



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

Samuel Bastos Paim

**Desenvolvimento de materiais moleculares discóticos baseados em
acilhidrazonas**

Florianópolis
2024

Samuel Bastos Paim

**Desenvolvimento de materiais moleculares discóticos baseados em
acilhidrazonas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Florianópolis

2024

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

Paim, Samuel Bastos

Desenvolvimento de materiais moleculares discóticos baseados em acilhidrazonas / Samuel Bastos Paim ; orientador, Eduard Westphal, 2023.

100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. cristais líquidos. 3. acilhidrazonas. 4. discóticos. 5. fotoisomerização. I. Westphal, Eduard . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Samuel Bastos Paim

Título: Desenvolvimento de materiais moleculares discóticos baseados em acilhidrazonas

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 20 de fevereiro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Vanderlei Gageiro Machado, Dr.(a)
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Marli Ferreira, Dr.(a)
Instituição Silesian University of Technology
Centre for Organic and Nanohybrid Electronics

Prof.(a) Patrícia Akemi Tuzimoto, Dr.(a)
Instituição Instituto 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 Mestre em Química

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Dr. Eduard Westphal
Orientador

Florianópolis, 2024

Dedico este trabalho a todas as pessoas que compõem trabalhos artísticos e científicos de revolução.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Eduard Westphal e Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pelas oportunidades no laboratório e toda orientação oferecida. Também a todos meus companheiros de laboratório, especialmente ao Gustavo por todas as ajudas e conhecimentos. E a minha namorada, Carol, por todas as trocas e momentos juntos. A minha família por todo suporte!

À Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade de Bordeaux, pela infraestrutura e ensino de qualidade, também a Central de análises do departamento de Química e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do CFM.

Ao CNPq, CAPES/PROCAD, FAPESC/PRONEX, INCT-INEO e INCT catálise pelo apoio financeiro que possibilitou este trabalho.

“Ceci n'est pas science.”

La trahison des écrits

RESUMO

Neste projeto, objetivou-se demonstrar o real potencial da aplicação das acilhidrazonas na funcionalização de mesógenos, além de contribuir com o desenvolvimento de novos materiais orgânicos, funcionais e adaptativos, aplicáveis em sistemas complexos. Para tal, foram desenvolvidas quatro moléculas discóticas inéditas funcionalizadas com três grupos acilhidrazonas, em diferentes orientações, bem como com variado número de cadeias periféricas, permitindo-se avaliar o efeito nas propriedades fotocromicas e mesomórficas. A síntese desses materiais consistiu na produção de dois blocos sintéticos diferentes, o centro rígido e os braços flexíveis, que foram conectados na etapa final. Entre os materiais preparados, apenas os derivados com 6 cadeias alcóxi apresentaram propriedade líquido cristalina e capacidade de gelificação. As propriedades mesomórficas foram caracterizadas por MOLP, DSC e DRX, sendo possível verificar uma auto-organização do tipo colunar hexagonal formada. Todos os materiais apresentaram capacidade fotoisomerização, caracterizada por RMN e UV-vis. Além disso, demonstrou-se a capacidade e complexação com Cu^{2+} e a sensibilidade ao íon CN^- .

Palavras-chave: cristais líquidos, acilhidrazonas, fotoisomerização.

ABSTRACT

In this project, the objective was to demonstrate the real potential of applying acylhydrazones in the functionalization of mesogens, as well as to contribute to the development of new organic, functional, and adaptive materials applicable in complex systems. To achieve this, four novel discotic molecules functionalized with three acylhydrazone groups in different orientations were developed, along with varying numbers of peripheral chains, allowing the evaluation of their effects on photocromic and mesomorphic properties. The synthesis of these materials involved the production of two different synthetic blocks, the rigid core, and the flexible arms, which were connected in the final step. Among the prepared materials, only those derivatives with 6 alkoxy chains exhibited liquid crystalline properties and gelation capacity. Mesomorphic properties were characterized by MOLP, DSC, and XRD, revealing a hexagonal columnar self-organization. All materials demonstrated photoisomerization capability, characterized by NMR and UV-vis. Additionally, the ability for complexation with Cu^{2+} and sensitivity to the CN^- ion were demonstrated.

Keywords: liquid crystals, acylhydrazones, photoisomerization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática de diferentes segmentos que podem compor um mesógeno. Fonte: própria..... | 20 |
| Figura 2 - Representação esquemática da anisometria discótica (D_x , $D_y \gg D_z$)..... | 22 |
| Figura 3 - Representação esquemática das mesofases mais comuns para os CLDs..... | 22 |
| Figura 4 - Grupo funcional acilhidrazona. | 23 |
| Figura 5 - Representação esquemática da fotoisomerização reversível do grupo acilhidrazona. | 23 |
| Figura 6 – Tautomerismo ceto-enol e modos de coordenação das AHZN .. | 25 |
| Figura 7 - Representação esquemática da formação de um organogel (adaptado da literatura). | 25 |
| Figura 8 - Ligações de hidrogênio intermoleculares entre moléculas de simetria C_3 funcionalizadas com grupos amida, o que demonstra o favorecimento do empacotamento molecular. | 26 |
| Figura 9 - Estruturas previamente preparadas pelo grupo de pesquisa GPM3. | 28 |
| Figura 10 - Estrutura dos centros idealizados..... | 29 |
| Figura 11 - Estrutura dos braços projetados..... | 29 |
| Figura 12 - Estrutura das moléculas finais..... | 30 |
| Figura 13 - Rota sintética proposta para obtenção dos centros 1,3,5-THZD e 1,3,5-TALD..... | 31 |
| Figura 14 – Esquema sintético e espectros de RMN – ^1H da conversão do 1,3,5-TEST (acima) em 1,3,5-THZD (abaixo)..... | 32 |
| Figura 15 - Esquema sintético, e espectros de RMN – ^1H , da conversão do 1,3,5-TEST (acima), em 1,3,5 TALC e, sequencialmente, em 1,3,5-TALD (abaixo). 33 | |
| Figura 16 - Rota sintética para produção do braço 3,4-ALD..... | 34 |
| Figura 17 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) do braço 3,4-ALD, em CDCl_3 | 35 |
| Figura 18 - Rota sintética para produção do braço 3,4-HZD..... | 36 |
| Figura 19 – Espectro de RMN – ^1H (200 MHz) do braço 3,4-HDZ, em CDCl_3 | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Rotas sintéticas para produção dos braços com três cadeias alcóxi, 3,4,5-HZD e 3,4,5-ALD..... | 37 |
| Figura 21 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) dos braços 3,4,5- HZD (acima) e 3,4,5-ALD (abaixo), ambos em CDCl_3 | 38 |
| Figura 22 - Reação entre centros e braços para formação das moléculas finais F1, F2, F3 e F4 | 39 |
| Figura 23 - Mecanismo simplificado de formação da acilhidrazona catalisada por ácido..... | 39 |
| Figura 24 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) das moléculas finais, F3 (acima) e F4 (abaixo), em CDCl_3 e gotas de DMSO. | 40 |
| Figura 25 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) do composto F1, em CDCl_3 puro (acima) e em CDCl_3 e gotas de DMSO (abaixo)..... | 41 |
| Figura 26 - Espectro de RMN - ^1H (400 MHz) das moléculas finais, F1 (acima) e F2 (abaixo), em $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (140 °C)..... | 43 |
| Figura 27 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) da molécula final F4, em CDCl_3 e gotas de DMSO. | 44 |
| Figura 28 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) da molécula final F1, em CDCl_3 e gotas de CD_3OD | 45 |
| Figura 29 - Curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os materiais finais, com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e atmosfera de N_2 | 46 |
| Figura 30 - Termogramas dos materiais F2 (esquerda) e F4 (direita) no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, com variação de temperatura de 10 °C min^{-1} | 47 |
| Figura 31 – Texturas observadas no MOLP para F1 (esquerda), a 240 °C e aumento de 100x, e F3 (direita), a 220 °C e aumento de 200x. | 48 |
| Figura 32 - Termogramas dos materiais com seis cadeias alcóxis F1 (esquerda) e F3 (direita) no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, com variação de temperatura de 10 °C min^{-1} | 49 |
| Figura 33 – Termograma que apresenta os 3 ciclos de resfriamento do material F1, o que indica leve decomposição..... | 50 |
| Figura 34 – Difrátogramas dos compostos F1 (esquerda) e F3 (direita) a 200 °C , no resfriamento, a partir do estado líquido, que indica uma organização do tipo Col_h para ambos..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 35 - Representação esquemática de uma mesofase Col _h , com as distâncias de Bragg e parâmetro de cela. | 53 |
| Figura 36 - Diâmetro teórico calculado, de forma simplificada pelo <i>software</i> ChemBio3D, para as moléculas F1 e F3, com as cadeias alifáticas em conformação estendida (<i>all-trans</i>). | 53 |
| Figura 37 - Possíveis de estereoisômeros das moléculas finais. | 56 |
| Figura 38 - Gráficos de absorção (esquerda) e emissão (direita), para compostos derivados do centro 1,3,5-THZD, F1 (acima) e F2 (abaixo). As moléculas F1 e F2 foram excitadas em 340 e 330 nm, respectivamente, para obtenção dos espectros de emissão. A lâmpada utilizada para a isomerização foi uma lanterna LED de 365 nm e 10w de potência. Todos os espectros foram realizados com uma concentração de a 10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ , em ClCH ₃ | 56 |
| Figura 39 - Perda de luminescência no espectro visível, com a irradiação de luz UV 365 nm dos compostos F1 (esquerda) e F2 (direita). Em ambos, o isômero E está à esquerda e o Z está à direita. | 57 |
| Figura 40 - Gráficos de absorção (esquerda) e emissão (direita), a 10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ , em ClCH ₃ , dos compostos derivados do centro 1,3,5-TALD, F3 (acima) e F4 (abaixo). As moléculas F3 e F4 foram excitadas em 320 e 310 nm, respectivamente, para obtenção dos espectros de emissão. A lâmpada utilizada para a isomerização foi uma lanterna fluorescente de 310 nm e 10 w de potência. Todos os espectros foram realizados com uma concentração de a 10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ , em ClCH ₃ | 58 |
| Figura 41 - Gráfico de absorção do composto F4, a 10 ⁻⁵ mol. L ⁻¹ , em ClCH ₃ , até 210 s, com dois pontos isobésticos, em 284nm e 344 nm. | 59 |
| Figura 42 – Espectro de RMN - ¹ H (200 MHz) do composto F2 antes (acima) e após (abaixo) irradiação com luz UV de 365 nm, por 5 minutos. | 60 |
| Figura 43 - Espectro de RMN - ¹ H (200 MHz) do composto F4 antes (acima) após (meio) irradiação com luz UV 310 nm, por 2 horas, e após uma semana (abaixo) | 61 |
| Figura 44 - Gel formado pela adição do composto F1 a benzeno (esquerda) e perda de viscosidade do gel após irradiação com luz UV. | 62 |
| Figura 45 - Misturas de nitrato de cobre + clorofórmio (controle), ao centro, e nitrato de cobre + solução dos materiais F1, F2, F3 e F4, aos lados. | 63 |
| Figura 46 - Solução F4+Cu após ser irradiada com luz UV, por 10 min (esquerda) e solução de F1+Cu e F2+Cu após uma semana (direita). | 63 |

Figura 47 - Reação do composto F1 ao KCN.64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais da análise elementar (CHN) de todas as moléculas finais.42

Tabela 2 - ^a Temperatura do pico dos termogramas, determinada por DSC. ^b histerese entre as temperaturas de picos do aquecimento e resfriamento, determinada por DSC ^c Temperatura de início de perda de massa, determinada por TGA. Abreviações: Cr = estado cristalino, Iso = líquido isotrópico, Col_h = mesofase colunar hexagonal.46

Tabela 3 - Dados e parâmetros do DRX, para F1 e F3, a 200 °C.52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| CLs | cristais líquidos |
| CLTs | cristais líquidos termotrópico |
| CLL | cristal líquido liotrópico |
| CLPs | cristais líquidos polícatenares |
| CLCs | cristais líquidos calamíticos |
| CLDs | cristais líquidos discóticos |
| Col | mesofase colunar |
| Colhex | mesofase colunar hexagonal |
| Colr | mesofase colunar retangular |
| DSC | calorimetria diferencial exploratória (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) |
| DRX | difratometria de raios X |
| DMSO | dimetilsulfóxido |
| IUPAC | União internacional de química pura e aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>) |
| LCD | mostrador de cristal líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>) |
| MOLP | microscopia óptica de luz polarizada |
| N | mesofase nemática |
| N _D | mesofase nemática discótica |
| OLEDs | diodos orgânicos emissores de luz (<i>Organic Light-Emitting Diodes</i>) |
| OSCs | células solares orgânicas (<i>Organic Solar Cells</i>) |
| OTFTs | transistores de filmes finos orgânicos (<i>Organic thin film field-effect transistors</i>) |
| ppm | parte por milhão |
| RMN | ressonância magnética nuclear |
| Sm | mesofase esmética |
| SmA | mesofase esmética A |
| SmC | mesofase esmética C |
| TGA | análise termogravimétrica |
| UV-Vis | ultravioleta e visível |
| AHZN | acilhidrazona |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | CRISTAIS LÍQUIDOS | 20 |
| 1.1.1 | CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS | 21 |
| 1.1.1.1 | <i>Cristais líquidos termotrópicos discóticos</i> | 21 |
| 1.2 | ACILHIDRAZONA..... | 23 |
| 1.2.1 | Isomerização | 23 |
| 1.2.2 | Complexação | 24 |
| 1.3 | GÉIS | 25 |
| 2 | OBJETIVOS | 27 |
| 2.1 | OBJETIVOS GERAIS | 27 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECIFICOS..... | 27 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 3.1 | SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 28 |
| 3.1.1 | Centros - síntese e caracterização estrutural | 30 |
| 3.1.2 | Braços – síntese e caracterização estrutural | 33 |
| 3.1.3 | Moléculas finais – síntese, caracterização estrutural e pureza | 38 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MESOMÓRFICA..... | 45 |
| 3.3 | FOTOISOMERIZAÇÃO..... | 55 |
| 3.3.1 | Absorção e Emissão | 56 |
| 3.3.2 | RMN | 60 |
| 3.4 | PROTOTIPAGEM DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES | 61 |
| 3.4.1 | Gelificação | 61 |
| 3.4.2 | Complexação | 62 |
| 4 | CONCLUSÃO | 65 |
| 5 | REFERÊNCIAS | 66 |
| 6 | SEÇÃO EXPERIMENTAL | 71 |
| 6.1 | MATERIAIS E MÉTODOS | 71 |
| 6.1.1 | Materiais | 71 |
| 6.1.2 | Métodos sintéticos | 71 |
| 6.1.2.1 | <i>1,3,5 Benzenotricarboxilato de etila (1,3,5-TEST)</i> | 71 |
| 6.1.2.2 | <i>1,3,5 Benzenotricarboxihidrazida (1,3,5-THZD)</i> | 73 |
| 6.1.2.3 | <i>1,3,5 Benzenotriltrimetanol (1,3,5-TALC)</i> | 74 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 6.1.2.4 | 1,3,5 Benzenotricarboxaldeído (1,3,5-TALD) | 76 |
| 6.1.2.5 | 3,4-Bis(dodeciloxi)benzaldeído (3,4-ALD) | 78 |
| 6.1.2.6 | 3,4-Bis(dodeciloxi)benzohidrazida (3,4-HZD)..... | 80 |
| 6.1.2.7 | 3,4,5-Tris(dodeciloxi)benzaldeído (3,4,5-ALD) | 82 |
| 6.1.2.8 | 3,4,5-Tris(dodeciloxi)benzohidrazida (3,4,5-HZD)..... | 84 |
| 6.1.2.9 | Final 1..... | 86 |
| 6.1.2.10 | Final 2..... | 88 |
| 6.1.2.11 | Final 3..... | 90 |
| 6.1.2.12 | Final 4..... | 92 |
| 6.1.3 | Métodos de caracterização | 94 |
| 6.1.3.1 | Caracterização estrutural e pureza..... | 94 |
| 6.1.3.1.1 | Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) | 94 |
| 6.1.3.1.2 | Análise elementar (CHN) | 94 |
| 6.1.3.2 | Caracterização térmica e mesomórfica | 94 |
| 6.1.3.2.1 | Análise termogravimétrica..... | 94 |
| 6.1.3.2.2 | Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)..... | 95 |
| 6.1.3.2.3 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 95 |
| 6.1.3.2.4 | Difratometria de raios X (DRX) | 95 |
| 6.1.3.3 | Caracterização da fotoisomerização | 95 |
| 6.1.3.3.1 | Absorção e emissão | 95 |
| 6.1.3.3.2 | RMN..... | 96 |
| 6.1.4 | Métodos de desenvolvimento de sistemas supramoleculares | 96 |
| 6.1.4.1 | Gelificação..... | 96 |
| 6.1.4.2 | Complexação | 96 |

1 1 INTRODUÇÃO

2 Dentre os materiais moleculares, os cristais líquidos apresentam-se como
3 um estado da matéria a parte, com inúmeras formas e combinações de propriedades
4 e, por isso, tornaram-se interessantes para ciência de base, bem como em diversas
5 aplicações tecnológicas. Pois, ao funcionalizá-los de forma adequada, é possível
6 utilizá-los na fabricação de painéis LCD (*Liquid Cristal Display*), OLEDs (*Organic*
7 *Light Emitting Diodes*) e OSCs (*Organic Solar Cells*), além de outras aplicações^{1,2}.

8 A funcionalização de cristais líquidos com acilhidrazonas adiciona ainda
9 mais versatilidade, pois, além do comportamento líquido cristalino, o material pode
10 formar organogéis e agir como complexante de metais. Além disso, há a
11 possibilidade de influenciar nesses processos, de forma remota, através do processo
12 de fotoisomerização reversível das acilhidrazonas. Esses géis são interessantes pois
13 a formação de agregados, com variabilidade de tamanho e forma, influencia as
14 propriedades eletrônicas de sistemas π , quando aplicados a dispositivos. Por isso,
15 os organogéis são uma alternativa, ainda em fase de prova de conceito, para
16 explorar diferentes sistemas supramoleculares capazes de realizar diversas
17 funções.³

18 Dentre os primeiros cristais líquidos funcionalizados com acilhidrazonas
19 estão os metalomesógenos, níquel (II) ou cobre (II), sintetizados por McCabe *et al.*⁴
20 em 1993 e Pang *et al.*⁵ em 1998, baseado em níquel (II) . Em 2011, Singh *et al.*⁶
21 deram continuidade ao desenvolvimento de metalomesógenos baseados em níquel
22 e nesse mesmo ano Tschierske *et al.*⁷ publicaram uma série de cristais líquidos
23 polícatenares funcionalizados com acilhidrazonas. Já em 2015, Singh *et al.*⁸
24 apresentaram alguns mesógenos calamíticos dessa vez sem presença de metais e,
25 em 2016, Wu *et al.*⁹ demonstraram mesomorfismo baseado na formação de
26 trímeros e tetâmeros. Em 2018 e 2019, Singh *et al.*^{10,11} desenvolveram novas séries
27 de mesógenos polícatenares e exemplifica as propriedades gelificantes de alguns
28 dos compostos. Em 2021, nosso grupo sintetizou duas novas séries de materiais
29 polícatenares mesomórfico e com propriedades gelificantes^{12,13,14}.

30 Apesar de uma diversidade de estruturas, a grande maioria das
31 anisometrias exploradas são do tipo polícatenares, que ficam no meio do caminho
32 entre os calamíticos, já bastante explorados, e os discóticos. Em vista disso, este
33 trabalho idealizou novas moléculas discóticas, com objetivo de determinar a

1 versatilidade do grupo funcional nesse tipo de anisometria, bem como explorar a
2 relação estrutura X função de mesógenos funcionalizados com acilhidrazonas.

