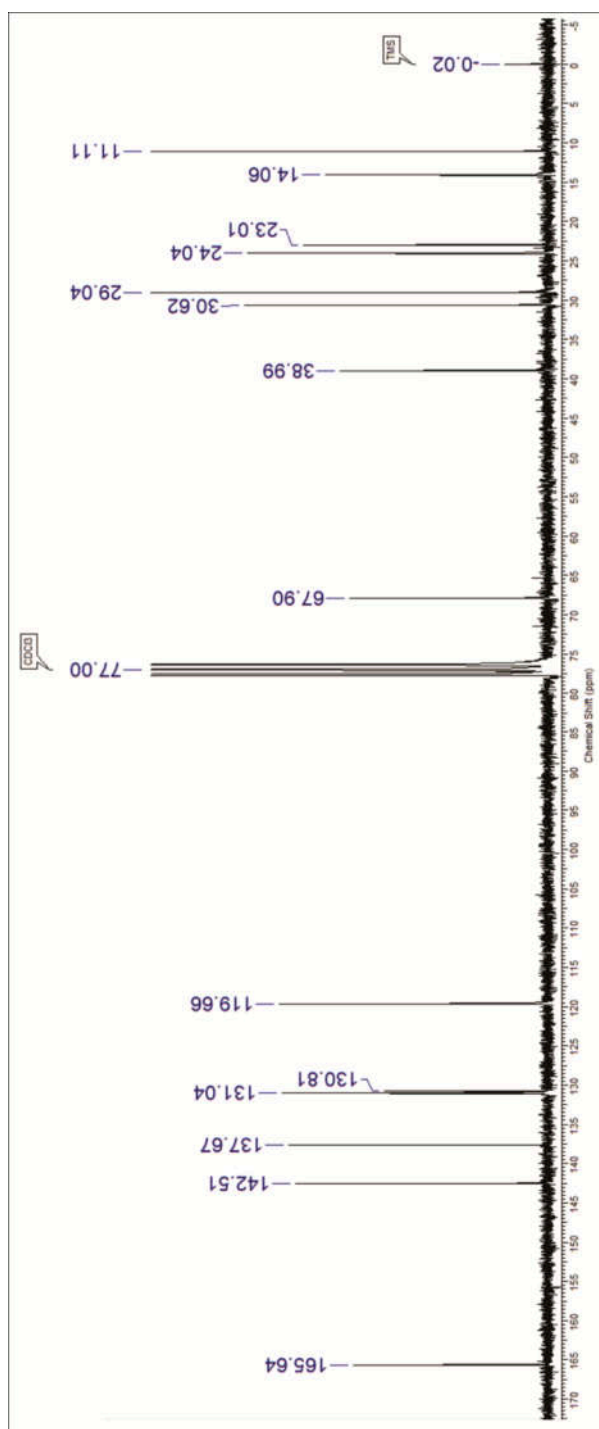


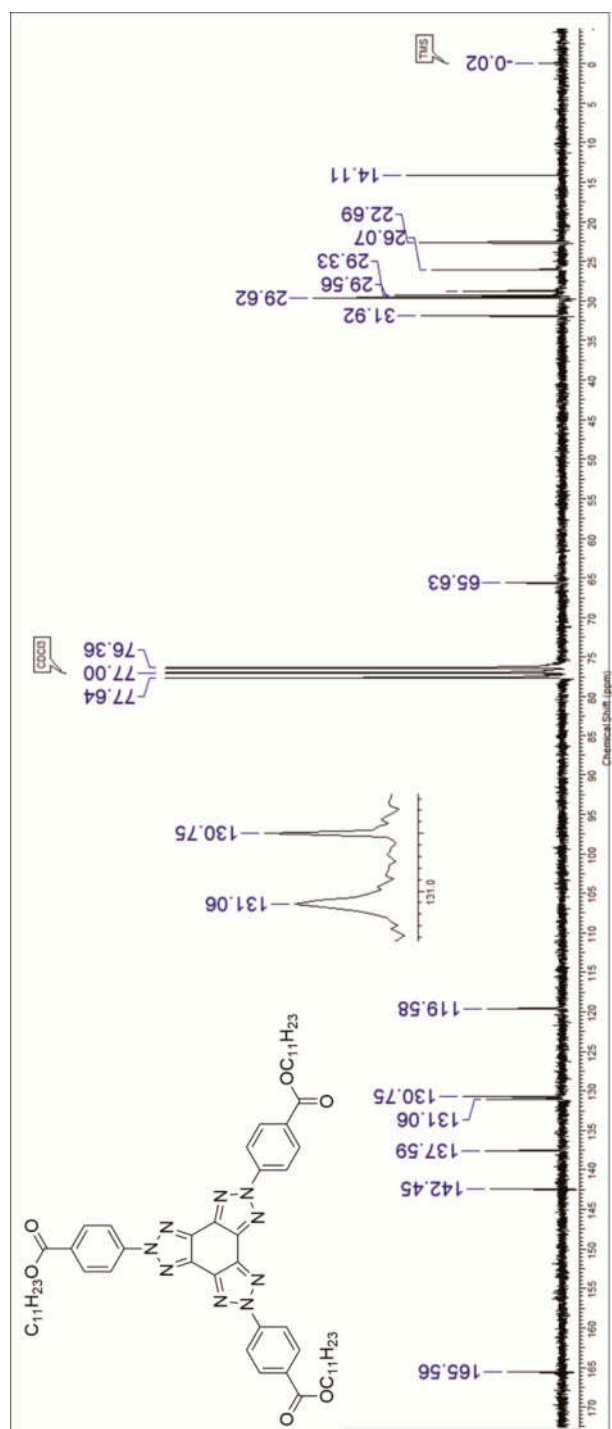


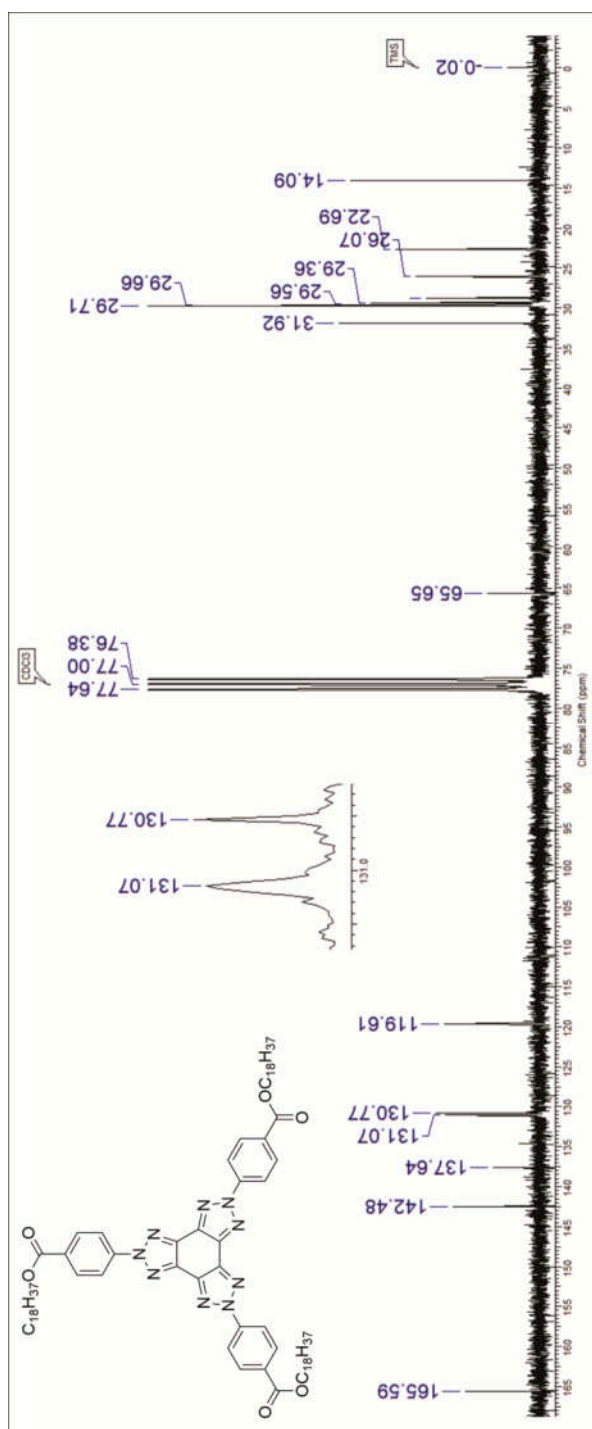
7.2.3 Anexo (II) – C – RMN de ^{13}C 

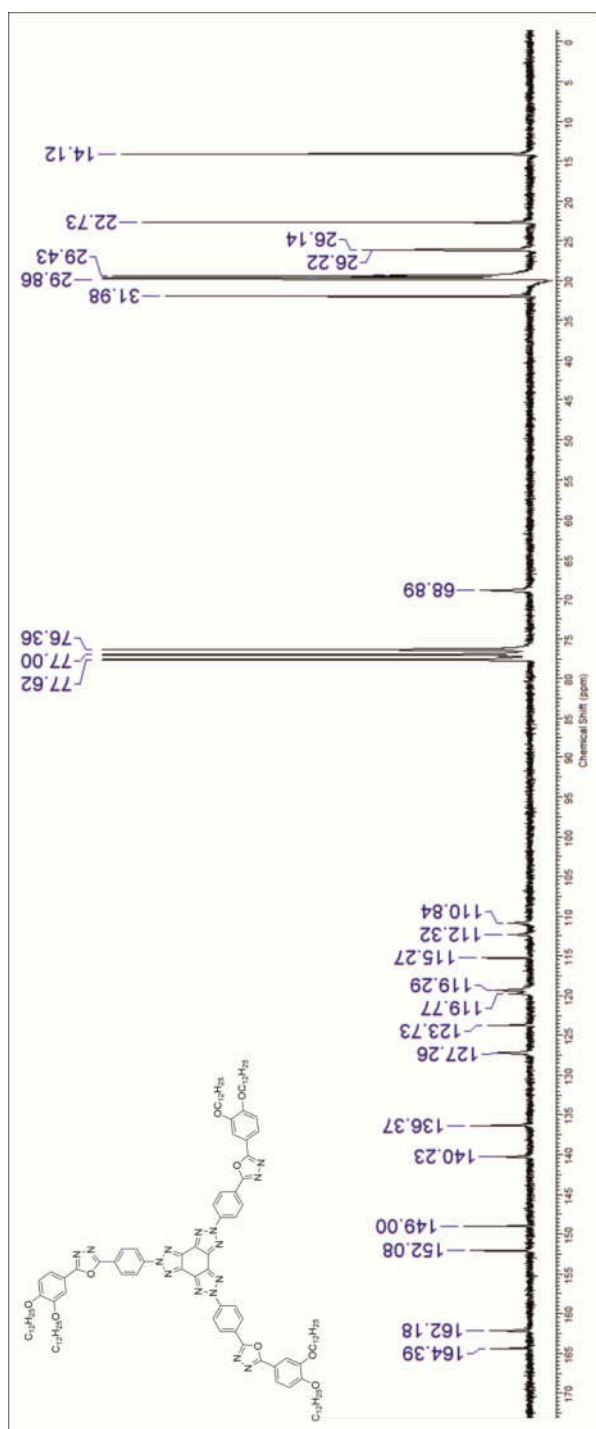


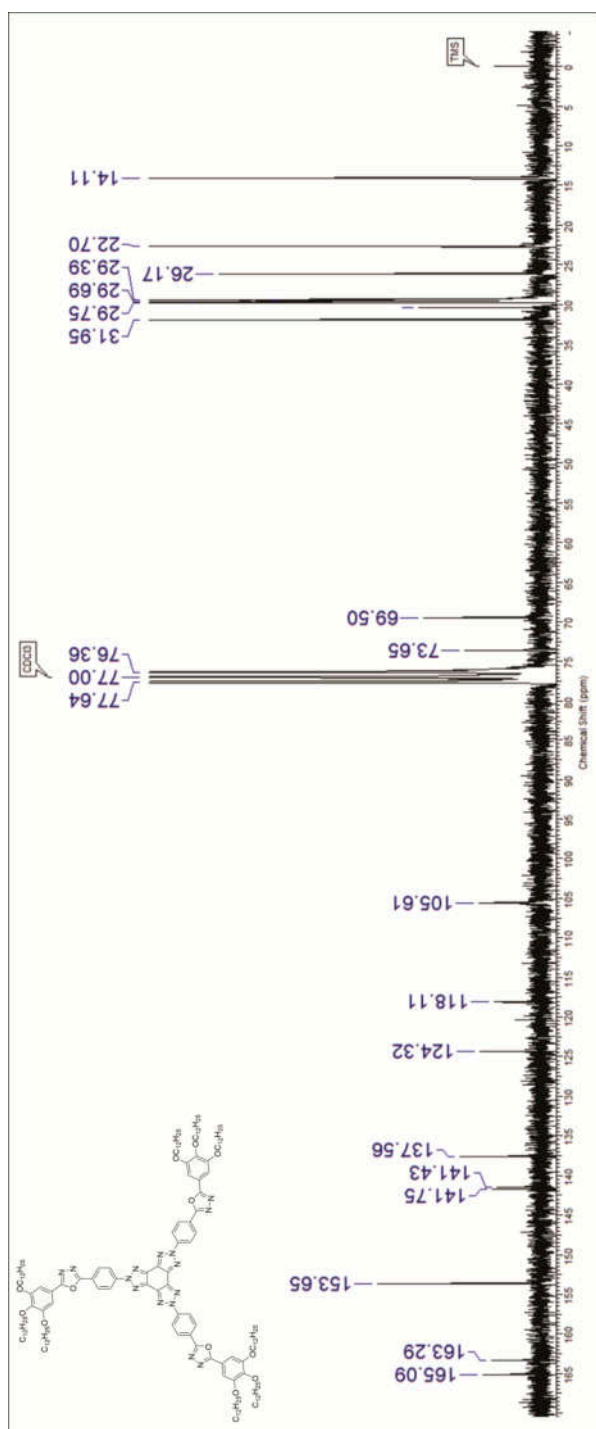












7.3 Anexo (III) – Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 657, 147-155.

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS
2017, VOL. 657, 147–155
<https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1403807>



Tris(*N*-phenyltriazole) derivative – New compound with star shaped anisometry and discotic liquid crystals behavior

Carlos Ratto^a, Eduard Westphal^{a,b}, Carlos Eduardo Maduro de Campos^c, and Hugo Gallardo^a

^aChemistry Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil; ^bAcademic Department of Chemistry and Biology, Federal Technological University – Paraná, Curitiba, Brazil; ^cPhysics Department, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