3 Como a variação do número de cadeias influencia as propriedades
4 mesogênicas e gelificantes do composto, tem-se como hipótese que ao aumentar o
5 número de cadeias as temperaturas de transição devem diminuir e a estabilidade do
6 gel será alterada. Já a mudança no sentido do grupo acilhidrazona pode modificar o
7 comportamento mesomórfico, bem como a velocidade de fotoisomerização. Assim,
8 para analisar essas hipóteses, foram desenvolvidas quatro moléculas diferentes,
9 com simetria C₃, com duas ou três cadeias alcóxi e duas orientações diferentes para
10 os grupos acilhidrazonas.

11

1 1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

2

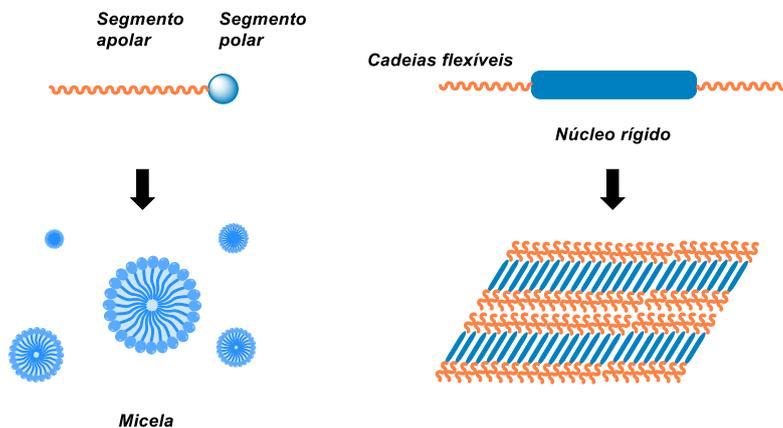
3 Cristais líquidos (CLs) são substâncias que possuem uma fase intermediária,
4 entre o estado líquido e o estado sólido, conhecida como mesofase, a qual mistura
5 fluidez com arranjos bem definidos. As moléculas que compõem esses materiais
6 formadores de mesofase são conhecidas como mesógenos¹⁵.

7 No geral, os mesógenos podem ser considerados anfifílicos, ou seja, são
8 formados por, ao menos, dois segmentos diferentes, considerados incompatíveis
9 (Figura 11). Como um núcleo rígido central e cadeias flexíveis periféricas, grupos
10 polares e apolares, ou uma mistura desses. A formação da mesofase, muitas vezes,
11 envolve a segregação e, portanto, a compartimentalização dessas porções
12 incompatíveis da molécula, com interfaces entre esses compartimentos. Há uma
13 relevante contribuição do efeito entrópico para esse processo. Já a baixa simetria
14 molecular desfavorece entropicamente a cristalização, o que também estabiliza a
15 mesofase.⁷

16

17 **Figura 11** - Representação esquemática de diferentes segmentos que podem
18 compor um mesógeno. **Fonte:** própria.

19



20

21

22 Relacionar estrutura molecular e propriedades da mesofase é complexo,
23 apenas a anisometria molecular não é o suficiente para explicar as inúmeras
24 possibilidades de organização desses sistemas. A forma molecular, a simetria,
25 microsegregação, nanossegregação, automontagem, auto-organização e
26 interações intermoleculares, como as π - π *stacking*, dipolo induzido, dipolo

1 permanente e ligações de hidrogênio são fatores fundamentais para compreender as
2 propriedades desses materiais.^{15,16,17,18}

3 Os CLs podem ser divididos em duas grandes classes: os liotrópicos (CLLs) e
4 termotrópicos (CLTs), os quais se distinguem pela maneira que a mesofase ocorre.
5 Enquanto os CLTs dependem, basicamente, da temperatura (considerando pressão
6 ambiente), os CLLs dependem de temperatura, pH, tipo de solvente, concentração,
7 entre outros parâmetros do sistema. Além disso, existe outra diferença fundamental
8 entre essas duas classes, que é a unidade mesogênica. No caso dos termotrópicos,
9 a unidade é a própria molécula, já nos liotrópicos a unidade é a micela. Neste
10 projeto, têm-se como foco os CLTs.^{5,7}

11

12 **1.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS**

13

14 Dentro da classe dos CLTs existem diferentes anisometrias que favorecem o
15 surgimento de propriedades líquidos cristalinas, as mais comuns são as calamíticas
16 e discóticas, seguidas de polícatenares e curvadas. Além dessas, existem as
17 anisometrias não convencionais, como borboleta, bastão de hóquei, anel, cone,
18 dentre outras^{19,20}. Nesse projeto, serão explorados os CLT discóticos, portanto,
19 essa é a classe que será majoritariamente discutida.

20

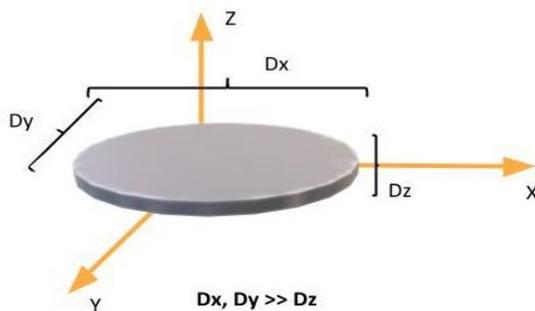
21 1.1.1.1 *Cristais líquidos termotrópicos discóticos*

22

23 Em geral, um mesógeno do tipo discótico apresenta um núcleo rígido central,
24 geralmente aromático, e cerca de cinco a nove cadeias flexíveis periféricas. No caso
25 dos CLDs, a anisometria apresenta dimensões do tipo D_x e $D_y \gg D_z$. Isso produz
26 uma molécula achatada, com a forma de um disco, como apresentado na Figura 22.

27

1 **Figura 22** - Representação esquemática da anisometria discótica ($D_x, D_y \gg D_z$).



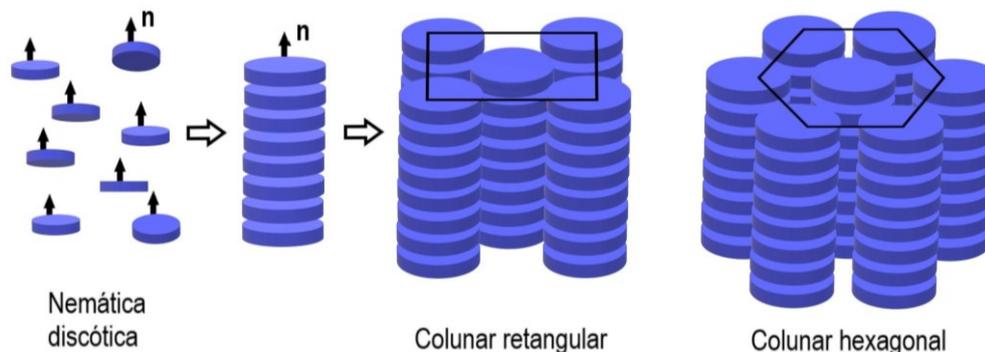
2
3

4 Os CLDs podem apresentar diversos tipos de mesofase, onde a nemática
5 discótica (N_D) é a mais simples, porém não tão comum (Figura 3). Nesse caso, a
6 direção de orientação média do conjunto de moléculas aponta para uma direção
7 preferencial, que pode ser definida por um vetor diretor (\mathbf{n}) unitário.

8 Assim, os centros de massa encontram-se isotropicamente distribuídos no
9 espaço e a rotação livre é em torno do eixo molecular curto (D_z). Em suma, a
10 mesofase N_D possui ordem orientacional de longo alcance e não possui ordem
11 posicional de longo alcance. No entanto, os CLDs podem apresentar outras
12 mesofases. Dentre essas várias possibilidades, as mais comuns são as colunares
13 (Col), onde os mesógenos se empacotam formando colunas de discos, os quais
14 podem apresentar diferentes formas de auto-organização, as quais variam em
15 função do arranjo entre as colunas. Exemplos são as mesofases colunares
16 hexagonais (Col_{hex}) e colunares retangulares (Col_r), conforme ilustrado na Figura 33.

17
18

Figura 33 - Representação esquemática das mesofases mais comuns para os CLDs.



19
20
21
22

O empilhamento em colunas ocorre de forma eficiente, entre outros fatores, em função das interações do tipo π - π *stacking* do núcleo rígido, o que pode produzir uma alta mobilidade de cargas nessa porção da molécula. Além disso, as cadeias

1 flexíveis isolam o núcleo das colunas vizinhas e, assim, possibilitam o transporte de
2 cargas de forma praticamente unidimensional. Isso torna esses materiais bastante
3 interessantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, como
4 OLEDs e células solares orgânicas.²¹

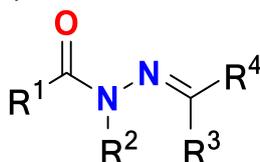
5

6 1.2 ACILHIDRAZONA

7

8

Figura 44 - Grupo funcional acilhidrazona.



9

10

11 As acilhidrazonas (AHZN) (Figura 44) são um grupo funcional
12 constituído por uma amida e uma imina, possuem caráter nucleofílico, boa
13 resistência a oxidação e a hidrólise ácida. Podem ser facilmente preparados pela
14 reação entre hidrazidas com aldeídos ou cetonas e, devido a versatilidade, ao longo
15 do tempo, foram aplicadas em detecção de íons e como quelante de metais.²² No
16 entanto, em CLs, as acilhidrazonas ainda não foram amplamente exploradas, tanto
17 que não é de conhecimento a funcionalização de mesógenos discóticos com esse
18 grupo, apenas em calamíticos e polycatenares.^{12,13,14}

19 Além disso, as acilhidrazonas possuem fortes ligações de hidrogênio
20 intermoleculares e fotoisomerização reversível da ligação C = N. Assim, as
21 acilhidrazonas conseguem desempenhar papéis bastantes diferentes dependendo
22 do sistema em que é inserido e, até mesmo, mais de um papel. Essa polivalência
23 torna esse grupo promissor para aplicação em sistemas supramoleculares e
24 materiais avançados.^{23,24,25,26,27}

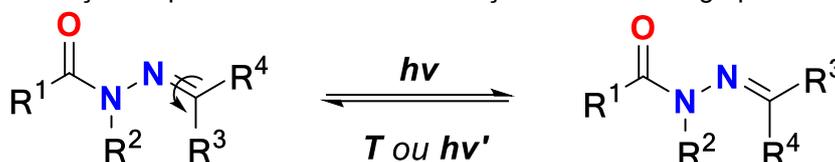
25

26 1.2.1 Isomerização

27

28

Figura 55 - Representação esquemática da fotoisomerização reversível do grupo acilhidrazona.



29

30

1 Apesar dos sistemas fotoisomerizáveis abrirem inúmeras possibilidades, a
2 maioria das aplicações ainda estão em fase de prova de conceito. Isso ocorre por
3 características de boa parte desses sistemas, como a síntese complexa, baixa
4 eficiência na isomerização, relaxamento térmico difícil de controlar e pouca
5 resistência a fadiga.

6 Também é bastante complexo a inclusão dessa função em sistemas
7 supramoleculares complexos, pois é necessário orquestrar, de forma bastante fina,
8 para gerar cascatas de eventos, que permitem o fluxo de informação. Por isso, a
9 síntese simples, boa resistência e a capacidade de fotoisomerização reversível
10 (Figura 55) das AHZN tornam esse um grupo funcional promissor para diversas
11 aplicações.^{24,23,26,27}

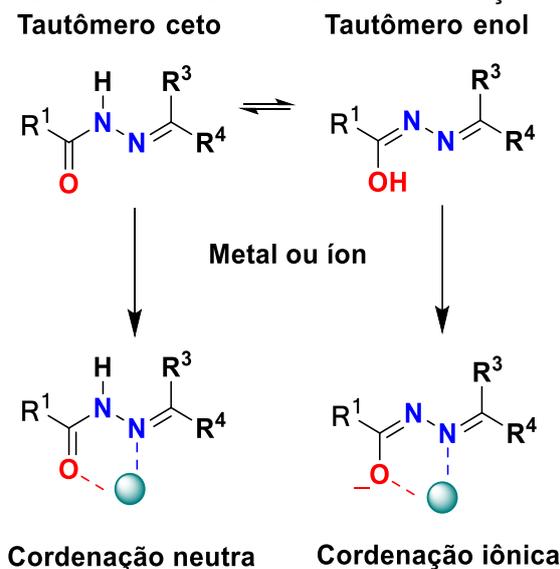
12 A rotação pode ocorrer tanto por uma rotação fora do plano, quanto por um
13 mecanismo de inversão do nitrogênio. O isômero Z é menos estável
14 termodinamicamente, mas pode ser estabilizado por ligações de hidrogênio
15 intramoleculares, por exemplo. Já a reação de retorno pode ocorrer tanto
16 fotoquimicamente, quanto termicamente.^{25,26,27}

18 1.2.2 Complexação

19 As AHZN podem apresentar uma grande diversidade química de espécies
20 em equilíbrio, como confôrmers, isômeros e tautômeros, representados na Figura
21 66 . É, principalmente, mas não exclusivamente, devido esse equilíbrio tautomérico
22 (ceto-enol), que as AHZN podem atuar como ligantes bastante eficientes e possuem
23 uma ampla literatura para embasar a atuação desse grupo funcional desde a
24 complexação com metais ^{28,29,30}, quanto com íons diversos, como o cianeto.³¹ O tipo
25 de complexação pode ser neutra ou aniônica, com complexos com características
26 monoméricas ou diméricas, por exemplo.²⁹

1

Figura 66 – Tautomerismo ceto-enol e modos de coordenação das AHZN



2

3

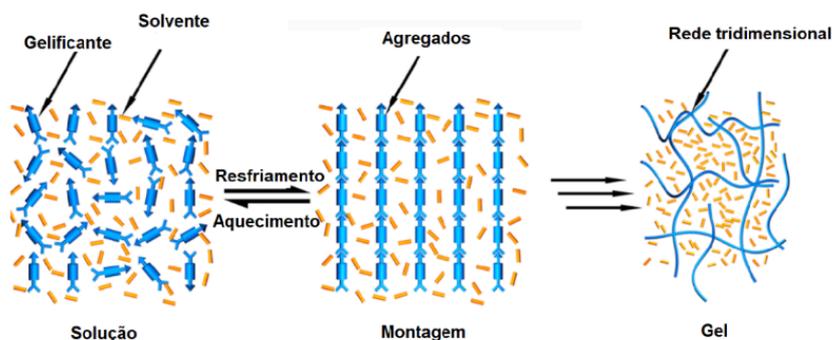
4 1.3 GÉIS

5

6 Materiais com estruturas moleculares adequadas podem formar arquiteturas
 7 supramoleculares capazes de imobilizar grandes quantidades de solvente, o que
 8 resulta em um gel (Figura 77). Os organogéis são uma das várias classes de géis
 9 existentes e, dentro desta classe, encontra-se os “ π -géis”, formados por gelificantes
 10 com mais de uma unidade π aromática, fundidas ou conjugadas. A formação desses
 11 géis é baseada no mecanismo de crescimento anisotrópico, com a inicial formação
 12 de agregados unidimensionais, seguido do entrelaçamento desses agregados para
 formação de uma rede tridimensional.

13

Figura 77 - Representação esquemática da formação de um organogel (adaptado da literatura).⁴



14

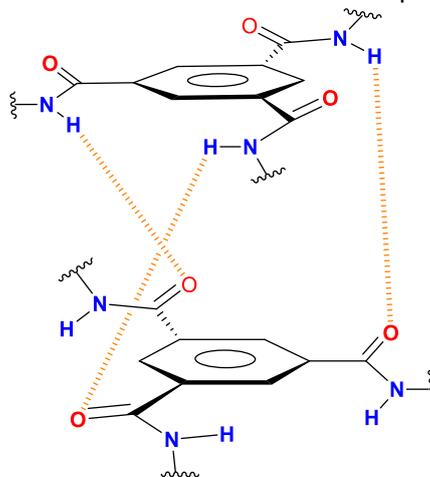
15

16 O solvente é o principal componente dos π -géis, por isso, a natureza do
 solvente é determinante para o processo de gelificação. Comparada a uma solução

1 homogênea comum, onde a interação solvente-gelificante é predominante, quando o
2 gel se forma a interação gelificante-gelificante é majoritária. O equilíbrio dessas
3 interações é determinado, entre outros fatores, pela polaridade, temperatura e
4 grupos funcionais do solvente.^{3,32}

5 A estrutura do gelificante também é fundamental para que ocorra formação do
6 gel. Por exemplo, grupos funcionais que realizam múltiplas ligações de hidrogênio
7 modulam o arranjo espacial das moléculas, devido a direcionalidade, especificidade
8 e rigidez destas ligações. As moléculas com simetria C3 possuem uma tendência de
9 interagir entre si (Figura 88), o que também auxilia no processo de automontagem.³³
10 Além disso, as interações π -stacking dependem da presença, e proximidade, entre
11 os núcleos aromáticos. Já as cadeias carbônicas longas ajudam na segregação
12 entre as diferentes partes da molécula e a manter o equilíbrio entre solubilização e
13 precipitação do gelificante no solvente.³

14 **Figura 88** - Ligações de hidrogênio intermoleculares entre moléculas de simetria C3 funcionalizadas
15 com grupos amida, o que demonstra o favorecimento do empacotamento molecular.



16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

1 **2 OBJETIVOS**

2

3 2.1 OBJETIVOS GERAIS

4

5 O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades
6 líquido cristalinas, gelificantes e fotofísicas de novas moléculas discóides
7 funcionalizadas com três grupos acilhidrazonas, com a finalidade de avaliar efeito de
8 mudanças estruturais e contribuir com o desenvolvimento de novos materiais
9 orgânicos, funcionais e adaptativos, aplicáveis em sistemas complexos.

10

11 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 12 • Planejar, sintetizar e caracterizar novos cristais líquidos discóticos com
13 simetria C3 e funcionalizados com acilhidrazonas.
- 14 • Investigar as propriedades térmicas e mesomórficas através de MOLP, DSC,
15 TGA, DRX;
- 16 • Investigar as propriedades fotofísicas através de UV-vis e emissão;
- 17 • Investigar a capacidade de fotoisomerização através de UV-Vis, RMN e
18 MOLP.
- 19 • Determinar o efeito das alterações moleculares sobre as propriedades
20 mesomórficas e fotoquímicas das moléculas preparadas, planejando novas
21 alterações que permitam uma otimização das propriedades.
- 22 • Estudar a gelificação das moléculas finais com diversos solventes e possíveis
23 aplicação em sistemas supramoleculares.

24

25

26

1 **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

2

3 **3.1 SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

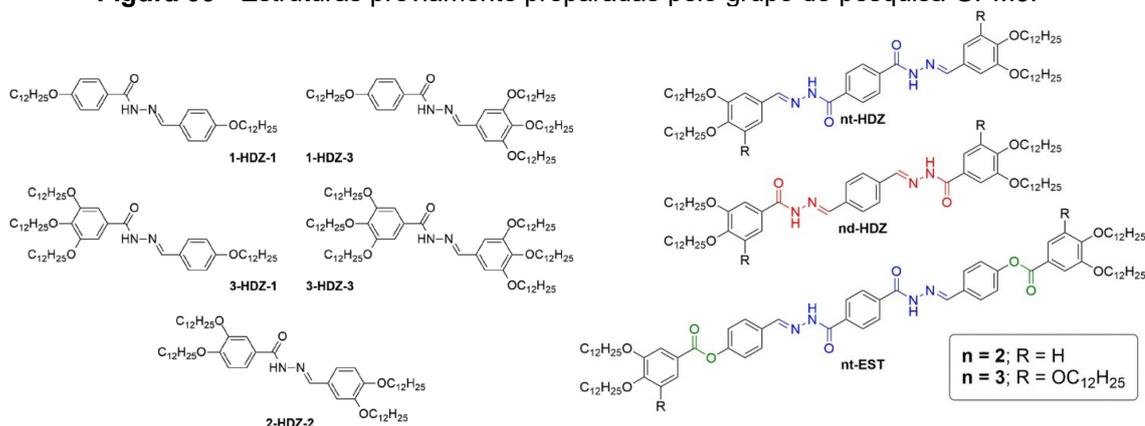
4

5 Durante trabalhos prévios nosso grupo desenvolveu outras estruturas
6 calamíticas e polícatenares funcionalizadas com um ou dois grupos acilhidrazona
7 (Figura 99).^{12,13,14} Baseados nessa experiência e, principalmente, nas dúvidas
8 produzidas por esses estudos anteriores, bem como no fato de que outras
9 anisometrias não terem sido exploradas, concebemos quatro estruturas, com
10 potencial para propriedades mesomórficas. Essas novas estruturas visaram
11 aprofundar a compreensão sobre o processo de fotoisomerização e aumentar a
12 diversidade de estruturas produzidas, a fim de demonstrar o real potencial da
13 aplicação das acilhidrazonas na funcionalização de mesógenos.

14

15

Figura 99 - Estruturas previamente preparadas pelo grupo de pesquisa GPM3.



Com esse propósito, projetou-se moléculas discóticas funcionalizadas com três grupos acilhidrazona, em simetria C₃, para avaliar a mudança nas propriedades mesomórficas, fotofísicas e de fotoisomerização, devido a inversão do grupo acilhidrazona e variação no número de cadeias flexíveis periféricas.

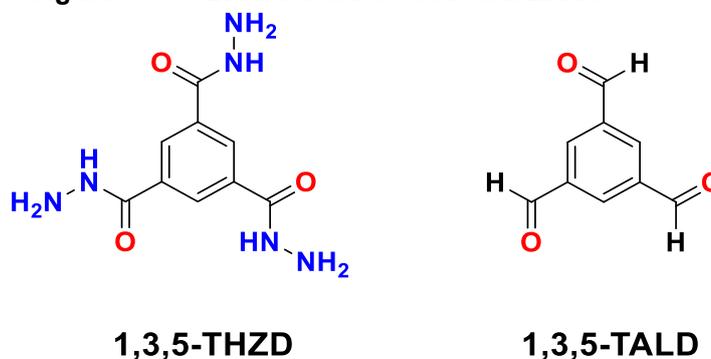
A síntese de cristais líquidos, normalmente, consiste na produção de dois segmentos: o centro, mais rígido, e os braços, mais flexíveis. Essas duas partes são unidas para formação da molécula final. Baseado nisso, a síntese das moléculas alvo deste projeto foi dividida em três etapas.

Neste projeto, a primeira parte envolveu a síntese de dois centros discóticos, com padrão de substituição 1,3,5, o que permitiu a adição das 3 unidades de

1 acilhidrazonas e a simetria planejada. Um desses centros possui três grupos
2 hidrazida (1,3,5-THZD), enquanto o outro, três grupos aldeído (1,3,5-TALD),
3 conforme ilustrado na Figura 1010.

4

Figura 1010 - Estrutura dos centros idealizados.



5

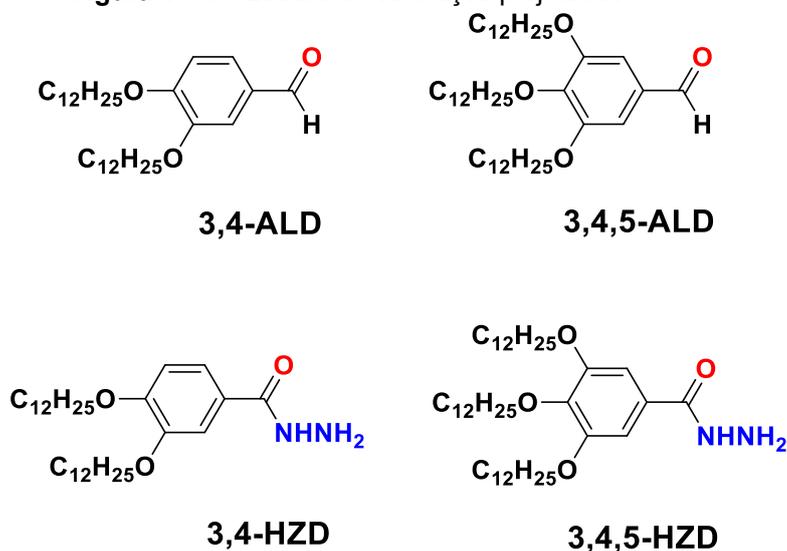
6

7 Já a segunda parte, esteve relacionada com a produção de quatro braços
8 diferentes (Figura 1111), com variações nos grupos funcionais, hidrazida ou aldeído,
9 e no número de cadeias alcóxi, duas ou três.

10

11

Figura 1111 - Estrutura dos braços projetados.



12

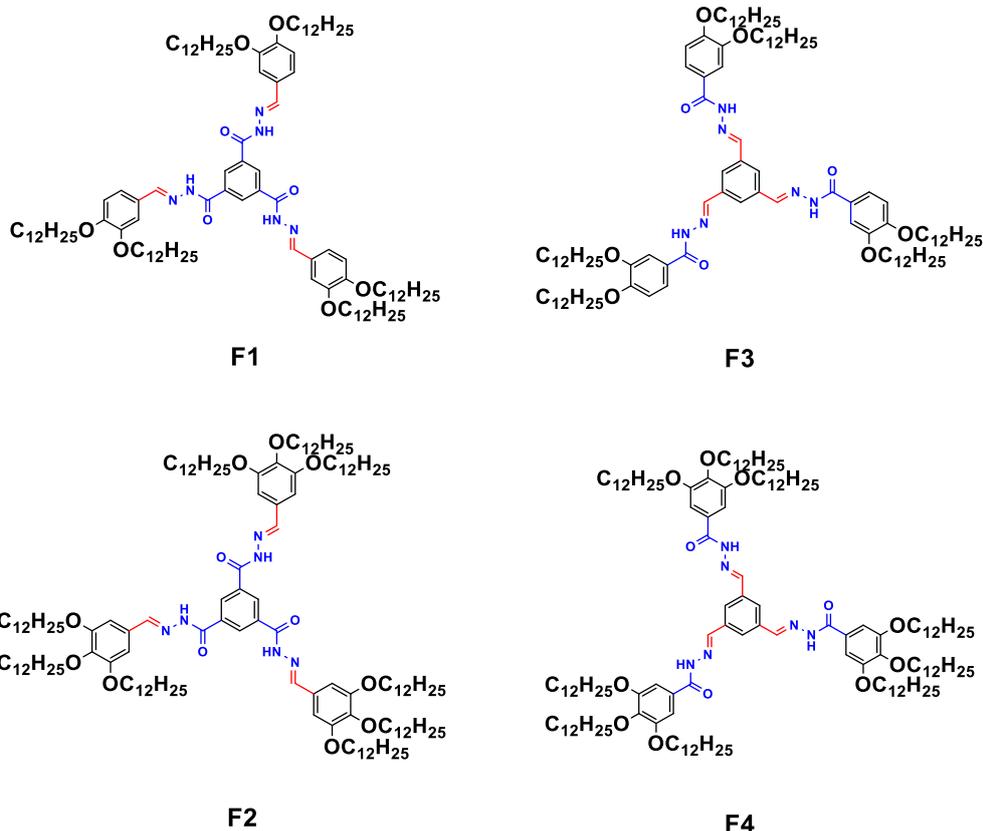
13

14 Na última etapa, o centro funcionalizado com hidrazidas (1,3,5-THZD) foi
15 reagido com os braços funcionalizado com aldeído (3,4-ALD e 3,4,5-ALD), para
16 formar a acilhidrazona. Já o centro funcionalizado com aldeído (1,3,5-TALD) reagiu
17 com os braços funcionalizados com hidrazida (3,4-HZD e 3,4,5-HZD), o que também
18 levou à formação da acilhidrazona, mas com o sentido invertido. Isso totalizou quatro

1 moléculas diferentes, com diferença no número de cadeias alcóxi e no sentido do
2 grupo acilhidrazona (Figura 1212).

3
4
5

Figura 1212 - Estrutura das moléculas finais.



6
7

8 **3.1.1 Centros - síntese e caracterização estrutural**

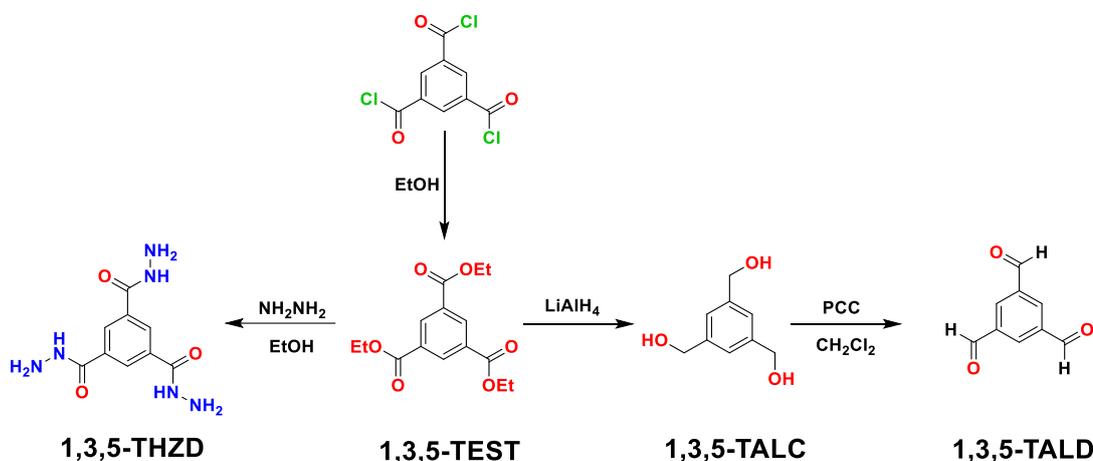
9

10 Para otimizar o desenvolvimento, projetamos as rotas sintéticas dos centros
11 da forma mais convergente possível, conforme ilustrado na Figura 1313. Assim,
12 ambos centros partiram do 1,3,5-benzenotricarbonil triclorado disponível
13 comercialmente, que pôde ser convertido em 1,3,5-benzenotricarboxilato de etila
14 (1,3,5-TEST), um intermediário chave. Quando o 1,3,5-TEST foi tratado com hidrato
15 de hidrazina (NH₂NH₂.H₂O), levou prontamente ao primeiro dos centros idealizados,
16 1,3,5-THZD.

17
18
19

1
2
3

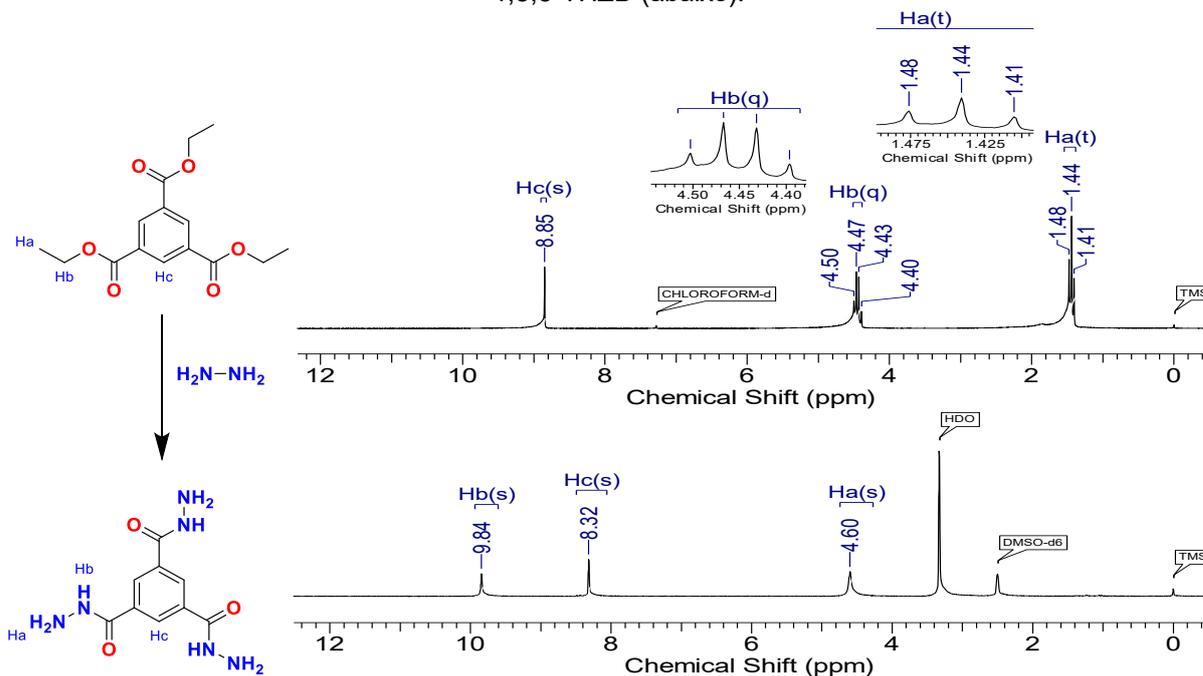
Figura 1313 - Rota sintética proposta para obtenção dos centros 1,3,5-THZD e 1,3,5-TALD.



Com objetivo de evidenciar a obtenção desse produto, pôde-se demonstrar, no espectro de RMN - ^1H (Figura 1414), o desaparecimento do quarteto, em 4,45 ppm, e do tripleto, em 1,44 ppm, referentes aos hidrogênios dos grupos etil, presente no 1,3,5-TEST. Além disso, há o aparecimento de dois simpletos, em 4,60 ppm e 9,84 ppm, respectivos aos hidrogênios da amina terminal e da amida. Essa grande diferença de deslocamento químico ocorre devido à forte ressonância do par de elétrons do nitrogênio, da amida, com o oxigênio da carbonila. Isso faz com que o nitrogênio fique mais deficiente em elétrons, o que desblinda o núcleo do hidrogênio ligado a ele, e, assim, desloca o sinal para campo baixo do espectro. Com o intuito de melhorar a visualização dos sinais, principalmente dos multipletos, todos espectros apresentados neste trabalho possuem diferentes faixas de deslocamento e, por isso, não é possível comparar de forma visual o deslocamento dos sinais em produtos subsequentes.

1
2

Figura 1414 – Esquema sintético e espectros de RMN – ^1H da conversão do 1,3,5-TEST (acima) em 1,3,5-THZD (abaixo).



3

4

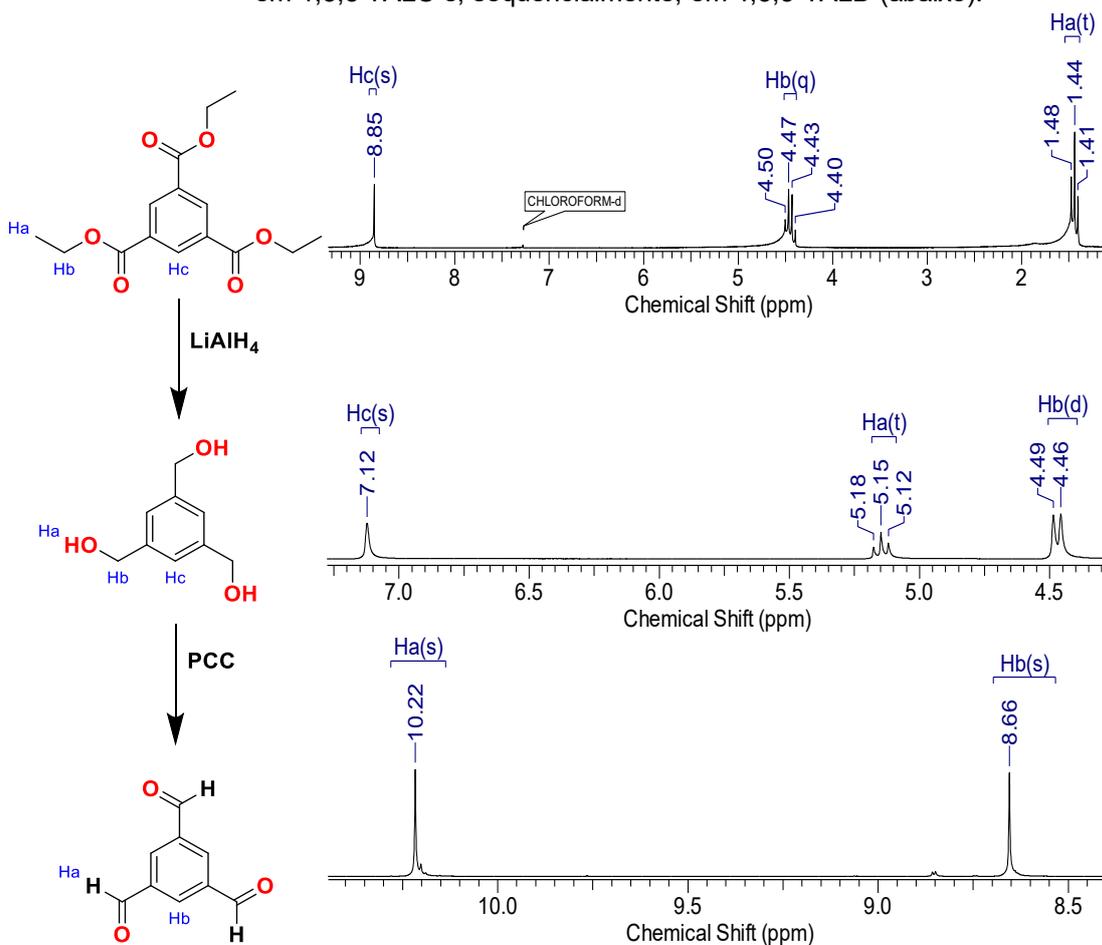
5 Já a síntese do centro 1,3,5-TALD foi realizada através da redução do 1,3,5-
6 TEST com hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4), para a formação do 1,3,5-
7 benzenotriltrimetanol (1,3,5-TALC), seguida da oxidação com clorocromato de
8 piridínio (PCC), um agente oxidante brando. Para realizar a redução de três grupos
9 éster é necessário um agente redutor bastante reativo e, devido a disponibilidade no
10 laboratório, utilizou-se uma solução 1 M de LiAlH_4 em THF. Na etapa de oxidação do
11 1,3,5-TALC com PCC, a reação apresentou boa performance, com 75% de
12 rendimento, porém, com a formação de uma graxa muito difícil de limpar e rica em
13 resíduos de cromo. Essa graxa precisou ser tratada com ácido sulfúrico diluído e
14 solução de bissulfato de sódio, para limpeza e redução do cromo, o que possibilitou
15 o descarte seguro.

16 É possível evidenciar toda essa sequência de transformações na Figura 1515,
17 onde, na etapa de redução, há o desaparecimento do quarteto e do tripleto,
18 referentes ao grupo éster do composto 1,3,5-TEST, com o aparecimento de um
19 duplete, em 4,47 ppm, e de um tripleto, em 5,15 ppm. Esses multipletos são
20 derivados do acoplamento entre a ponte metilênica e a hidroxila do álcool benzílico,
21 do intermediário 1,3,5 TALC. Com a redução, também, ocorreu o deslocamento do
22 hidrogênio aromático para campo mais alto do espectro, de 8,55 ppm para 7,12
23 ppm, visto que, há o desaparecimento do grupo carbonila, um grupo retirador de

1 elétrons forte. Com a posterior oxidação e formação do centro 1,3,5-TALD, apenas
 2 dois simpletos passam a ser visíveis no espectro, um em 8,66 ppm, relativo aos
 3 hidrogênios aromáticos e outro, em 10,22 ppm, característico do grupo funcional
 4 aldeído. Pode-se perceber que, após a oxidação, com volta do grupo carbonila,
 5 houve retorno do hidrogênio aromático para campo mais baixo.