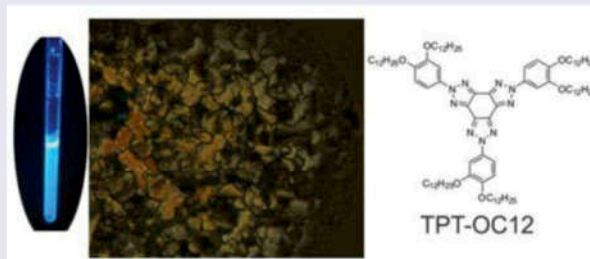
ABSTRACT

In this article, we present the synthesis, structural characterization, thermal and photophysical studies of the first derivative of the *tris*-(*N*-phenyltriazole) core presenting liquid crystalline properties. The compound presents a star shaped anisometry with 6 long alkoxy chains (C12) and shows a short range monotropic columnar hexagonal mesophase, as confirmed by polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction measurements using synchrotron radiation. The molecular structure and purity were confirmed by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance and high resolution mass spectrometry, while thermogravimetric analysis indicate good thermal stability. The photophysical investigation of the target compound in chloroform solution shows strong blue emission (maximum at 420 nm) with high luminescence relative quantum yield (72%).

KEYWORDS

Discotic liquid crystal; luminescence; star shaped; *tris*-(*N*-phenyltriazole)

GRAPHICAL ABSTRACT



Introduction

Since their discovery, in 1977 by S. Chandrasekhar, discotic liquid crystals have attracted great attention due their unique form of self-assembly, were disc-shaped molecules may organize themselves forming columns [1, 2]. After some time, the focus changed and they started to

CONTACT Hugo Gallardo hugo.gallardo@ufsc.br Campus Universitário Trindade – CEP 88.040-400 – Florianópolis – Santa Catarina, Brazil.

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl.

© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

gain importance due to the high quasi one-dimensional conduction properties of these materials, which has great applicability in organic optoelectronic devices, like in Organic Photovoltaic Devices, Organic Field Effect Transistors, Organic Light-Emitting Diodes, among others [3–11].

In the search of new materials for the development of more efficient and robust organic optoelectronic devices, we seek new compounds with high thermal and chemical stability, high luminescence quantum yields, mesophases in wide range temperatures and near room temperatures.

The *tris*(*N*-phenyltriazole) rigid core (TPT) [12, 13] presents high planarity, star shaped geometry and promising anisotropy for columnar mesophases, making this core a good candidate for new compounds with columnar mesomorphism [2, 14, 15]. Besides, as far as we know, it has been never employed in the synthesis of mesomorphic materials.

Computational studies of the TPT core shows two regions with opposite electronic characteristics. The triazole region is strongly electron deficient, while the surrounding phenyl groups are electron rich [12]. This feature points to a good charge transport ability, a desirable characteristic for technological application.

In this article, we present the synthesis, complete structural characterization, thermal and photophysical studies of the first TPT derivative presenting liquid crystalline behavior (Figure 1). The molecule was planned in order to contain the necessary requirements for columnar type mesomorphism, like a discotic star-shaped anisotropy and six peripheral long alkoxy chains. A C12 chain was chose to promote segregation among the rigid core and the aliphatic chains, favoring a columnar arrangement, and prevent the crystallization due the packing of the planar core.

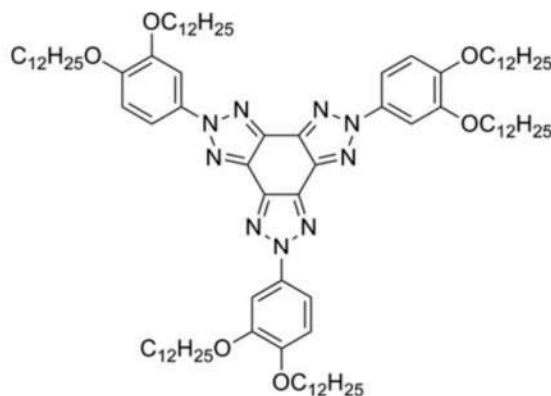


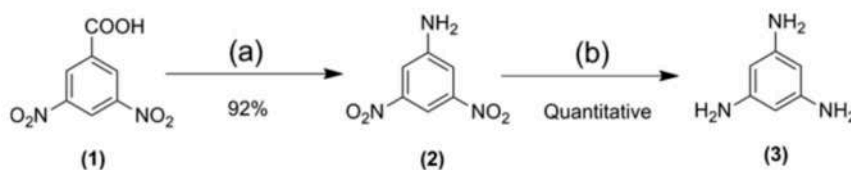
Figure 1. Molecular structure of TPT-OC12.

Results and discussion

Synthesis

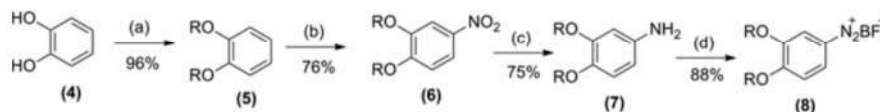
In order to obtain of the TPT-OC12 compound, first the necessary intermediates had to be properly prepared. The synthetic route started by the synthesis the 1,3,5-triaminobenzene (3), which will be the central building block, as shown in the scheme 1.

Initially, the carboxylic group was converted to an amino group through a Schmidt reaction [16] with a 92% of yield. In the subsequent reaction, the nitro groups were reduced by a



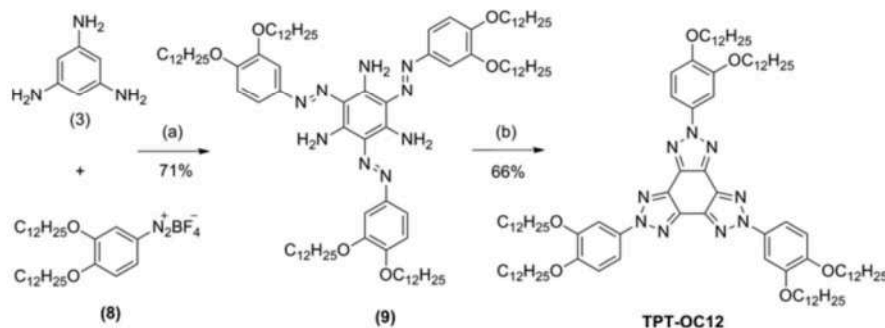
Scheme 1. Synthesis of 1,3,5-triaminobenzene (**3**). a) CHCl_3 , H_2SO_4 , Fuming H_2SO_4 , NaN_3 ; b) H_2 , Pd/C 10% w/w, THF.

catalytic hydrogenation in an appropriate reactor, employing molecular hydrogen with Pd/C 10% w/w as a catalyst, resulting in the 1,3,5-triaminobenzene (**3**). In parallel, the diazonium salt derived from the catechol was prepared as described in [scheme 2](#).



Scheme 2. Synthesis of catechol derivative. a) KI , K_2CO_3 , DMF, 1-Bromododecane; b) CH_2Cl_2 , NaNO_2 , HNO_3 ; c) H_2 , Pd/C 10% w/w, THF; d) CH_2Cl_2 , THF, HBF_4 , NaNO_2 .

The synthesis was initiated by the alkylation of the hydroxyl ([scheme 2](#)) group with 1-bromododecane, generating the 1,2-dodecyloxybenzene (**5**) with 96% of yield. Later, a nitration reaction was carried out with nitric acid, producing the nitro compound (**6**). Reduction, followed by diazotization of the aniline (**7**) in the presence of HBF_4 , resulted in the stable diazonium salt (**8**). With both key intermediates freshly prepared, they were reacted together as described in [scheme 3](#), resulting in the TPT core.



Scheme 3. Synthesis of **TPT-OC12**. a) THF; b) DMF, pyridine, CuSO_4 .