6
 7
 8

Figura 1515 - Esquema sintético, e espectros de RMN – ¹H, da conversão do 1,3,5-TEST (acima), em 1,3,5 TALC e, sequencialmente, em 1,3,5-TALD (abaixo).



9
 10
 11

3.1.2 Braços – síntese e caracterização estrutural

12
 13
 14
 15
 16
 17

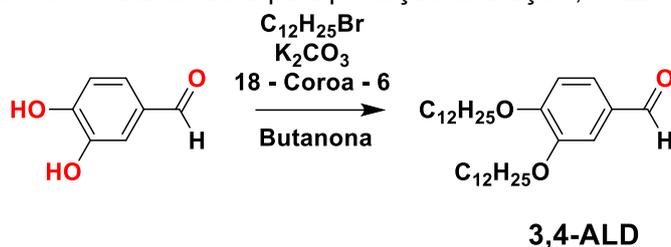
A síntese dos braços também foi elaborada de forma a reduzir o número de intermediários, o que resultou em uma síntese convergente, a fim de aumentar a eficiência do processo. Porém, como o aldeído 3,4-dihidroxibenzaldeído é um reagente comercial disponível, de custo semelhante ao ácido 3,4-dihidroxibenzóico,

1 e devido a possibilidade de convertê-lo ao braço idealizado (3,4-ALD) em apenas
2 uma etapa, optou-se por usá-lo (Figura 1616).

3

4

Figura 1616 - Rota sintética para produção do braço 3,4-ALD.



5

6

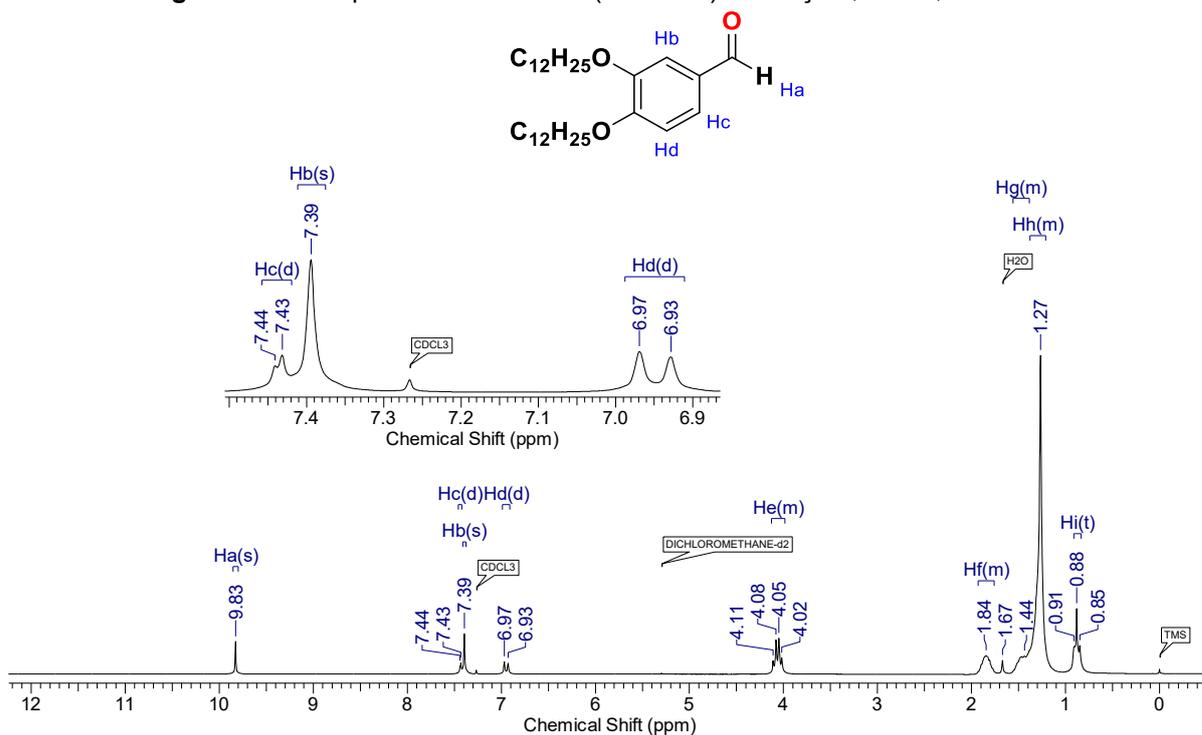
7 Essa etapa consistiu em uma eterificação de Williamson, com 1-
8 bromododecano como agente alquilante. No entanto, a performance da reação não
9 ocorreu como esperado, devido a formação do produto monoalquilado, mesmo com
10 a substituição do catalizador de transferência de fase, TBAB, por éter 18-coroa-6.
11 Por isso, foi necessário purificar o material através de cromatografia em coluna
12 empregando sílica-gel como fase estacionária e mistura de hexano e acetato de etila
13 como eluente. Outra rota sintética para a obtenção desse produto também foi
14 explorada, baseado nos intermediários da 3,4-HZD, com objetivo de desviar da
15 formação do produto monoalquilado.

16 Pode-se ver no espectro de RMN - ^1H do 3,4-ALD (Figura 1717) sinais em
17 campo alto, referentes as cadeias alcóxi, o que indica o sucesso na inserção das
18 cadeias flexíveis. Além disso, na região aromática há sinais com um padrão de
19 desdobramento adequado e que indicam a substituição 1,3,4 do benzeno. Ou seja,
20 um duplete (H_d), em 6,95 ppm, um simpleto (H_b), em 7,39 ppm, e um duplete (H_c),
21 em 7,43 ppm. O duplete H_c aparece com uma constante de acoplamento pequena, o
22 que indica na verdade que ele está presente como um duplo duplete, enquanto o
23 simpleto em 7,39 ppm é um duplete com acoplamento J^4 . Porém, devido um
24 pequeno alargamento dos sinais e sua sobreposição, não fica explícito esse
25 acoplamento de maior distância (J^4), que é típico nesse padrão de substituição do
26 anel aromático. O simpleto, em 9,83 ppm, é um sinal característico de aldeídos, o
27 que demonstra a presença do grupo funcional.

1
2

Figura 1717 - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) do braço 3,4-ALD, em CDCl_3 .

3



4

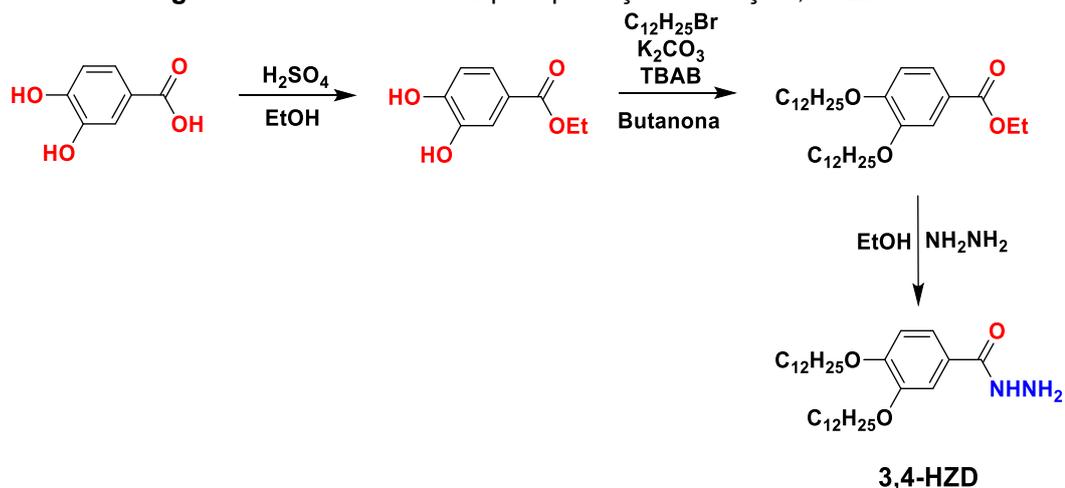
5

6 Em paralelo, foi realizada a síntese do braço 3,4-HZD (Figura 1818). Para
7 isso, iniciou-se com a proteção do grupo ácido carboxílico, do ácido 3,4-
8 dihidroxibenzóico, o que torna possível realizar a reação subsequente, uma
9 eterificação de Williamson, apenas nas posições pretendidas. Nesse caso, a etapa
10 de eterificação não apresentou a formação do produto monoalquilado e a reação
11 teve ótima performance. Por fim, o éster 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila foi
12 tratado com hidrazina aquosa em grande excesso (10 mmol/mol substrato), para
13 evitar a formação de dímeros e, com isso, obter o braço 3,4-HZD.

14

1

Figura 1818 - Rota sintética para produção do braço 3,4-HZD.



2

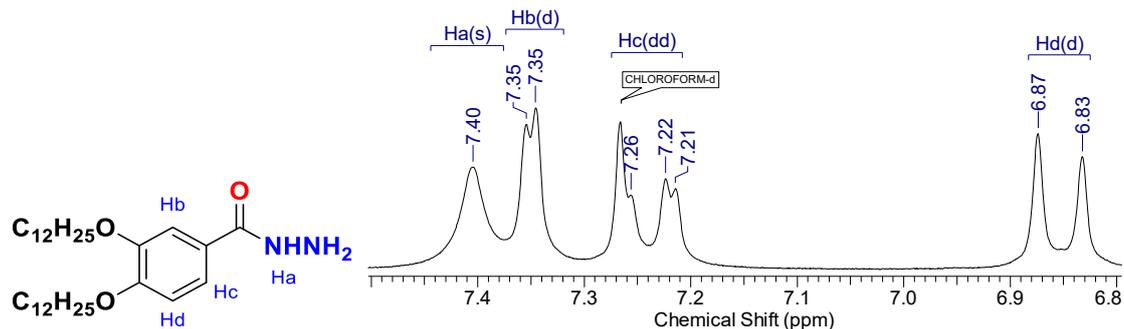
3 Uma observação interessante é que os intermediários que levam à 3,4-HZD,
 4 também, permitem a síntese de 3,4-ALD por uma rota alternativa à apresentada
 5 anteriormente. Essa rota segue a mesma lógica que foi apresentada na síntese do
 6 centro 1,3,5-ALD, ou seja, a redução do grupo éster, com LiAlH_4 , seguido da
 7 oxidação com PCC. Isso foi relevante para o desenvolvimento deste trabalho, devido
 8 a problemáticas envolvendo a purificação do composto final F1, e que serão tratados
 9 adiante.

10 O espectro de RMN da 3,4-HZD (Figura 1919), também possui um padrão de
 11 desdobramento adequado para o padrão de substituição 1,3,4 do benzeno, sendo,
 12 neste caso, possível observar os acoplamentos do tipo J^4 . Assim, em campo baixo
 13 há um duplete (H_d), em 6,85 ppm, e, sobreposto ao clorofórmio, um duplo duplete
 14 (H_c), em 7,24 ppm, que acopla J^3 com H_d e J^4 com H_b . Além disso, há um duplete
 15 (H_b), em 7,35 ppm, devido ao acoplamento J^4 com H_c . Também há um simpleto (H_a),
 16 em 7,4 ppm, que compõem a fração amida do grupo hidrazida. Já os sinais da
 17 fração amina provavelmente, estão sobrepostos com o sinal do H_e , relativo aos
 18 grupos $-\text{CH}_2-$ ligados diretamente ao oxigênio, nas cadeias alcóxi. Isso pode ser
 19 evidenciado por um ombro no multiplete, em 4,0 ppm, e pela integral do ser relativo
 20 a 6H, ao invés de 4H, como seria esperado para duas cadeias (conferir sessão
 21 6.1.2.6).

22

1

Figura 1919 – Espectro de RMN – ¹H (200 MHz) do braço 3,4-HDZ, em CDCl₃.

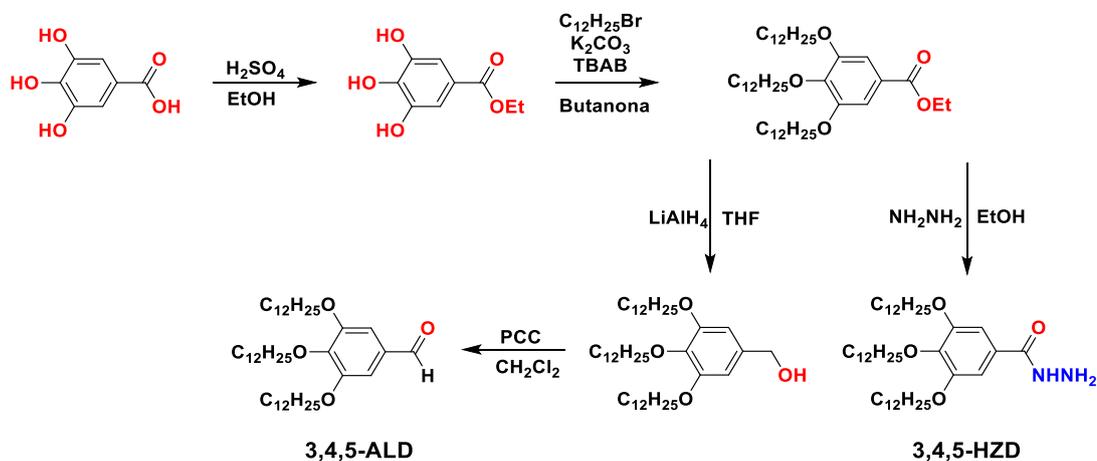


Por fim, a síntese de ambos os braços com 3 cadeias parte do ácido gálico, que também teve o grupo ácido protegido por uma reação de esterificação, antes de seguir com a adição das cadeias alquílicas, através da eterificação de Williamson. Com a obtenção desse intermediário protegido e alquilado, há uma bifurcação na rota sintética (Figura 2020), onde foi possível reduzir e oxidar, para dar origem ao 3,4,5-ALD, ou reagir com hidrazina, em excesso, para formar a 3,4,5-HZD.

10

Figura 2020 - Rotas sintéticas para produção dos braços com três cadeias alcóxi, 3,4,5-HZD e 3,4,5-ALD.

12
13



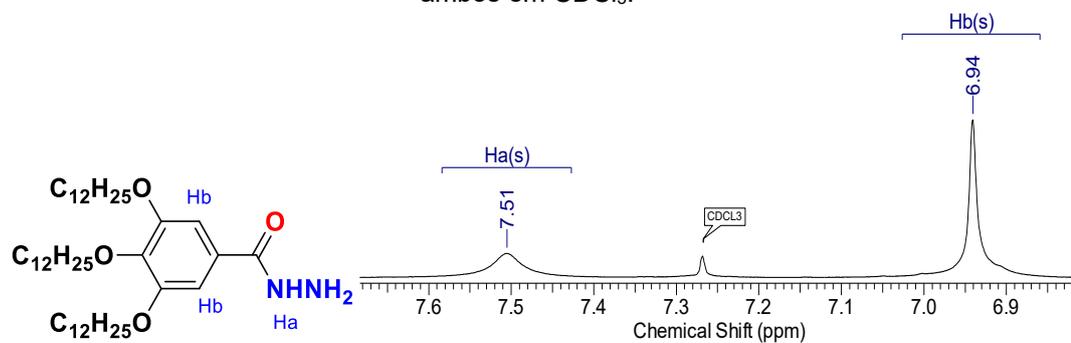
Ao comparar os braços de duas com o de três cadeias alcóxi, percebe-se a diminuição no número de sinais, relacionada ao aumento da simetria da molécula. Como existe uma simetria na disposição das 3 cadeias alcóxi, os dois hidrogênios aromáticos (H_b) são quimicamente idênticos e aparecem como um simpleto em 6,94 ppm na 3,4,5- HZD, e em 7,08 ppm no 3,4,5-ALD. Além disso, pode-se ver o hidrogênio da fração amida da 3,4,5- HZD, em 7,51 ppm, como um simpleto

1 alargado. Já no 3,4,5-ALD pode-se ver o sinal característico do grupo aldeído, em
2 9,82 ppm.

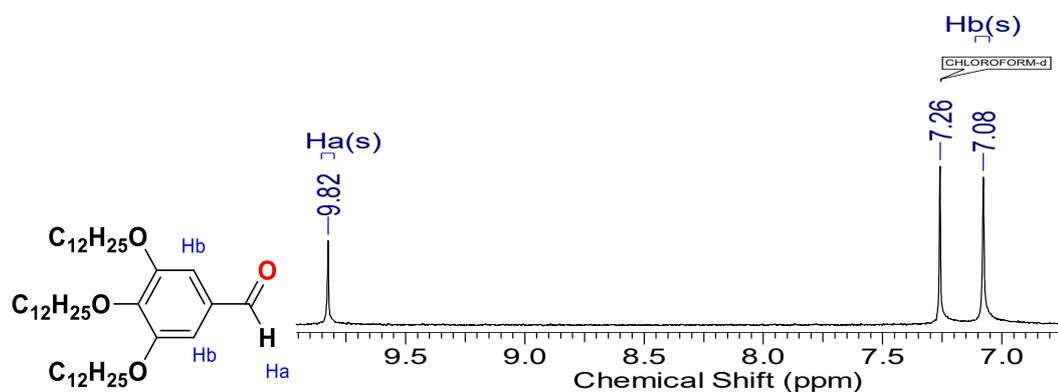
3

4 **Figura 2121** - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) dos braços 3,4,5- HZD (acima) e 3,4,5-ALD (abaixo),
5 ambos em CDCl_3 .

6



7



8

9

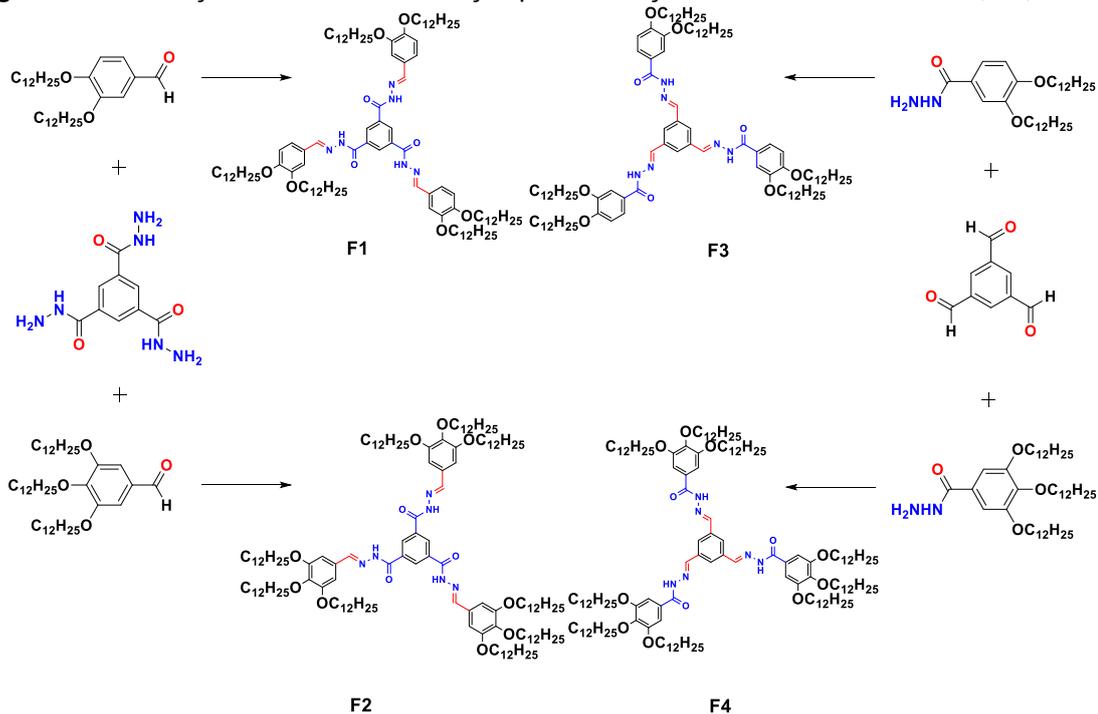
10 3.1.3 Moléculas finais – síntese, caracterização estrutural e pureza

11

12 Com todos os blocos construtores preparados, as moléculas finais (Figura
13 2222) foram obtidas através de uma reação de formação de acilhidrazonas, com
14 etanol como solvente e ácido acético como catalisador, que atua fornecendo
15 prótons, em uma etapa chave do mecanismo (Figura 2323).