Initially, as triple azo coupling between the diazonium (**8**) and the triamine (**3**) in THF, afforded the triazoamine (**9**) with 71% of yield. The subsequent step generates our target molecule **TPT-OC12** through an intramolecular cyclization promoted by copper sulfate in DMF, resulting in 66% of yield after all necessary purifications.

All compounds had their structure and purity characterized by ^1H NMR and melting point. The final compound was also characterized by ^{13}C NMR and HRMS.

Methods and materials

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Merck, Acros, Vetec, and Synth and used as received. The argonium gas was purchased from White Martins. Melting points and optical photomicrographs under polarized light were obtained on an Olympus BX50 polarized light microscope equipped with a Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage. The photomicrographs were obtained using an Olympus DP 73 camera attached to the microscope. The UV-vis absorption spectra were obtained on a Spectro Vision Double Beam spectrophotometer model DB-1880S, in chloroform solution, while the fluorescence emission spectra were obtained in an emission spectrometer Hitachi F-7000, also in chloroform solution. Nuclear magnetic resonance were performed on a Bruker 200 MHz equipment using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. All chemical shifts were given in part per million (ppm) relative to TMS. Thermal stability of the materials were determined by thermogravimetric analysis in a Shimadzu analyzer with the TGA-50 module, with a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and a nitrogen flow of 20 mL min^{-1} . Transition temperatures and enthalpies involved were investigated by differential scanning calorimeter experiments in a Q2000 differential scanning calorimeter (TA Instruments) using variable heating/cooling rates and a nitrogen flow of 50 mL min^{-1} . Indium was employed as a reference for temperature calibration and estimation of thermodynamic parameters. High resolution mass spectrometry (HRMS) analyzes were performed in the CEBIME-UFSC in a MicrOTOF QII Bruker equipment, with the APPI ionization source. The XRD experiments were carried out in the Brazilian Synchrotron Laboratory, at the XRD1 beam line. The diffractogram was obtained in transmission mode using 0.7 mm glass capillary and a XRD wavelength $\lambda = 1.03329\text{ \AA}$.

Experimental procedure

3,5-dinitroaniline (2)

In a round-bottom flask, was added CHCl_3 (50 mL), concentrated sulfuric acid (50 mL), fuming sulfuric acid 65% (60 mL) and 3,5-dinitrobenzoic acid (**1**) (10.0 g; 47.17 mmol). The solution was stirred for 30 min and sodium azide (3.5 g; 59 mmol) was added in small portions. The mixture was refluxed (80°C) for 6 hours, cooled to room temperature and poured in water/ice. The resulting solid was filtered and washed with saturated solution of NaHCO_3 . **Yield:** 92%; **Melting point:** $162.0\text{--}163.0^{\circ}\text{C}$; **$^1\text{H NMR}$ (DMSO-*d*6) δ ppm:** 7.88 (t, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, H-Ar); 7.72 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 2H, H-Ar); 6.51 (s; 2H; NH_2).

1,3,5-triaminobenzene (3)

In an appropriate hydrogenation reactor, was added THF (70 mL), Pd/C 10% w/w (0.1 g) and 3,5-dinitroaniline (**2**) (0.37 g; 2 mmol). The reactor was filled with hydrogen and stirred for 3h. The mixture was filtered with celite and the resulting compound used freshly, still in solution. **Yield:** Quantitative.

1,2-bis(dodecyloxy)benzene (5)

In a three-neck round-bottom flask, protected from light and under argon flux, was added catechol (5.00 g; 45 mmol), KI (0.37 g; 2.25 mmol), K_2CO_3 (24.84 g; 180 mmol) and DMF (80 mL). The mixture was stirred for 30 min and then 1-bromododecane (24.65 g; 99 mmol) was added. The mixture was heated to 90°C , stirred for 24 h, poured in water, filtrated and washed with water. The crude product was recrystallized in ethanol. **Yield:** 96%; **Melting Point:** $46.0\text{--}47.2^{\circ}\text{C}$. **$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm:** 6.90 (s, 4H, H-Ar), 4.00 (t, $J^3 = 6.6\text{ Hz}$, 4H,

Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1.83 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1.47 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 1.27 (m, 32H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₃), 0.89 (t, J³ = 6.3 Hz, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

1,2-bis(dodecyloxy)-4-nitrobenzene (6)

In a round-bottom flask, was added CH₂Cl₂ (25 mL), 1,2-bis(dodecyloxy)benzene (5) (4.46 g; 10 mmol) and NaNO₂ (0.096 g; 1.4 mmol). The solution was cooled to 0°C and HNO₃ 70% (4.00 mL; 2.7 g; 30 mmol) was slowly added. The solution was stirred for 1 h, poured in water and extracted three times with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with NaHCO₃ saturated aqueous solution, dried with anhydrous Na₂SO₄ and concentrated. The crude solid was recrystallized in ethanol. **Yield:** 76%; **Melting Point:** 73.2–74.8°C; **¹H NMR (CDCl₃) δ ppm:** 7.87 (dd, 1H, J³ = 8.8 Hz; J⁴ = 2.9 Hz; Ar-H); 7.73 (d, 1H, J⁴ = 2.9 Hz; Ar-H); 6.88 (d, 1H; J³ = 8.8 Hz); 4.07 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.86 (m; 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.55–1.30 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0.92 (t, J³ = 6.3 Hz, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

3,4-bis(dodecyloxy)aniline (7)

In a reactor, was added THF (70 mL), Pd/C 10% w/w (0.1 g) and 1,2-bis(dodecyloxy)-4-nitrobenzene (6) (3.44 g; 7 mmol). The reactor was filled with hydrogen and stirred for 16 h. The mixture was filtered with celite and the crude product purified by silica column chromatography, using a mixture of hexane/ethyl acetate (9:1) as eluent. **Yield:** 75%; **Melting Point:** 57.2–58.1°C; **¹H NMR (CDCl₃) δ ppm:** 6.74 (d, 1H, J³ = 8.3 Hz, Ar-H); 6.31 (d, 1H, J⁴ = 2.4 Hz; Ar-H); 6.21 (dd, 1H, J³ = 8.3 Hz; J⁴ = 2.4 Hz; Ar-H); 3.93 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 3.42 (s, 2H, Ar-NH₂); 1.77 (m, 4H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.37–1.24 (m, 36H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0.89 (t, J³ = 6.3 Hz, 6H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃).