16

1 **Figura 2222** - Reação entre centros e braços para formação das moléculas finais F1, F2, F3 e F4



2

3

4

5

6

7

8

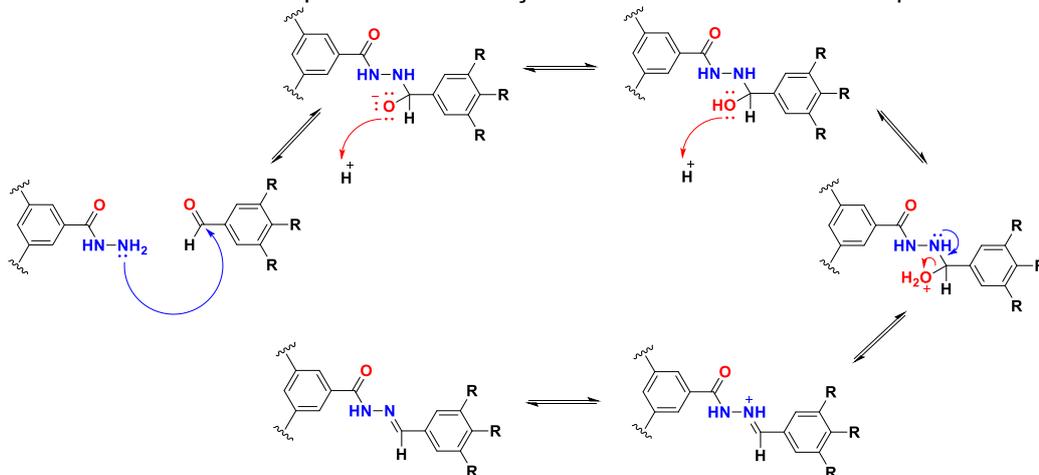
9

10

11

No caso de F3 e F4 a reação não é tão dependente do catalisador e ocorre de forma satisfatória mesmo sem a adição de ácido, pois o nucleófilo, hidrazida, está mais ativado devido a cadeia alcóxi na posição para. No entanto, em F1 e F2 o nucleófilo não possui grupo doadores conjugados e, por isso, essa reação é bem mais dependente da adição de catalisador e praticamente não ocorre sem adição de ácido.

Figura 2323 - Mecanismo simplificado de formação da acilhidrazona catalisada por ácido.



12

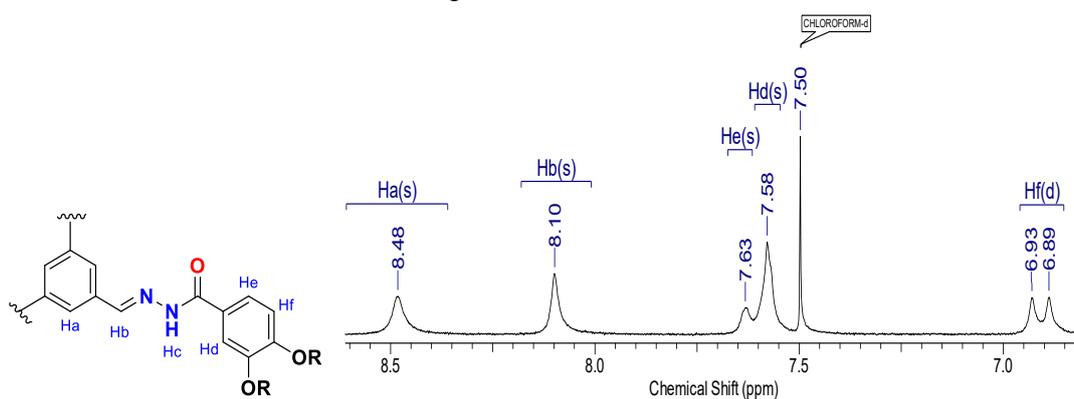
13

1 Todos os compostos finais são bastante solúveis em clorofórmio, o que é
2 prático, quando comparado a trabalhos anteriores do grupo, onde a baixa
3 solubilidade em solventes, polares ou apolares, foi um problema recorrente ^{12,13,14}.
4 No entanto, quando solubilizados em clorofórmio, o espectro de RMN - ¹H de todas
5 as moléculas finais apresentam péssima resolução dos sinais, devido a formação de
6 agregados ^{12,34}. Para isso, adicionou-se gotas de DMSO-d₆, pois a adição de um
7 solvente polar rompe os agregados ³⁴. Apesar disso, como todos os compostos são
8 insolúveis em solventes polares, a quantidade de DMSO-d₆ que pode ser adicionada
9 é limitada, pois resulta na precipitação do produto, caso esse limite seja
10 ultrapassado.

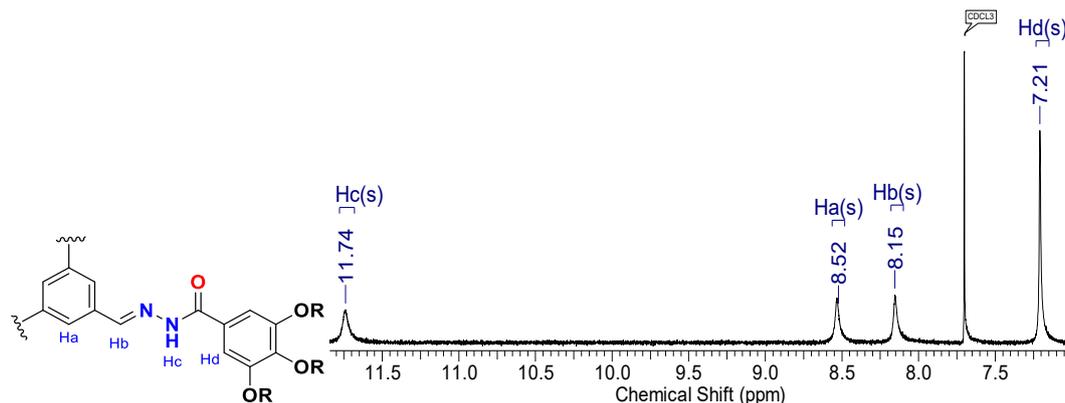
11 No caso dos compostos derivados do centro 1,3,5-TALD, isso não foi um
12 grande problema e os sinais ficaram bem resolvidos após a adição de DMSO-d₆,
13 como pode ser observado na Figura 2424. Na porção aromática desses espectros
14 de RMN - ¹H, é possível ver o padrão de desdobramento relativo ao braço com duas
15 cadeias alcóxi, entre 6,8 ppm e 7,8 ppm. Já no caso da F4, observa-se a
16 simplificação do espectro na região referente ao braço devido ao aumento da simetria
17 do braço com três cadeias, com apenas um simpleto em 7,2ppm. Além disso, para
18 ambos os casos, observasse ainda os sinais referentes ao anel aromático central (≈
19 8,5 ppm) e aos dois hidrogênios dos grupos funcionais acilhidrazona (C-H e N-H).

20

21 **Figura 2424** - Espectro de RMN - ¹H (200 MHz) das moléculas finais, F3 (acima) e F4 (abaixo), em
22 CDCl₃ e gotas de DMSO.



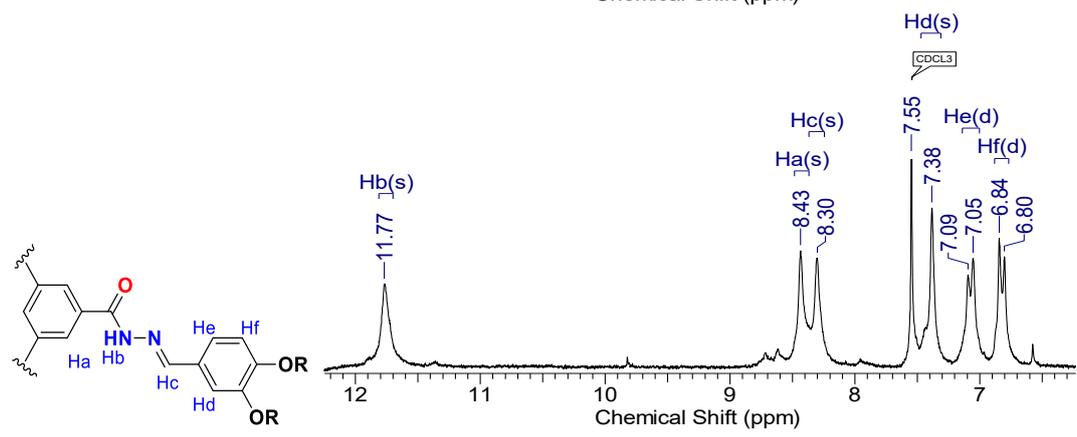
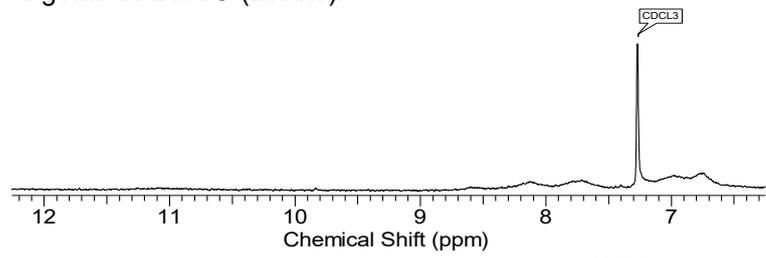
23



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

No entanto, apesar de todas as quatro moléculas finais serem obtidas com a mesma reação e os espectros serem realizados da mesma forma, os materiais derivados do centro 1,3,5-THZD, F1 e F2, proporcionaram moléculas com espectros mais complexos. Nesses espectros o artifício de adicionar DMSO-d₆ não foi o suficiente para resolver completamente e os sinais relativos ao centro e a imina ficaram sobrepostos (Figura 2525).

Figura 2525 - Espectro de RMN - ¹H (200 MHz) do composto F1, em CDCl₃ puro (acima) e em CDCl₃ e gotas de DMSO (abaixo).



11
12
13
14
15
16

Além disso, há a presença de sinais de baixa intensidade muito similares a de impurezas, mas que não desapareciam mesmo com recristalizações sucessivas. Essa era a única forma de purificação para esses materiais, disponível no laboratório. Visto que não é possível realizar cromatografia em sílica gel comum,

1 devido às fortes ligações de hidrogênio dos grupos acilhidrazona, e a alumina
2 básica, mesmo encomendada, não chegou a tempo de ser utilizada.

3 No caso da molécula F1, outra estratégia foi utilizada para tentar obter um
4 material mais puro, pois uma das hipóteses seria a presença de contaminante
5 monoalquilado. A fim de evitar essas possíveis impurezas, seguiu-se um caminho
6 sintético alternativo para síntese do braço 3,4-ALD, baseado nos intermediários da
7 síntese do braço 3,4-HZD, como mencionado anteriormente. No entanto, mesmo
8 com essa rota alternativa, onde não houve sinais de subprodutos monoalquilado, o
9 espectro de RMN - ¹H de F1 continuou mal resolvido e com a presença dos mesmos
10 sinais de baixa intensidade. Os quais, ao que tudo indicava, tratava-se de
11 impurezas.

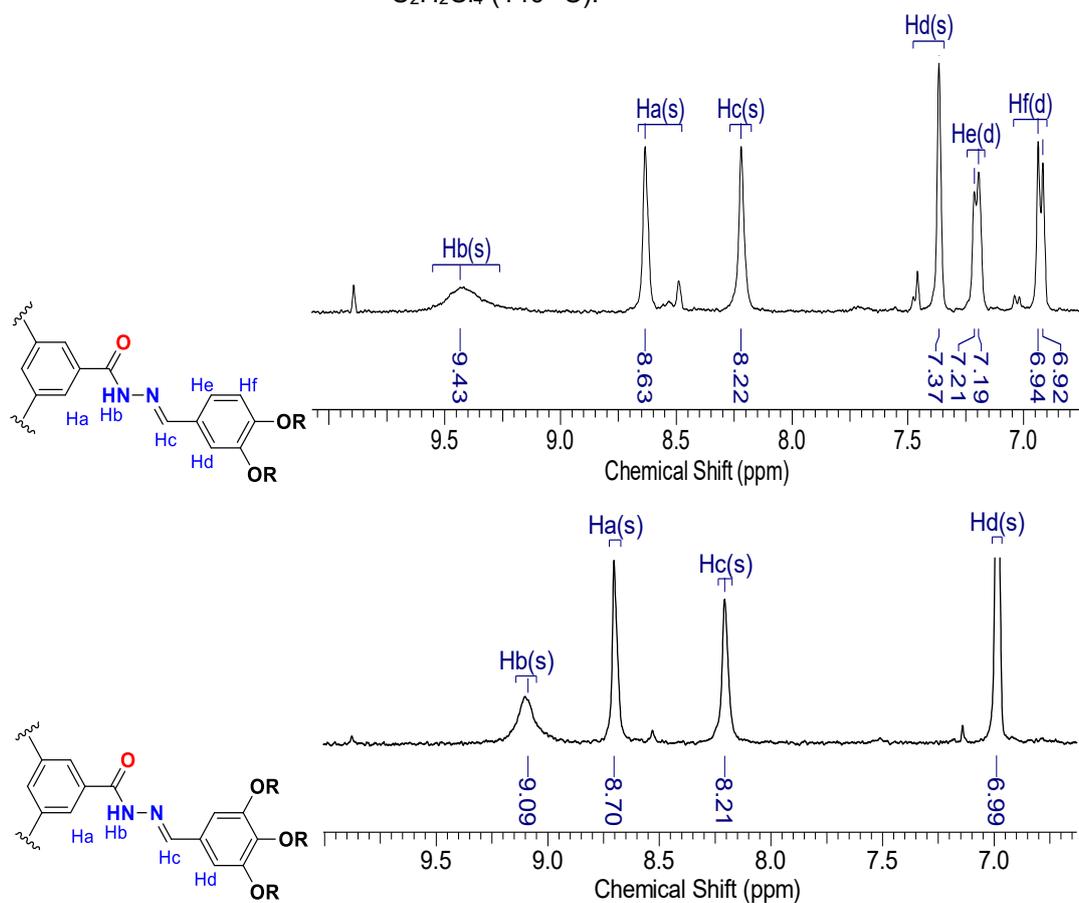
12 Entretanto, com a obtenção de resultados da análise elementar (CHN), com
13 erros dentro do padrão ouro, ou seja, cerca de $\pm 0,4\%$ ^{35,36} (Tabela 11), houve a
14 necessidade de explorar outras possibilidades alternativas para explicar os
15 espectros obtidos. Dentre essas possibilidades estavam isômeros, formas
16 tautoméricas e conformações alternativas. Pois, na fração amida, a ressonância do
17 par de elétrons do nitrogênio com o oxigênio da carbonila, gera um caráter de dupla,
18 na ligação C-N, e, devido a isso, ocasiona a restrição parcial na rotação da ligação.
19 Assim, existe a possibilidade de confôrmeros periplanar, antiperiplanar, s-trans e s-
20 cis.

21 **Tabela 11** - Comparação entre os valores teóricos e experimentais da análise elementar (CHN) de
22 todas as moléculas finais.
23

| | | %C | %H | %N |
|---------------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Acetanilida (padrão) | Teórico | 71,09 | 6,71 | 10,36 |
| | Experimental | 71,19 | 6,73 | 10,30 |
| | Erro | 0,10 | 0,02 | 0,06 |
| F1 | Teórico | 75,51 | 10,44 | 5,18 |
| | Experimental | 75,35 | 10,75 | 5,18 |
| | Erro | 0,06 | 0,29 | 0,06 |
| F2 | Teórico | 76,19 | 11,12 | 3,86 |
| | Experimental | 76,20 | 11,49 | 4,07 |
| | Erro | 0,09 | 0,35 | 0,15 |
| F3 | Teórico | 75,51 | 10,44 | 5,18 |
| | Experimental | 75,55 | 10,90 | 5,14 |
| | Erro | 0,06 | 0,44 | 0,02 |
| F4 | Teórico | 76,19 | 11,12 | 3,86 |
| | Experimental | 76,57 | 11,64 | 3,76 |
| | Erro | 0,28 | 0,50 | 0,04 |

1 Em parceria com a universidade de Bordeaux, realizou-se o espectro de
2 RMN - ^1H a $140\text{ }^\circ\text{C}$, para avaliar uma possível dependência da temperatura no
3 fenômeno que influenciava o espectro. Para isso, foi empregado o solvente
4 tetracloroetano deuterado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$). Esse aumento de temperatura melhorou
5 bastante a resolução dos sinais, mas não eliminou a presença dos sinais de baixa
6 intensidade (Figura 2626).

7
8 **Figura 2626** - Espectro de RMN - ^1H (400 MHz) das moléculas finais, F1 (acima) e F2 (abaixo), em
9 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ($140\text{ }^\circ\text{C}$).



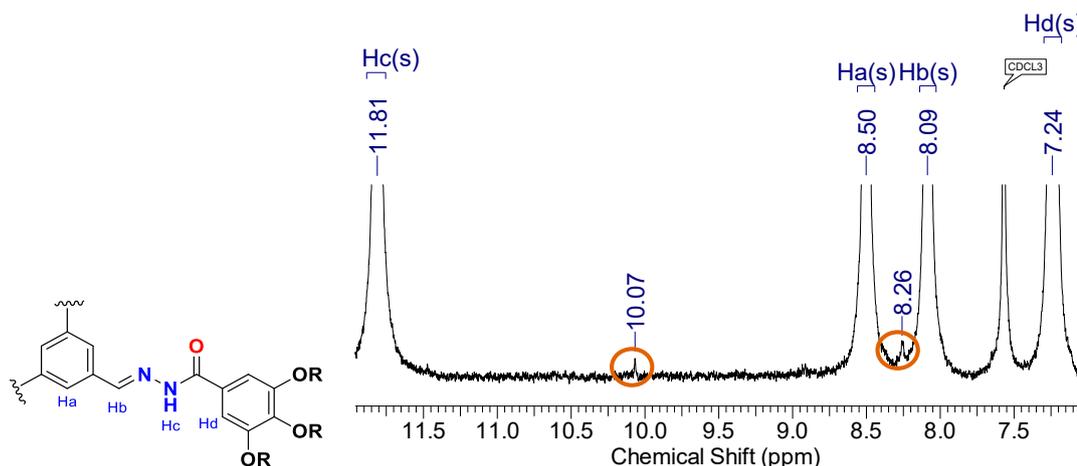
13 No espectro de F1, devido ao padrão de substituição, é possível calcular as
14 constantes de acoplamento (J) dos dupletos H_e e H_f , que são $2,1\text{ Hz}$ e $1,8\text{ Hz}$,
15 respectivamente. Ao comparar esses valores com o J dos dupletos, em baixa
16 intensidade, $2,1\text{ Hz}$ e $1,7\text{ Hz}$, pode-se inferir que a espécie química presente em
17 baixa quantidade possui estrutura química semelhante ao composto F1, devido aos
18 valores iguais, ou, ao menos semelhantes, de J .

19 Já no espectro de F2, por ser composto apenas de simpletos, não é possível
20 calcular as constantes de acoplamento. Mas é possível perceber, em F2, o mesmo

1 padrão de sinais, de baixa intensidade que, também, está presente em F1. Essas
2 evidências apontam para a presença de mais de uma espécie química em solução,
3 com estrutura correlacionada aos compostos projetados.