Triazoamine (9)

In a round-bottom flask, was added 1,3,5-triaminobenzene (3) (0.221 g; 1.8 mmol), the diazonium salt (8) (3.70 g; 6.6 mmol) and THF (80 mL). The system was heated to 50°C and stirred for 6 h. The reaction was cooled to room temperature, the solvent removed under reduced pressure and the crude product purified by silica column chromatography, using a mixture of hexane/chloroform (9:1) as eluent. The structure of the triazoamine (9) was confirmed by ¹H NMR. **Yield:** 71%; **Melting Point:** 107.8–109.0°C; **¹H NMR (CDCl₃) δ ppm:** 7.39 (d, J⁴ = 1.9 Hz, 3H, Ar-H); 7.26* (dd, J³ = 9.3 Hz, J⁴ = 1.9 Hz, 3H, Ar-H); 6.94 (d, J³ = 9.3 Hz, 3H, Ar-H); 4.07 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.85 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.39–1.22 (m, 108H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0.88 (t, J³ = 6.3 Hz, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃) - (* = Overlapping with CDCl₃).

TPT-OC12

In a round-bottom flask, was added DMF (30 mL), pyridine (10 mL), CuSO₄ (0.73 g; 4.6 mmol) and the triazoamine (9) (0.72 g; 0.46 mmol). The mixture was refluxed for 24 h, cooled to room temperature and poured in water. The crude precipitate was collected by filtration and purified by silica column chromatography, using chloroform as eluent. The structure and purity of TPT-OC12 was confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR and High resolution mass spectroscopy. **Yield:** 66%; **Melting point:** 117.6–118.2°C; **¹H NMR (CDCl₃) δ ppm:** 7.97* (d, J⁴ = 1.7 Hz, 3H, Ar-H); 7.97* (dd, J³ = 9.5 Hz, J⁴ = 1.7 Hz, 3H, Ar-H); 7.02 (d, J³ = 9.5 Hz,

3H, Ar-H); 4.27–4.03 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.90 (m, 12H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 1.53–1.15 (m, 108H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃); 0.90 (t, $J^3 = 6.3$ Hz, 18H, Ar-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃) (* = overlapping signals); ¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 149.72; 149.67; 136.77; 133.65; 113.49; 112.38; 105.90; 69.63; 69.60; 31.93; 29.72; 29.66; 29.45; 29.37; 29.28; 26.05; 22.69; 14.09; $[M+H]^+$ _{calculated} = 1536.2518 g/mol; $[M+H]^+$ _{experimental} = 1536.2489 g/mol; (error = 1.89 ppm).

Thermal properties

The thermal stability of **TPT-OC12** was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) under inert atmosphere (N₂). The graph exhibited in Figure 2 shows a high thermal stability for **TPT-OC12**, with mass loss starting at 290°C, although less than 3% is lost until 350°C.

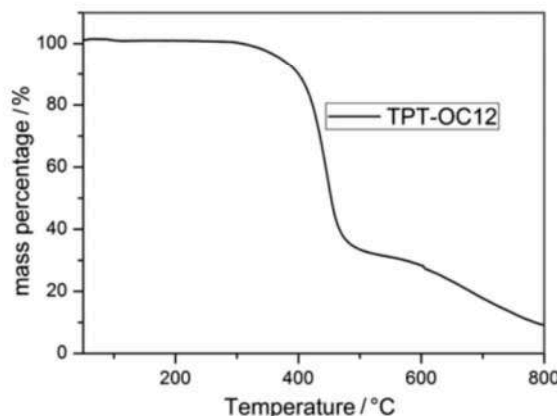


Figure 2. Mass loss curve for compound **TPT-OC12** obtained by TGA measurements.

The liquid crystalline behavior for compound **TPT-OC12** was investigated by POM, DSC and later by XRD.

The transition temperatures and their respective enthalpies were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), with a heating/cooling rates of 10°C/min, 30°C/min and 50°C/min (Figure 3). On heating, in all DSC thermograms, an endothermic transition with high enthalpy (≈ 120 kJ mol⁻¹) is observed, confirming the direct Cr-Iso transition. On cooling, at low scan rates, no liquid crystalline transition can be observed by DSC, although we do observe it by POM. Also, the exothermic peak enthalpy is similar to the Cr-Iso transition.

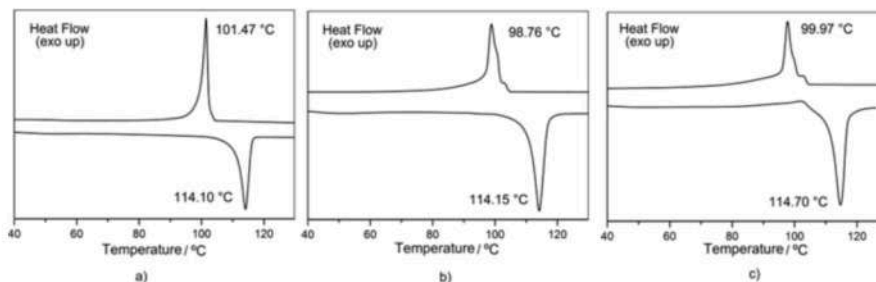


Figure 3. Thermograms for compound **TPT-OC12** obtained by DSC experiments with different heating/cooling rates: a) 10°C/min; b) 30°C/min; c) 50°C/min.

When the cooling rate was increased, a decrease in the crystallization peak temperature is observed, as one may note in the Figure 3. This was already expected due the kinetic origin of crystallization. With the crystallization temperature shift, a shoulder is now observed in the cooling process. This shoulder indicates a metastable exothermic transition, which was later confirmed by POM and XRD as a monotropic Iso-Col_h transition. A deconvolution of the exothermic peaks (at cooling rates of 30 and 50°C/min) was performed in order to estimate the enthalpy of the Iso-Col_h transition. We found values around 8 kJ mol⁻¹, which are coherent with this kind of phase transition [17–20].

When analyzed by POM, on cooling from the isotropic liquid, regions of fan shaped focal conic texture confirms the existence of mesomorphic properties before crystallization takes place. The texture observed are presented in Figure 4.

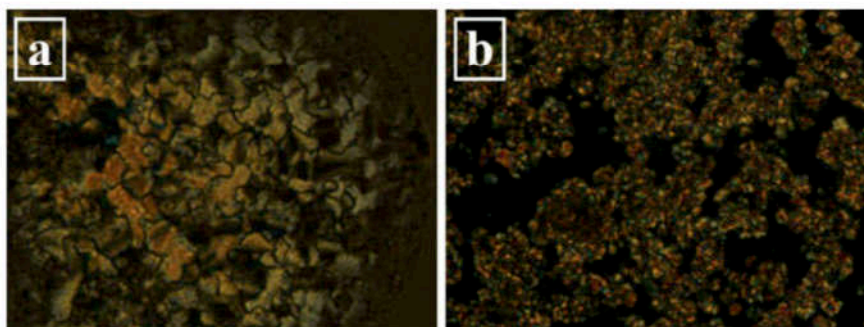


Figure 4. Microphotograph of **TPT-OC12**, in the cooling from the isotropic liquid. Images were taken at 105°C at different regions and sample thickness.

To fully characterize the molecular organization in the mesophase, X-ray Diffraction (XRD) experiments at the Col_h mesophase were carried out at the XRD 1 beam line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory. The experiment was carried out in the cooling from the isotropic liquid, with an acquisition time of only 3 seconds, in order to avoid the crystallization of the sample. The diffractogram is exhibited in Figure 5. Two peaks

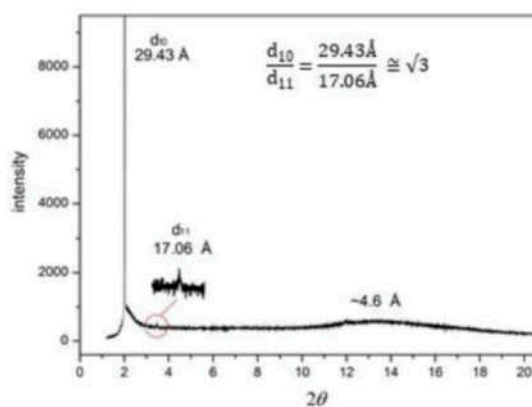


Figure 5. Diffractogram of the Col_h phase for compound **TPT-OC12** on cooling from the isotropic liquid.

at the small angle region are observed, which are indexed as d_{10} and d_{11} . The relationship between d_{10} and d_{11} peaks ($d_{10}/d_{11} \cong \sqrt{3}$) indicates a columnar hexagonal arrangement in the mesophase. In higher angles, a broad peak around 4.6 \AA is attributed to the lateral mean distance of the molten long alkoxy chains, suggesting the liquid crystalline behavior.

Photophysical properties

Aiming the determination of absorption and luminescence spectra, the photophysical properties of **TPT-OC12** were studied by UV-Vis absorption and fluorescence emission in chloroform solution. The spectra are exhibited in [figure 6](#) and the data summarized in [Table 1](#).

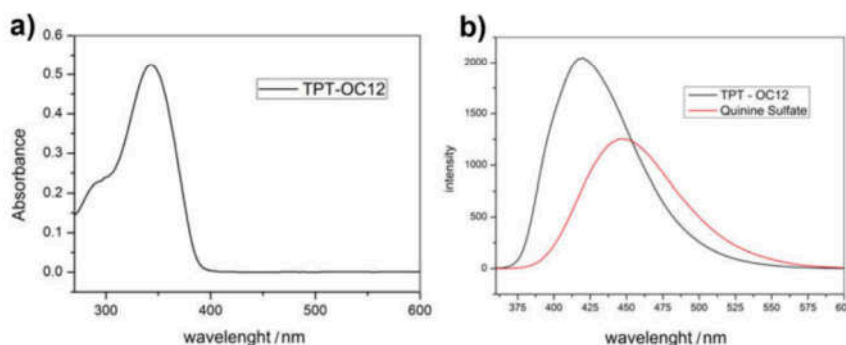


Figure 6. a) Absorption spectra in CHCl_3 , b) Emission spectra of **TPT-OC12** (black line) in CHCl_3 (excitation in 347 nm) and of quinine sulfate (red line).

Table 1. Photophysical properties for **TPT-OC12** in chloroform solution.

	Maximum absorption ^a	Molar absorptivity ^a	Maximum emission ^b	Stokes Shift ^c	Quantum Yield ^d
TPT-OC12	343 nm	$5.25 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	420 nm	77 nm	0.72

^aDetermined in CHCl_3 solution ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$); ^bExcited at 347 nm at a CHCl_3 solution. The same diluted solution used for quantum yield and excitation spectra ($\approx 10^{-6} \text{ M}$); ^cDifference between emission maxima (highest energy band) and excitation spectra (lowest energy transition); ^dRelative quantum yield of fluorescence in CHCl_3 solution using quinine sulfate in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution ($\Phi_F = 0.546$) as standard.