4 No entanto, caso a espécie química presente em baixa quantidade fosse
5 proveniente de um equilíbrio conformacional, com o aumento da temperatura, os
6 sinais duplicados deveriam coalescer em um único sinal, devido ao aumento a
7 frequência rotacional das ligações, mas isso não ocorre^{29,37,38}. Além disso, um olhar
8 mais atento nos espectros de F3 e F4 permite perceber que um padrão de sinais
9 similar está presente, mas em baixíssima intensidade (Figura 2727). Assim, todos os
10 materiais produziram o mesmo padrão de sinais mesmo com blocos de construção
11 totalmente independentes.

12 **Figura 2727** - Espectro de RMN - ¹H (200 MHz) da molécula final F4, em CDCl₃ e gotas de DMSO.

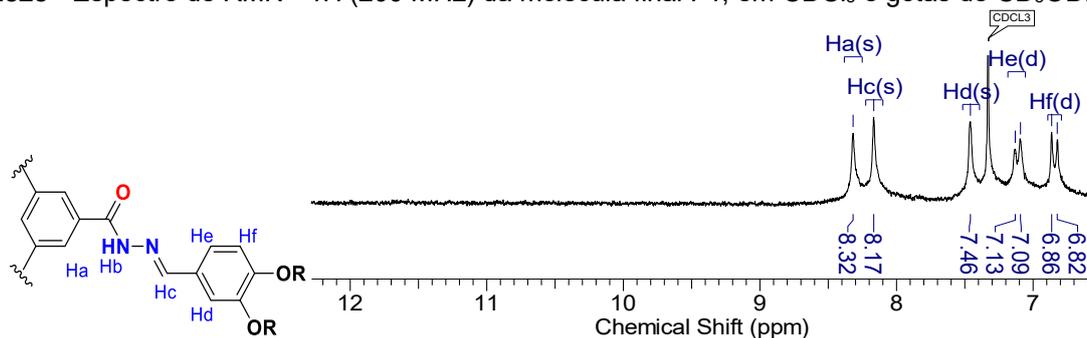


Com os estudos de fotoisomerização, foi possível demonstrar que esses
sinais não são derivados de isômeros E e Z, pois não variam de intensidade quando
expostos a luz UV e alguns são, até mesmo, duplicados. Isso será explorado em
mais detalhes na seção 3.3.2, dedicada ao processo de fotoisomerização desses
compostos.

Com objetivo de resolver melhor o espectro, diversos solventes deuterados
em diferentes proporções foram utilizados, por exemplo, clorofórmio, DMSO, TFA,
metanol e benzeno. Infelizmente, os compostos desenvolvidos neste trabalho são
insolúveis, em solventes polares, como DMSO e metanol, por isso, não toleram
grandes quantidades desses solventes, isso limita a possibilidade de desfazer os
agregados formados.

1 Mas ao adicionar um solvente polar doador de ligação de hidrogênio, como
2 metanol (Figura 2828), há melhora da resolução do espectro e desaparecimento do
3 simpleto da fração amida, devido a troca com o deutério do metanol. Por isso, é
4 razoável relacionar esses sinais de baixa intensidade com a formação de agregados
5 e não a impurezas. Adicionalmente, não são observados indícios de impureza
6 durante as investigações térmicas dos materiais.

7
8 **Figura 2828** - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) da molécula final F1, em CDCl_3 e gotas de CD_3OD .



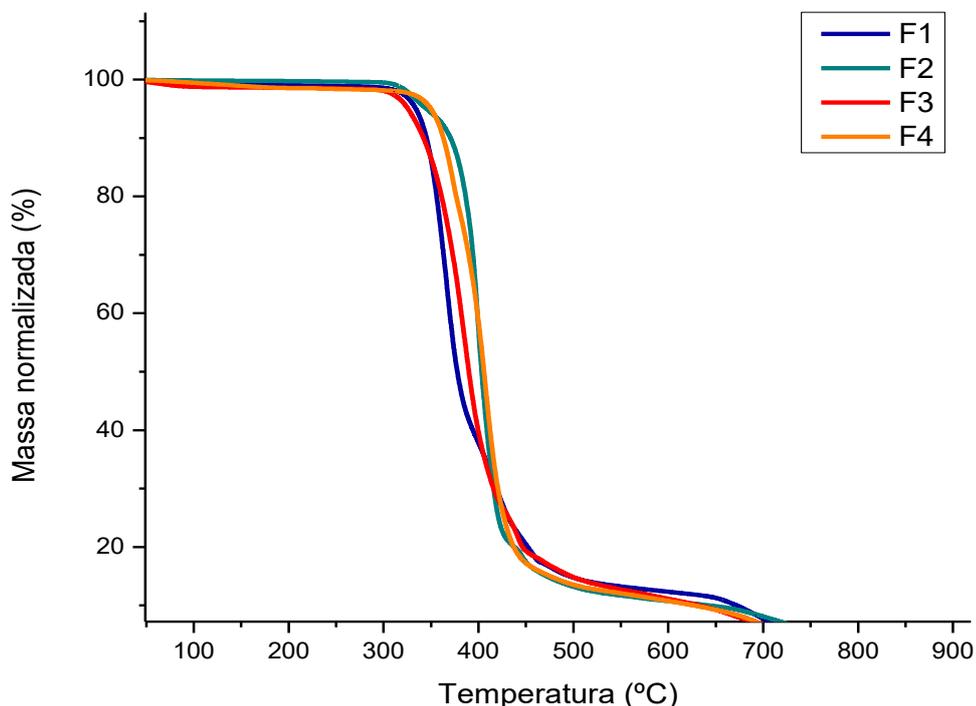
9
10
11 **3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MESOMÓRFICA**

12 Com o fim da etapa de síntese e caracterização estrutural, iniciaram-se as
13 etapas de caracterização das propriedades do material. Para demonstrar o
14 comportamento mesomórfico e identificar as estruturas envolvidas nos processos de
15 transições de fase, quatro técnicas são fundamentais: TGA, DSC, MOLP e Raios x.
16 Cada uma dessas técnicas ajudou a montar um conjunto de evidências robusto
17 sobre as propriedades líquidos cristalinas desses materiais.

18 Apesar de a primeira técnica de investigação das propriedades térmicas ser
19 o MOLP, por sua simplicidade e elevado grau de informação, o primeiro dado a ser
20 discutido aqui será o de TGA, grupos gráficos estão apresentados na Figura 2929.
21 Nestes, fica evidente que as mudanças estruturais propostas durante o
22 planejamento sintético não afetaram a estabilidade térmica de forma considerável.
23 Todos os materiais apresentaram perda de massa acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, o que indica
24 uma boa estabilidade para maioria das aplicações. Esse valor está na mesma
25 faixa, até mesmo um pouco acima, dos valores encontrados para materiais
26 policatenares preparados pelo grupo em projetos anteriores ^{12,13,14}. Além disso, é
27 possível perceber que os derivados com três cadeias alcóxi, F2 e F4, possuem
28 uma temperatura de perda de massa ligeiramente maior.

1
2

Figura 2929 - Curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os materiais finais, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de N₂.



3
4

5 Isso permite afirmar que resultados obtidos no DSC não são provenientes da
6 perda de massa do material, devido a degradação térmica, sendo assim possível
7 relacionar os picos e entalpias no DSC, bem como as texturas no MOLP, ao
8 comportamento do próprio material.

9

10 **Tabela 22** - ^a Temperatura do pico dos termogramas, determinada por DSC. ^b histerese entre as
11 temperaturas de picos do aquecimento e resfriamento, determinada por DSC ^c Temperatura de início
12 de perda de massa, determinada por TGA. Abreviações: Cr = estado cristalino, Iso = líquido
13 isotrópico, Col_h = mesofase colunar hexagonal.

| T / °C [ΔH / kJ.mol ⁻¹] ^a | | | |
|---|---|---|-------------------------|
| Molécula | Aquecimento | Resfriamento | T dec / °C ^c |
| F1 | Cr -10,9 [XX] → Col _h 244,7 [4,5] → Iso | Iso 240,8 [4,5] → Col _h -16,6 [XX] → Cr | 283 |
| F2 | Cr 236,4 [46,8] → Iso | Iso 205,5 [39,3] → Cr | 294 |
| F3 | Cr -7,2 [XX] → Col _h 233,3 [22,1] → Iso | Iso 222,9 [22,2] → Col _h - 12,6 [XX] → Cr | 283 |
| F4 | Cr 235,4 [44,7] → Iso | Iso 205,6 [40,2] → Cr | 302 |

14

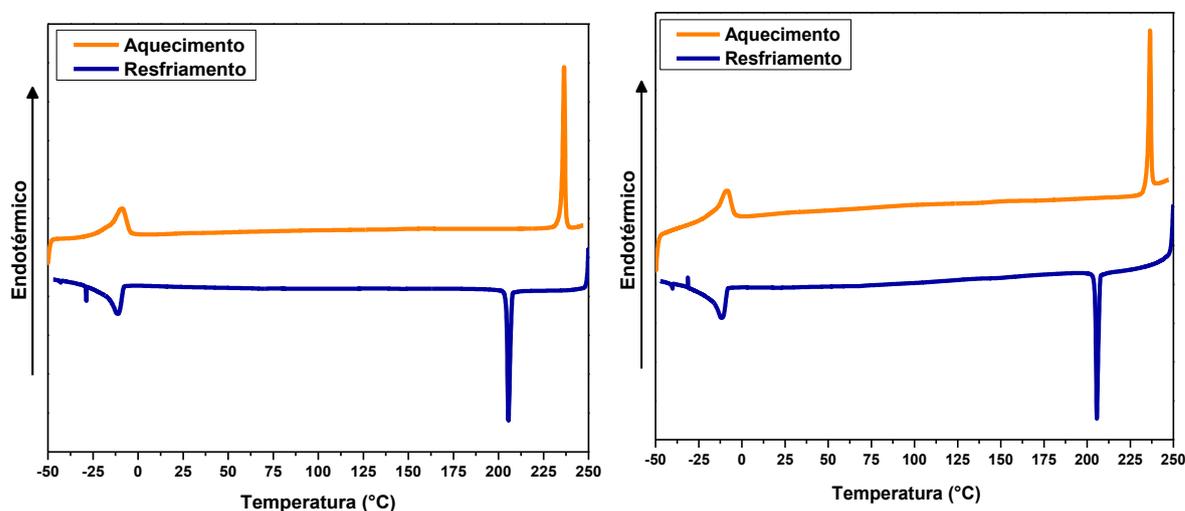
15 Investigações por MOLP e DSC (Figura 3030) demonstraram que os produtos
16 finais contendo braços com três cadeias alcóxi, F2 e F4, comportam-se como sólidos
17 ordinários, ou seja, não apresentaram comportamento líquido cristalino. Através do
18 MOLP, determinou-se a temperatura de fusão dos materiais e observou-se uma
19 aparente ausência de cristalização e de texturas coerentes com mesomorfismo. Já

1 por DSC, tanto a fusão como a cristalização do material foram nitidamente
2 detectadas (Figura 3030 e Tabela 22), observando-se uma grande histerese térmica
3 entre ambas. É sabido que para esse tipo de material, a histerese térmica de
4 transições é normalmente pequena, sendo muitas vezes menor do que 1 °C ³⁹,
5 porém podendo chegar a valores de até 5-10 °C em casos específicos. Já para F2 e
6 F4, essas ficaram na faixa de 30 °C. Pelo termograma, também foram determinadas
7 que as entalpias de transição de fase apresentam valores bastante elevados (≈ 40
8 kJ mol⁻¹), que são muito superiores ao observados para transições envolvendo
9 cristais líquidos (1 – 10 kJ mol⁻¹) ⁴⁰.

10 Portanto, com base nesses fatos, descarta-se mesomorfismo para ambos os
11 produtos. A única anormalidade é que, após a fusão dos materiais, não ocorre
12 cristalização visível na MOLP, permanecendo em um estado completamente amorfo.
13 É importante ressaltar que pelo DSC, detectou-se ainda uma segunda transição de
14 fase, em temperaturas negativas. Não foi possível realizar observações através de
15 MOLP, mas acredita-se tratar de uma transição do tipo cristal-cristal.

16

17 **Figura 3030** - Termogramas dos materiais F2 (esquerda) e F4 (direita) no segundo ciclo de
18 aquecimento/resfriamento, com variação de temperatura de 10 °C min⁻¹.



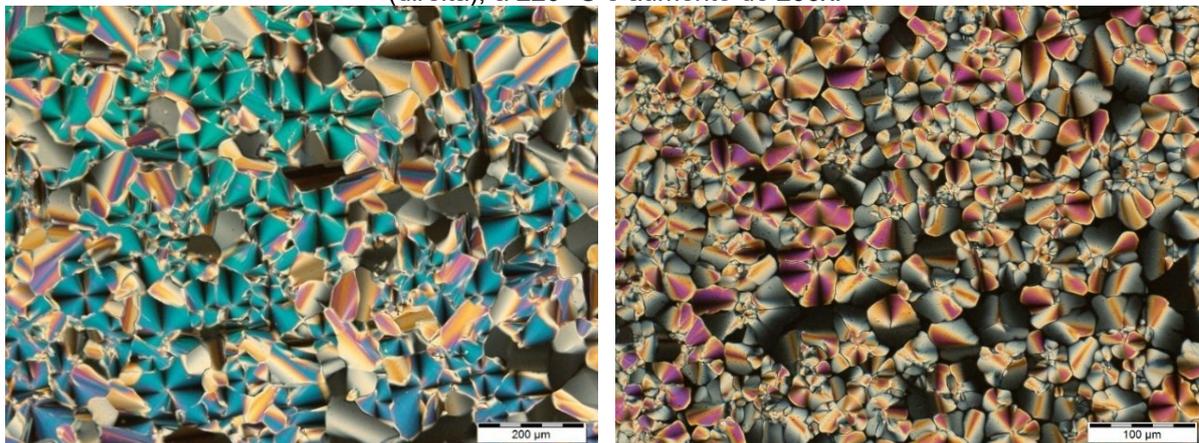
19

20 Já os materiais com duas cadeias alcóxi, F1 e F3, foi observado um
21 comportamento diferente, pois a temperatura ambiente o produto já apresentava
22 textura cerosa e, no MOLP, foi possível notar uma ausência de cristalinidade, porém
23 altíssima viscosidade. No aquecimento dos materiais, não se observou fusão
24 propriamente dita, apenas a transição para o líquido isotrópico. Já no resfriamento
25 do material, a partir do líquido isotrópico, foram observadas texturas bastante
26 bonitas (Figura 3131) do tipo pseudo-focais cônicas, com regiões birrefringentes e

1 de alinhamento homeotrópico. Isso indica a presença de uma mesofase do tipo
2 colunar, especialmente do tipo colunar hexagonal (Col_h), onde as porções
3 birrefringentes são produto de defeitos no alinhamento molecular e as
4 homeotrópicas ocorrem devido ao alinhamento das colunas paralelo à direção de
5 propagação da luz polarizada (normal à superfície). Outra prova de que as texturas
6 formadas se referem à mesofases é que a lamínula de vidro, que recobre a amostra,
7 pode ser deslizada com auxílio de uma haste metálica, o que desmancha
8 completamente a textura. Além disso, ambos materiais mantêm as texturas, e,
9 portanto, as estruturas formadas na mesofase, ao serem resfriadas até a
10 temperatura ambiente, sugerindo a ausência de cristalização.

11

12 **Figura 3131** – Texturas observadas no MOLP para F1 (esquerda), a 240 °C e aumento de 100x, e F3
13 (direita), a 220 °C e aumento de 200x.



14

15

16 As transições de fase foram ratificadas por DSC. De forma geral, observa-se
17 que apesar a mudança no sentido do grupo funcional acilhidrazona afeta
18 ligeiramente as temperaturas de transição, visto que, em F1 e F3, as temperaturas
19 foram de 244,7 e 233,3 °C, respectivamente. Por outro lado, as entalpias envolvidas
20 no resfriamento e no aquecimento são significativas diferentes. Para o F1, a entalpia
21 da transição de fase Iso-Col é de 4,44 kJ.mol⁻¹, um valor coerente com a literatura
22 para transições Iso → Col, que normalmente possui valores entre 1 e 10 kJ.mol⁻¹.⁴¹
23 Já F3, com uma entalpia de 22 kJ.mol⁻¹ para a mesma transição, encontra-se acima
24 da faixa esperada, mas abaixo da faixa de cristalização, que fica entre 30 e 50
25 kJ.mol⁻¹.⁴¹ Apesar de incomum, entalpias de transição acima de 10 kJ.mol⁻¹ ocorrem
26 principalmente no caso de mesofases mais organizadas, ou que apresentem forças
27 de interações intermoleculares mais fortes, por exemplo, ligações de hidrogênio.

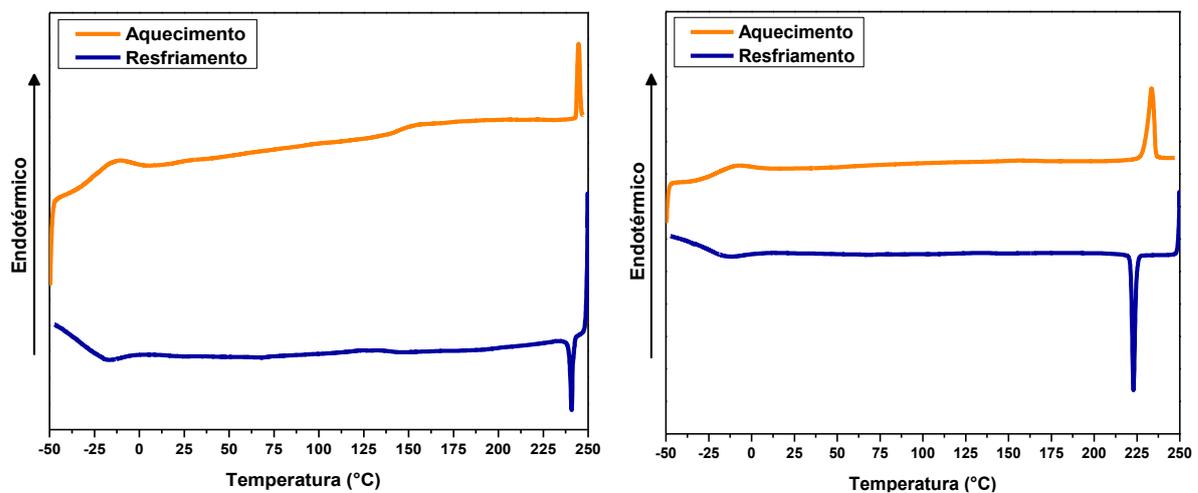
1 Isso pode ser o motivo da magnitude das entalpias reportadas neste trabalho, para o
2 F3, bem como para outras acilhidrazonas já reportadas na literatura ^{12,7}.

3 Através dos dados obtidos pelo DSC, observa-se também uma variação na
4 histerese térmica dos picos de transição Col-Iso, sendo de 3,9 e 10,4 °C, para F1 e
5 F3, respectivamente (Figura 3232). O valor relativamente maior observado para o
6 composto F3 não é incomum, especialmente para mesofases colunares mais
7 viscosas ou com maiores interações, como também já reportado anteriormente para
8 algumas acilhidrazonas ou moléculas discóticas ^{7,12, 42}. Já para processos de
9 cristalização, valores maiores de histerese são esperados, como os encontrados em
10 F2 e F4.

11 Apesar desses dados incomuns para o F3, suas propriedades mesomórficas
12 são demonstradas por MOLP e, conforme relatado abaixo, também por DRX.

13

14 **Figura 3232** - Termogramas dos materiais com seis cadeias alcóxis F1 (esquerda) e F3 (direita) no
15 segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, com variação de temperatura de 10 °C min⁻¹.



16

17

18 Ainda no DSC dos compostos F1 e F3, é possível observar transições
19 alargadas, por volta de -15 °C, isso pode indicar a temperatura de fusão (Cr-Col) e
20 cristalização (Col-Cr) dos compostos. Entretanto, como essas medidas não podem
21 ser feitas no MOLP, devido às limitações do equipamento, não se pode verificar
22 esse dado de forma cruzada e independente. Apesar disso, a ausência de outros
23 picos de transição de fase no DSC, demonstra que os materiais permanecem na
24 mesofase na temperatura ambiente, o que é algo de grande relevância e interesse.

25

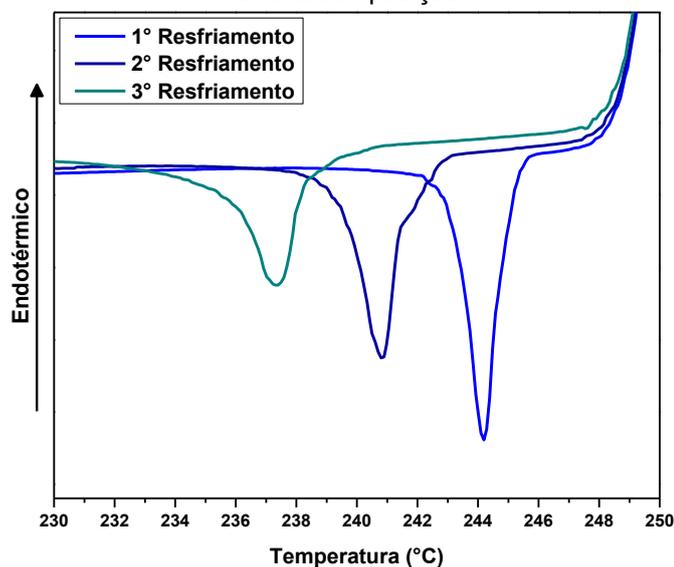
26 Em suma, ao relacionar MOLP e DSC, é possível afirmar que F1 e F3 são CL
a temperatura ambiente. Entretanto, os materiais perderam a fluidez, característica

1 da mesofase, possivelmente, devido a um grande aumento da viscosidade, que
2 ocorre com a diminuição da temperatura. Visto que a viscosidade elevada é uma
3 característica típica de CLD. Todas as informações mencionadas acima foram
4 sumarizadas na Tabela 22.

5 Além disso, investigações mais prolongadas, no MOLP, especialmente a altas
6 temperaturas, demonstraram alteração no comportamento térmico do material F1, o
7 que indicou uma leve decomposição, apesar do TGA não indicar perda de massa.
8 Para avaliar esse fenômeno de forma independente, um estudo foi realizado por
9 DSC, com ciclos sequenciais de resfriamento e aquecimento (Figura 3333). Neste
10 estudo, observa-se que, a cada ciclo de aquecimento/resfriamento do material, a
11 temperatura da transição Iso-Col se desloca levemente para menores valores.
12 Também houve alargamento do pico de transição, o que sugere uma lenta
13 decomposição do material a altas temperaturas. Isso não ocorre com F3, o qual
14 apresentou boa reprodutibilidade nos picos do termograma, quando submetido a
15 múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento.

16

17 **Figura 3333** – Termograma que apresenta os 3 ciclos de resfriamento do material F1, o que indica
18 leve decomposição.



19

20

21 A fim de elucidar de forma mais precisa as mesofases de F1 e F3, realizou-se
22 um experimento de DRX. Com isso, baseado na lei de difração de Bragg (Equação
23 1), é possível obter um padrão de difração que, ao ser adequadamente processado,
24 revela o tipo de organização molecular na mesofase.

25

Equação 1 – Lei de difração de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

$n = \text{número inteiro}$

$\lambda = \text{comprimento de onda dos raios X}$

d

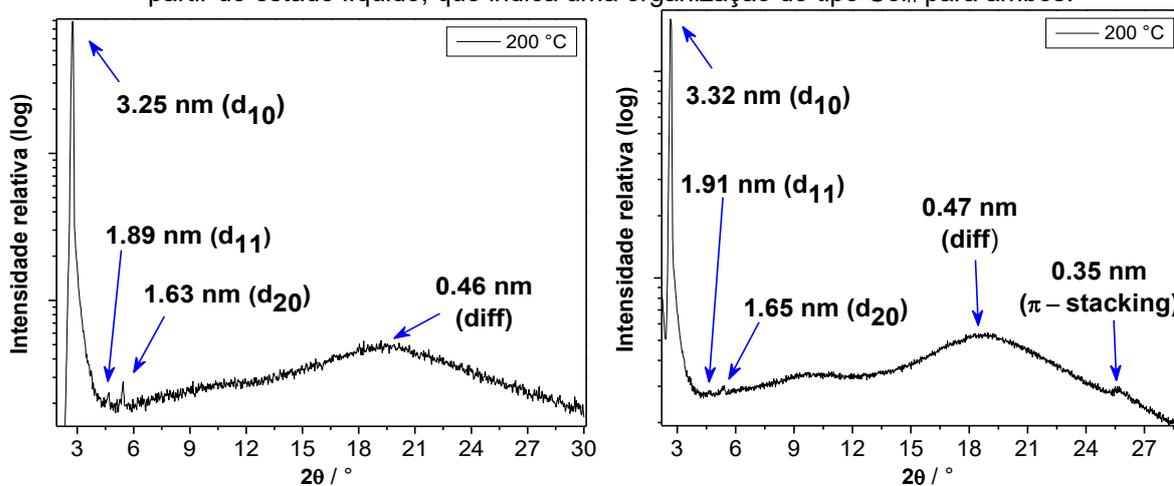
$d = \text{distância entre planos}$

$= \text{distância entre planos}$

$\theta = \text{ângulo entre feixe incidente e os planos}$

Os gráficos da Figura 3434 apresentam os difratogramas de F1 e F3 obtidos na temperatura de 200 °C, ou seja, na mesofase de ambos os compostos. Nesse caso, observou-se que ambos apresentaram padrões de difração parecidos e picos, em baixo ângulo, que apresentam uma relação de 1, $1/\sqrt{3}$ e $1/2$ em relação ao pico de maior intensidade e menor ângulo. Isso permitiu indexar os picos como d_{10} , d_{11} e d_{20} e as mesofases como colunar hexagonal (Figura 3434 e Tabela 33) ⁴³. Além disso, em F3, é possível ver dois picos largos, em ângulos mais altos, d_{diff} e π -stacking, relacionados a ordem de curto alcance. Estes correspondem a distância média entre as cadeias periféricas e a distância média intracolunar, respectivamente. Já em F1 é possível ver apenas o pico d_{diff} . A ausência de picos agudos em ângulos mais altos, é indício que o material não se encontra no estado cristalino.

Figura 3434 – Difratogramas dos compostos F1 (esquerda) e F3 (direita) a 200 °C, no resfriamento, a partir do estado líquido, que indica uma organização do tipo Col_h para ambos.



Equação 2 – Relação utilizada para obter o parâmetro de cela (α) para mesofases Col_h.

$$\alpha = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{10} + d_{11}\sqrt{3} + 2d_{20} + d_{21}\sqrt{7} + 3d_{30} + \dots)$$

1
2
3
4
5
6

α = parâmetro de cela

n = número de picos do difratogramad =

d =

Tabela 33 - Dados e parâmetros do DRX, para F1 e F3, a 200 °C.

| Índices de Miller (hk) | d_{obs} / nm | | d_{calc} / nm | | $ d_{obs} - d_{calc} $ / nm | | | F1 | F3 |
|------------------------|----------------|------|-----------------|------|-----------------------------|------|------------|------|------|
| | F1 | F3 | F1 | F3 | F1 | F3 | | | |
| - | F1 | F3 | F1 | F3 | F1 | F3 | α | 3,77 | 3,82 |
| 10 | 3,25 | 3,32 | 3,26 | 3,31 | 0,01 | 0,01 | d_{diff} | 0,46 | 0,47 |
| 11 | 1,89 | 1,91 | 1,88 | 1,91 | 0,01 | 0,00 | π | - | 0,35 |
| 20 | 1,63 | 1,65 | 1,63 | 1,65 | 0,00 | 0,00 | Z | 2,08 | 1,65 |

7

8 Através dos valores dos picos em baixo ângulo, e com a relação geométrica
9 entre os picos em uma mesofase Col_h, foi possível calcular o valores médio dos
10 picos para obter o parâmetro de cela (α), através da Equação 3. Esse parâmetro α
11 está relacionado a periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal e também
12 corresponde ao diâmetro de um disco, ou a distância intercolunar (Figura 35).

13 Posteriormente, com o parâmetro de cela e a relação descrita na Equação 2,
14 foram determinados os valores teóricos esperados para cada pico do difratograma
15 (d_{calc}), com base nisso, pode-se comparar os valores calculados e os obtidos
16 experimentalmente. Essa comparação permitiu determinar se os picos e as
17 indexações foram coerentes, ou seja, se possuíam um erro pequeno. Conforme
18 apresentado na Tabela 22, esses erros foram baixos (≤ 0.01 nm), o que indicou um
19 bom padrão de difração e, também, uma indexação adequada, o que reforçou a
20 atribuição de uma mesofase do tipo Col_h.

21

22 **Equação 3** – Relação entre os índices de Miller (hk), o valor da distância relacionada ao pico
23 de difração (d_{hk}) e o parâmetro de cela (α).

$$24 \frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{\alpha^2}$$

25 d =

26 α = parâmetro de cela

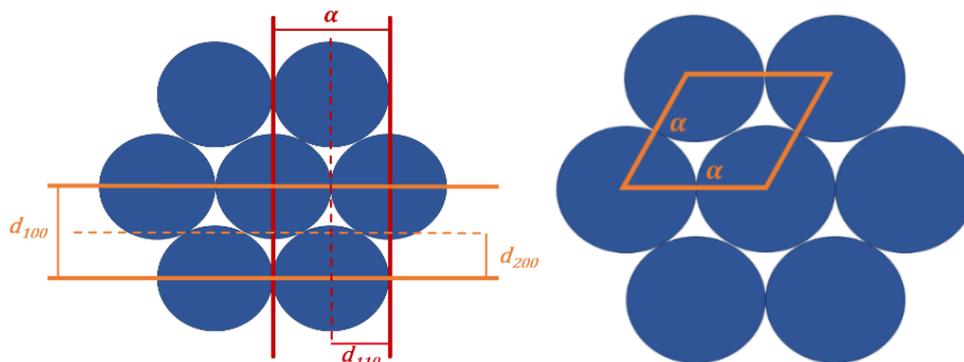
27 k =

28 h = distância entre mesógenos

29

30

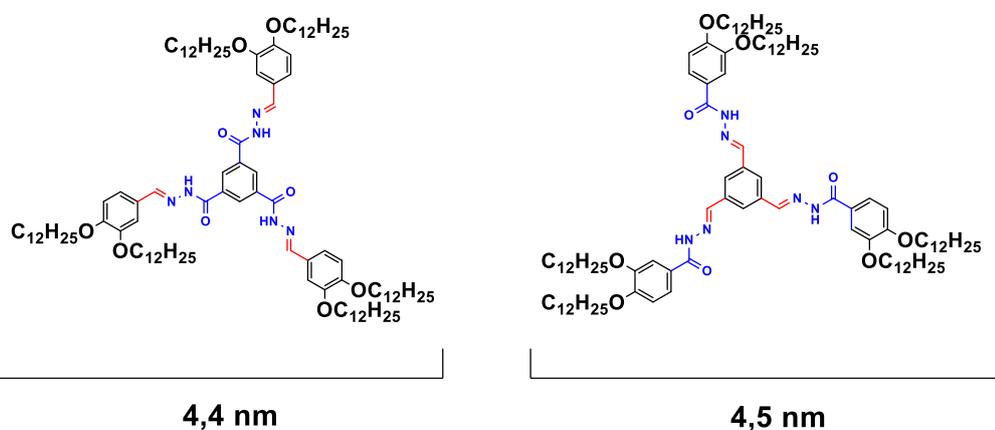
1 **Figura 3535** - Representação esquemática de uma mesofase Col_h, com as distâncias de Bragg e
 2 parâmetro de cela.
 3



10 O parâmetro de cela e , por consequência, o diâmetro do disco determinado a
 11 partir dos difratogramas para F1 e F3 foi de 3,77 nm e 3,82 nm, respectivamente. A
 12 fim de comparação, o diâmetro estimado para cada uma das moléculas obtido
 13 através do software ChemBio3D, com as cadeias nas conformações mais
 14 estendidas, foi de 4,4 e 4,5 nm (Figura 3636). Quando se comparou esses valores
 15 de diâmetros experimentais aos diâmetros teóricos, calculados pelo software,
 16 observou-se que o valor experimental é menor, com uma razão de 0,85
 17 (experimental/teórico). Essa variação de tamanhos é comum em cristais líquidos e
 18 foi interpretado, principalmente, como resultado da interdigitação das cadeias
 19 periféricas, mas também pode ter contribuições do fato das cadeias não estarem em
 20 sua conformação mais estendida e de distorções da estrutura ^{42,44}.

21

22 **Figura 3636** - Diâmetro teórico calculado, de forma simplificada pelo software ChemBio3D, para as
 23 moléculas F1 e F3, com as cadeias alifáticas em conformação estendida (*all-trans*).
 24



28 Ao obter o diâmetro do disco e estipular que a altura (h) é igual ao valor do
 29 pico relacionado ao empacotamento molecular, foi calculado o volume do disco. No

1 caso da F3, como o sinal do π -stacking aparece no difratograma, foi empregado
2 esse valor como h , pois se refere à periodicidade do empacotamento dos discos. Já
3 para F1 foi necessário aproximar a altura do disco para 0,46 nm (d_{diff}). Em seguida,
4 ao comparar com o volume de uma única molécula e presumir que em sistemas
5 fluidos espaços vazios são evitados, determinou-se o número de moléculas que
6 fazem parte de um disco (Z). Essa comparação foi realizada de forma direta através
7 da Equação 4, ao assumir que a densidade do material (ρ) é 1,00 g. mL⁻¹. Com
8 essas considerações, os valores de Z encontrados foram de 2,08 e 1,65,
9 respectivamente. Ou seja, cada disco na mesofase é constituído, de maneira geral,
10 por duas moléculas.

11

12 **Equação 4** – Relação utilizada para obter o número de moléculas por disco, em mesofases

13

Colh.

$$14 \quad Z = \frac{V_{disco}}{V_{molécula}} = \frac{\sqrt{3} \alpha^2 h \rho}{2M}$$

15

16 N_a = número de Avogrado

17 M = massa molar

18 ρ = densidade do material

19 α = parâmetro de cela

20 h = distância entre mesógenos

21

22 Neste ponto, é necessário enfatizar que os cristais líquidos são sistemas
23 fluidos e dinâmicos, dessa forma, os mesógenos, na maioria dos casos, não estão
24 firmemente conectados para formar discos discretos. Esses são mantidos unidos por
25 forças coesivas, o que resulta na nanossegregação de diferentes partes das
26 moléculas, com o núcleo rígido aromático no centro, cercado por várias cadeias
27 alifáticas não polares, dispostas de maneira aleatória e parcialmente interdigitadas.
28 Portanto, as moléculas não mantêm posições estáticas e definidas dentro da coluna,
29 o que ajuda a compreender o número fracionário de Z . Além disso, esses cálculos
30 são valores aproximados, mas proporcionam uma boa estimativa sobre as
31 características do material e como ocorre o empacotamento para formar colunas e,
32 conseqüentemente, mesofases.

33 É possível que os espaços vazios entre os braços do mesógeno promova, de
34 alguma forma, esse empacotamento especial que necessita de 2 moléculas. Isso

1 encontra respaldo em pesquisas anteriores do grupo de pesquisa, nas quais se
2 observou que, para um mesmo centro molecular, estruturas mais compactas
3 necessitavam de apenas 1 molécula para constituir um disco. Por outro lado,
4 estruturas expandidas, com braços que saem radialmente do centro, assim como as
5 estruturas sintetizadas neste trabalho, agregavam-se para formação de um disco e
6 gerar mesomorfismo colunar ⁴².

7 Para os compostos F1 e F3, as medidas de DRX também foram realizadas
8 a temperatura ambiente. Nesse caso, não houve alteração significativa no
9 difratograma ou aparecimento de picos adicionais, principalmente, em ângulos
10 maiores, o que indicaria a cristalização do material. Isso está de acordo com o
11 observado por MOLP e DSC, sugerindo que o material é cristal líquido a temperatura
12 ambiente de forma estável.

13 3.3 OUTRO ASPECTO INTERESSANTE, É QUE APENAS AS MOLÉCULAS
14 COM 6 CADEIAS NO TOTAL APRESENTARAM MESOMORFISMO. É POSSÍVEL
15 QUE AS 9 CADEIAS ALIFÁTICAS DOS DERIVADOS F2 E F4, ALIADO AO FATO
16 QUE 2 MOLÉCULAS PRECISARIAM SE UNIR PARA CONSTITUIR UM DISCO,
17 RESULTARIA EM UM EMPACOTAMENTO MOLECULAR NÃO EFETIVO PARA O
18 MESOMORFISMO. FOTOISOMERIZAÇÃO

19 A fim de avaliar a propriedade de fotoisomerização dos materiais
20 desenvolvidos, realizou-se estudos de RMN - ¹H, espectroscopia de absorção no
21 UV-vis e emissão. Para isso, foi necessário irradiá-los com luz UV (310nm ou
22 365nm) e avaliar a variação da intensidade, ou deslocamento, das bandas, ou
23 sinais, dos espectros gerados. Além disso, é importante considerar que os materiais
24 em estudo possuem três acilhidrazonas, praticamente, independentes, como
25 demonstrado na Figura 3737. Isso é válido tanto para o processo de
26 fotoisomerização, o que dificulta a conversão completa para o isômero Z, quanto
27 para as propriedades fotofísicas, pois o padrão de substituição 1,3,5 coloca os
28 braços em posição meta, isso impede a conjugação entre os braços, no estado
29 fundamental.⁴⁵

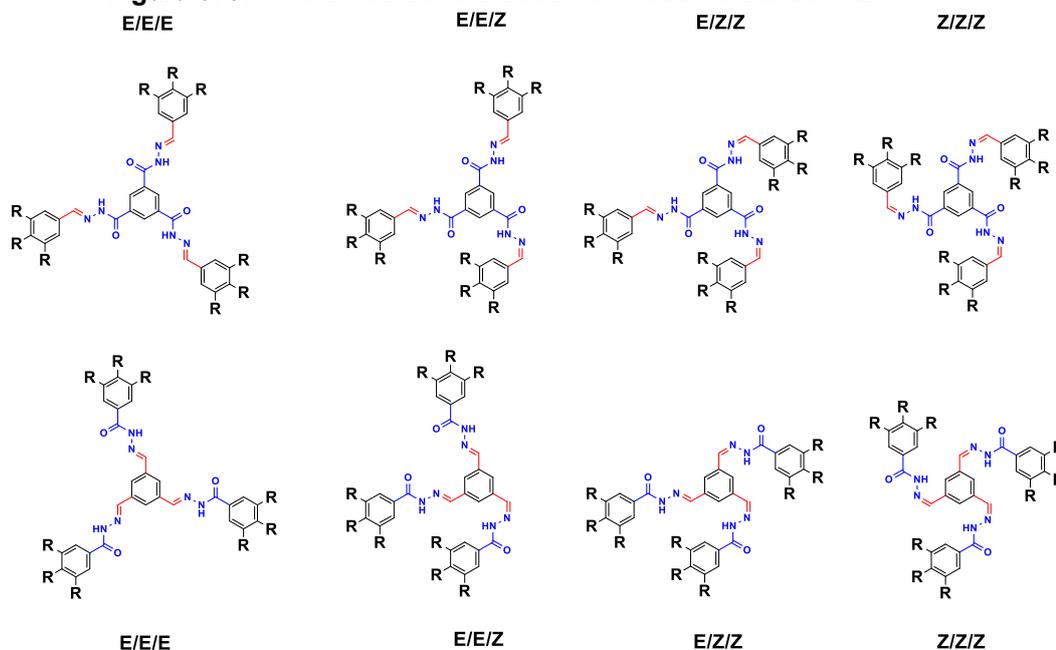
30 Como não foi possível determinar por medidas de UV-vis qual
31 estereoisômero era predominante em cada momento, as isomerizações discutidas a
32 seguir serão descritas na forma de duas espécies. A primeira dessas é a forma E,
33 relacionada ao produto *EEE*, enquanto a outra é a forma Z, que pode ser
34 relacionada a qualquer uma das formas isomerizadas, onde a *ZZZ* é a mais

1 provável. Além do mais, em nenhum dos compostos foi possível realizar a
2 fotoisomerização reversa, com a irradiação de luz UV, como ocorreu em trabalhos
3 prévios realizados pelo grupo.¹⁴

4

5

Figura 3737 - Possíveis de estereoisômeros das moléculas finais.