The UV-vis absorption spectrum ([Figure 6a](#)) was measured from a solution of **TPT-OC12** in chloroform at a concentration of 10^{-5} M , after successive dilutions. The absorption maximum is centered at 343 nm. Excitation of the **TPT-OC12** molecule at 347 nm resulted in emission in the blue region (420 nm), as observed in the luminescence spectrum showed in [Figure 6b](#). The Stokes shift was calculated by the wavelengths difference between the maximum values for the absorption and emission bands, resulting in 77 nm. To investigate the luminescence efficiency, relative quantum yields measurements were performed for the **TPT-OC12** compound [21]. Due to photophysical similarities, quinine sulfate ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution) was chosen as the quantum yield standard ($\Phi_f = 0.546$) [22]. Results confirm a good luminescence quantum yield in chloroform solution for **TPT-OC12** (72%), which is higher than the isomeric TTT compound (47%) also published by Gallardo's group [17].

Conclusions

We have prepared the first TPT derivate presenting mesomorphic properties. The molecular structure of **TPT-OC12** was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR and HRMS, while the thermal properties were investigated by TGA, DSC, POM and XRD with varied temperature. The compound present a short range monotropic columnar hexagonal mesophase and high thermal stability. In chloroform solution, the **TPT-OC12** shows absorbance maximum at 343 nm and emission in the blue region (420 nm), with a good luminescence quantum yield ($\Phi = 0.72$). Therefore, the TPT is a promising core for applications in liquid crystalline materials and in organic electronics. Currently, structural modification are under investigation in order to stabilize the mesomorphism.

Acknowledgments

We would like to thank CEBIME-UFSC by high-resolution mass spectroscopy and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – XRD1 beam line (Proposal 20150194) by the XRD analysis.

Funding

This research was supported by PRONEX/FAPESC/CNPq, PROCAD/CAPES, INCT catalise e INCT/INEO.

References

- [1] Wöhrle, T., Wurzbach, I., Kirres, J., Kostidou, A., Kapernaum, N., Litterscheidt, J., Haenle, J. C., Staffeld, P., Baro, A., Giesselmann, F., & Laschat, S. (2016). *Chem Rev.*, *116*, 1139–1241.
- [2] Kumar, S. (2006). *Chem Soc Rev.*, *35*, 83–109.
- [3] Sergeyev, S., Pisula, W., & Geerts, Y. H. (2007). *Chem Soc Rev.*, *36*, 1902–1929.
- [4] Adam, D., Schuhmacher, P., Simmerer, J., Haussling, L., Siemensmeyer, K., Etbachi, K. H., Ringsdorf, H., & Haarer, D. (1994). *Nature.*, *371*, 141–143.
- [5] Bisoyi, H. K., & Kumar, S. (2010). *Chem Soc Rev.*, *39*, 264–285.
- [6] Kaafarani, B. R. (2011). *Chem Mater.*, *23*, 378–396.
- [7] Kato, T., Yasuda, T., Kamikawa, Y., & Yoshio, M. (2009). *Chem Commun.*, 729–739.
- [8] O'Neill, M., & Kelly, S. M. (2003). *Adv Mater.*, *15*, 1135–1146.
- [9] Kumar, M., & Kumar, S. (2017). *Polym J.*, *49*, 85–111.
- [10] Eccher, J., Faria, G. C., Bock, H., von Seggern, H., & Bechtold, I. H. (2013). *ACS Applied Materials & Interfaces.*, *5*, 11935–11943.
- [11] Iino, H., & Hanna, J.-i. (2017). *Polym J.*, *49*, 23–30.
- [12] Skomski, D., Jo, J., Tempas, C. D., Kim, S., Lee, D., & Tait, S. L. (2014). *Langmuir.*, *30*, 10050–10056.
- [13] Thottempudi, V., Forohor, F., Parrish, D. A., & Shreeve, J. n. M. (2012). *Angew Chem, Int Ed.*, *51*, 9881–9885.
- [14] Lehmann, M. (2012). In: Tschierske, C., editor. *Top curr chem 318, liquid crystals – materials design and self-assembly. Topics in current chemistry*, 318: Springer Berlin Heidelberg. p. 193–223.
- [15] Kumar, S. (2014). *Handbook of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [16] Wolff, H. (2004). *The Schmidt Reaction. organic reactions*, John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Cristiano, R., Gallardo, H., Bortoluzzi, A. J., Bechtold, I. H., Campos, C. E. M., & Longo, R. L. (2008). *Chem Commun.*, 5134–5136.
- [18] Cristiano, R., Eccher, J., Bechtold, I. H., Tironi, C. N., Vieira, A. A., Molin, F., & Gallardo, H. (2012). *Langmuir.*, *28*, 11590–11598.
- [19] Westphal, E., Prehm, M., Bechtold, I. H., Tschierske, C., & Gallardo, H. (2013). *Journal of Materials Chemistry C*, *1*, 8011–8022.
- [20] Ferreira, M., Westphal, E., Ballottin, M. V., Bechtold, I. H., Bortoluzzi, A. J., Mezalira, D. Z., & Gallardo, H. (2017). *New J Chem.*, *41*, 11766–11777.
- [21] Fery-Forgues, S., & Lavabre, D. (1999). *J Chem Educ.*, *76*, 1260–1264.
- [22] Eaton, D. F. (1988). *Pure Appl Chem.*, *60*, 1107–1114.