R = H, OC₁₂H₂₅

6

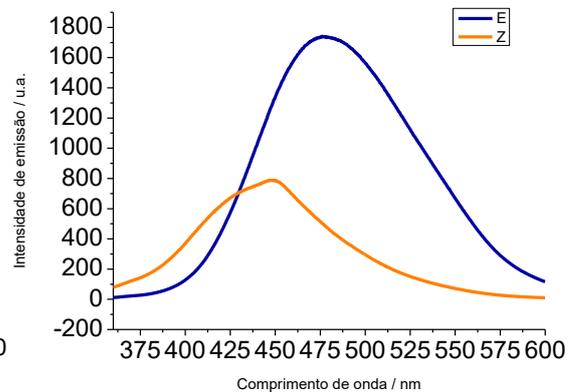
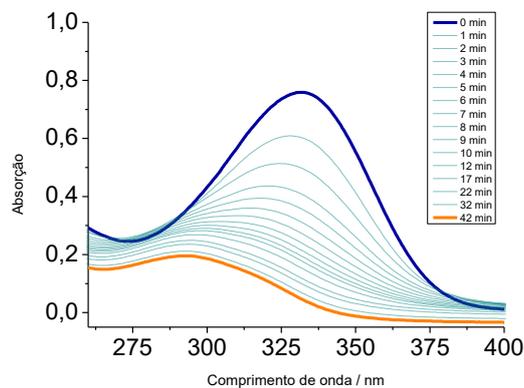
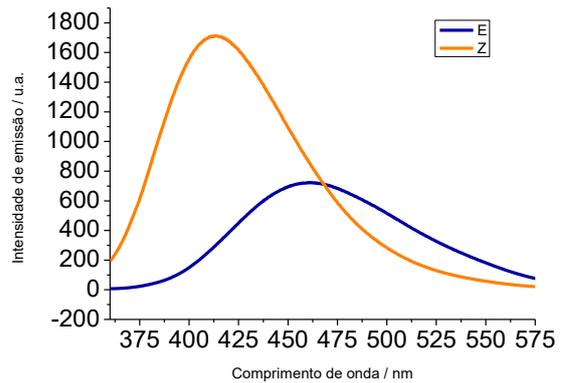
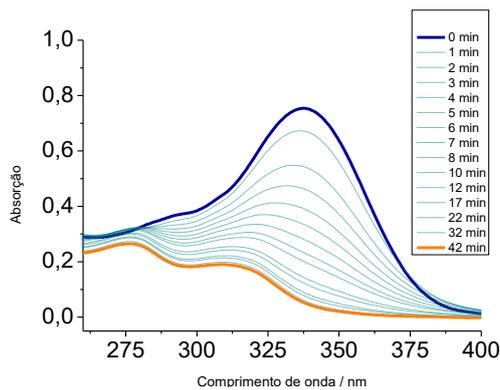
7

8 3.3.1 Absorção e Emissão

9 Os compostos F1 e F2, derivados do centro tri-hidrazida 1,3,5-THZD,
10 possuem um máximo de absorção em 338 nm e 332 nm, conforme apresentado na
11 Figura 3838. Por isso, para a foto-isomerização, optou-se por irradiá-los com luz UV
12 de 365 nm. Essa irradiação levou a redução da intensidade da banda, em,
13 aproximadamente, 330 nm, relativa ao isômero *E*. De forma simultânea, houve a
14 formação de dois ombros, relativos ao isômero *Z*, em, aproximadamente, 275 nm e
15 390 nm, para ambos os materiais. Também ocorreu o deslocamento hipsocrômico,
16 do máximo de absorção, em 25 nm e 40 nm, respectivamente.

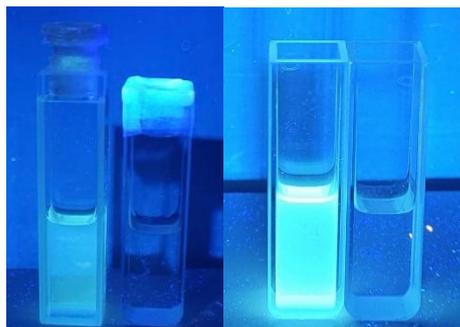
17 **Figura 3838** - Gráficos de absorção (esquerda) e emissão (direita), para compostos derivados do
18 centro 1,3,5-THZD, F1 (acima) e F2 (abaixo). As moléculas F1 e F2 foram excitadas em 340 e 330
19 nm, respectivamente, para obtenção dos espectros de emissão. A lâmpada utilizada para a
20 isomerização foi uma lanterna LED de 365 nm e 10w de potência. Todos os espectros foram
21 realizados com uma concentração de a 10⁻⁵ mol. L⁻¹, em ClCH₃.

22



Os máximos de emissão, do isômero E, dos compostos F1 e F2, são em 461 e 476 nm, respectivamente. E, quando submetidos ao processo de fotoisomerização, tiveram um deslocamento hipsocrômico de 48 nm e 29 nm, respectivamente. Pois, como o isômero Z possui maior energia, evidenciado pela absorção maiores energias, em relação ao isômero E, o estado excitado dessa espécie deve possuir uma energia ainda maior, o que resulta em uma emissão com menor comprimento de onda. No entanto, a intensidade de emissão variou de forma antagônica nesses compostos, pois, após a isomerização, F1 teve um aumento, enquanto F2 teve uma redução na intensidade de emissão. Ambos os compostos tiveram perda de luminescência no espectro visível, após a irradiação com luz UV, como é apresentado na Figura 3939.

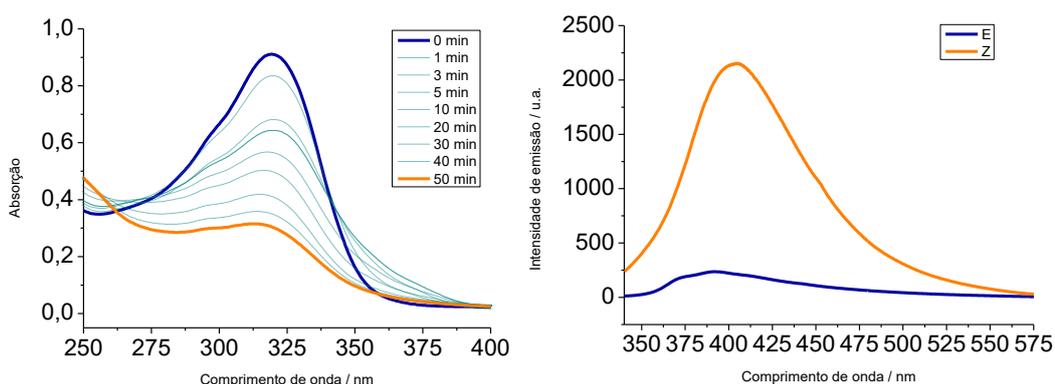
Figura 3939 - Perda de luminescência no espectro visível, com a irradiação de luz UV 365 nm dos compostos F1 (esquerda) e F2 (direita). Em ambos, o isômero E está à esquerda e o Z está à direita.



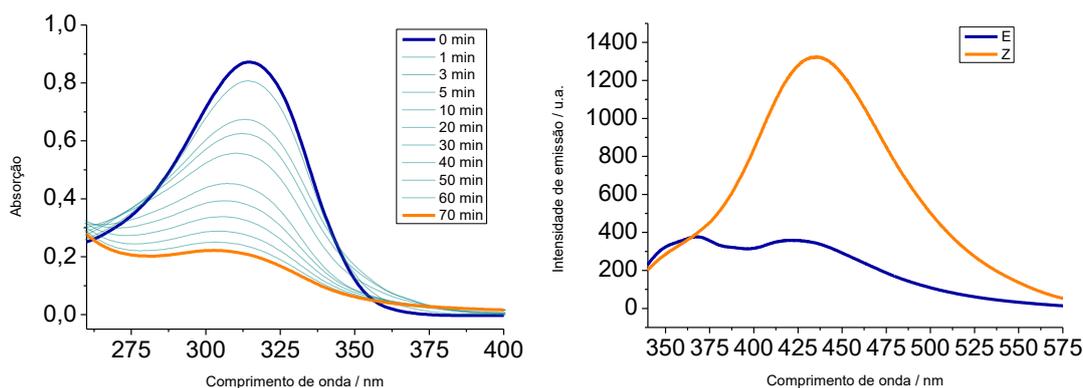
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

As moléculas derivadas do centro 1,3,5-TALD, F3 e F4, apresentam bandas de absorção com máximos centrados em 319 nm e 315 nm (Figura 4040), levemente deslocados em relação a F1 e F2. Desta forma, optou-se por irradiá-los com luz UV de 310 nm. Nesse caso, assim como em F1 e F2, houve redução na intensidade da banda, relativa ao isômero E, em 320 nm, e o aparecimento de dois ombros, em 264 nm e 360 nm. Em F3 e F4, também ocorreu o deslocamento hipsocrômico do máximo de absorção, no entanto foi de apenas 5 nm e 13 nm, respectivamente, valores menores que os encontrados em F1 e F2.

Figura 4040 - Gráficos de absorção (esquerda) e emissão (direita), a 10^{-5} mol. L⁻¹, em ClCH₃, dos compostos derivados do centro 1,3,5-TALD, F3 (acima) e F4 (abaixo). As moléculas F3 e F4 foram excitadas em 320 e 310 nm, respectivamente, para obtenção dos espectros de emissão. A lâmpada utilizada para a isomerização foi uma lanterna fluorescente de 310 nm e 10 w de potência. Todos os espectros foram realizados com uma concentração de a 10^{-5} mol. L⁻¹, em ClCH₃.



19

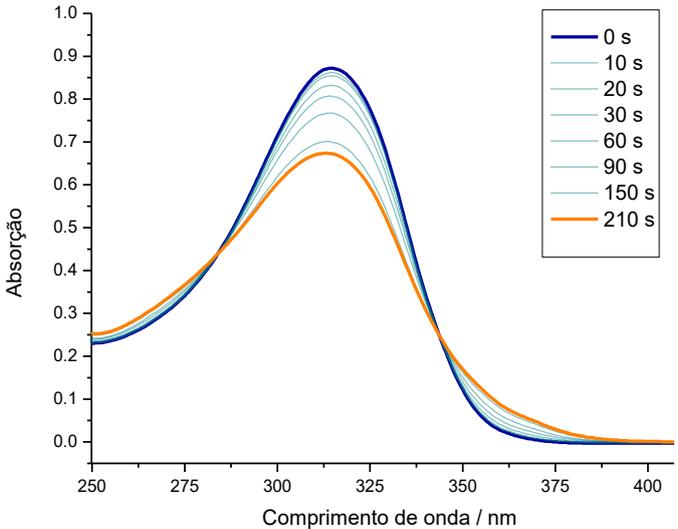


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16

Já as emissões dos compostos F3 e F4 tiveram um deslocamento batocrômico de 11 e 8 nm, respectivamente, mas as intensidades se comportaram de maneira similar a F1, ou seja, houve aumento da intensidade de emissão do isômero Z em relação ao isômero E.

No espectro de absorção do composto F4 apresentado na figura na Figura 4141, é possível visualizar dois pontos isobésticos, em 284 nm e 344 nm, ao menos nas primeiras medidas, enquanto ainda não houve variação na linha base. Essa variação pode ter ocorrido devido a presença de várias espécies em equilíbrio, provenientes do fato de que os três braços podem isomerizar de forma independente, como demonstrado na Figura 3737. A presença desses pontos isobésticos reforça a ideia de interconversão dos isômeros E/Z.

Figura 4141 - Gráfico de absorção do composto F4, a 10^{-5} mol. L⁻¹, em CICH₃, até 210 s, com dois pontos isobésticos, em 284nm e 344 nm.

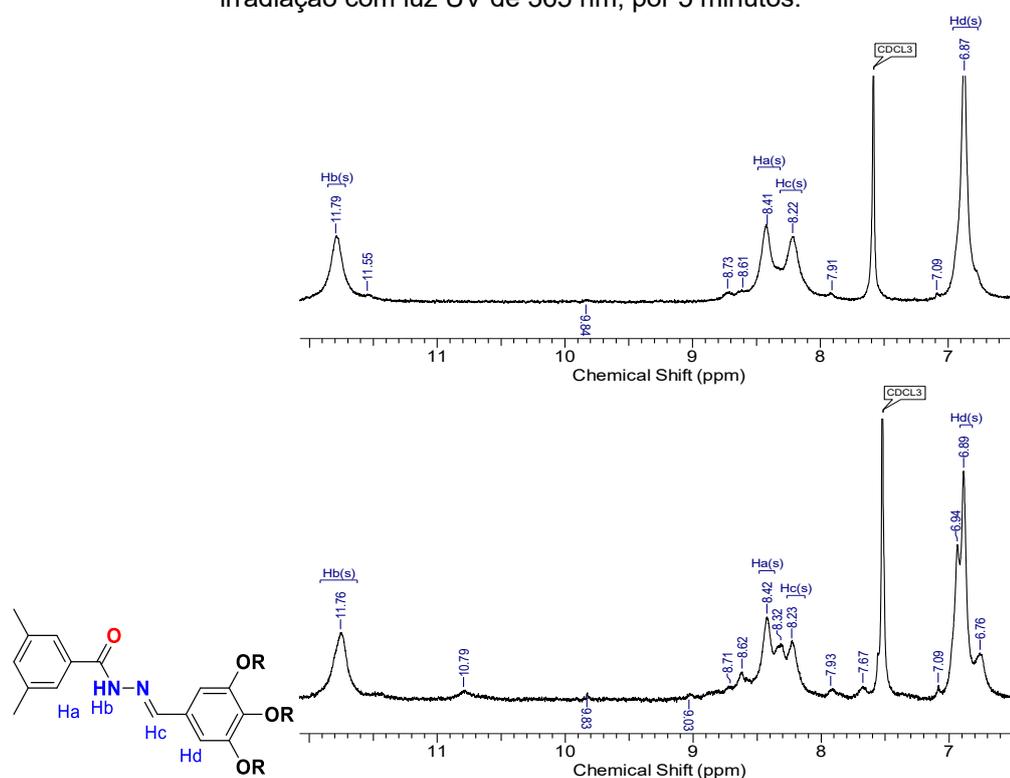


1 3.3.2 RMN

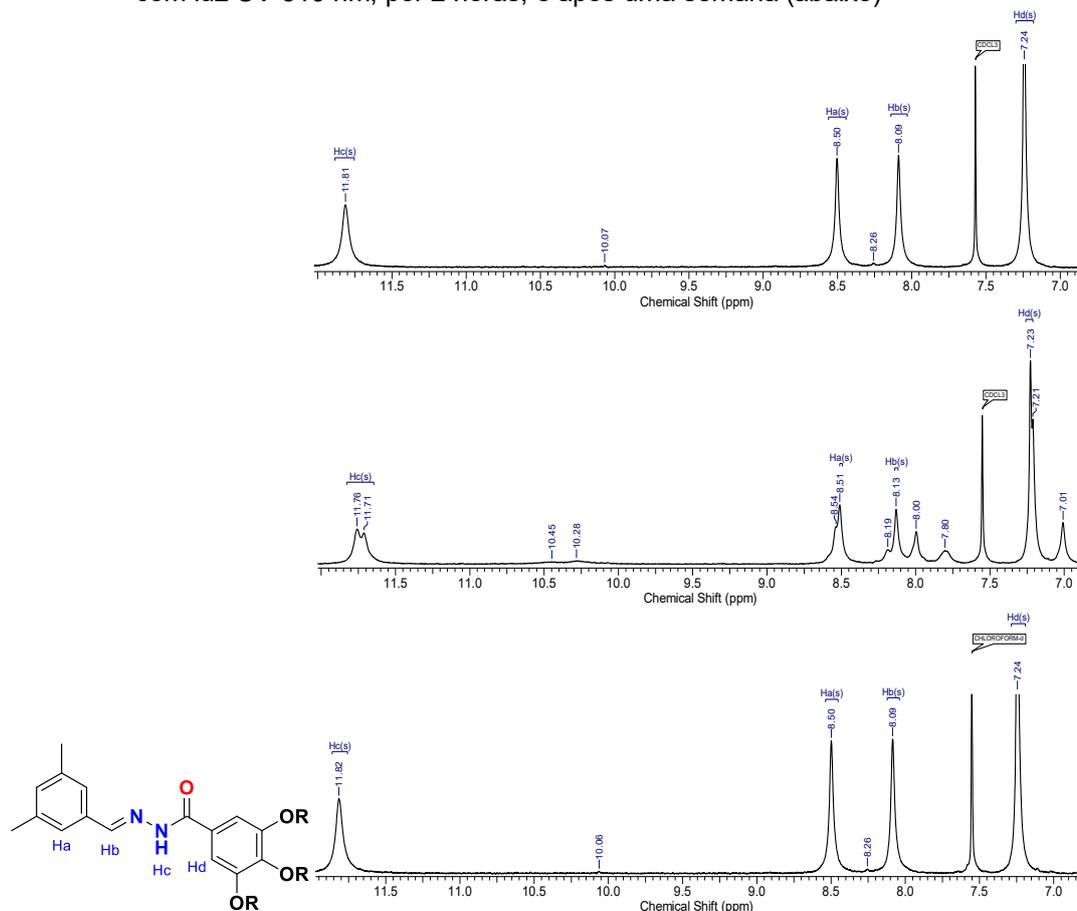
2 Todos os materiais foram submetidos a experimentos para detecção dos
3 sinais do isômero Z no RMN - ^1H . No caso dos compostos F1 e F3 não se observou
4 mudanças significativas, no espectro, que pudessem ser relacionadas, de forma
5 inequívoca, ao processo de fotoisomerização. Apenas os compostos F2 e F4, com
6 três cadeias alcóxi, produziram mudanças significativas quando irradiado com luz
7 UV. Percebe-se que com a isomerização parcial há a perda de simetria da molécula,
8 isso tem como consequência a complexificação do espectro. Caso a conversão *E/Z*
9 fosse completada, a molécula deveria recuperar simetria e o espectro simplificaria
10 novamente, mas isso não foi observado pelo período e condições analisadas.

11 Nos estudos realizados foi possível produzir mudanças significativas apenas
12 no espectro de F2, quando irradiado por 5 minutos, com luz UV de 365 nm (Figura
13 4242), e de F4, quando exposta por 2 horas à luz UV 310 nm (Figura 43). Após uma
14 semana, essa mesma amostra de F4 isomerizado, foi reanalisada e, com isso, ficou
15 claro a capacidade de fotoisomerização reversível das acilhidrazonas, visto que o
16 espectro retornou, exatamente, ao padrão inicial. Esse processo de retorno, muito
17 provavelmente, poderia ser acelerado com o aumento da temperatura.

18 **Figura 4242** – Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) do composto F2 antes (acima) e após (abaixo)
19 irradiação com luz UV de 365 nm, por 5 minutos.



1 **Figura 4343** - Espectro de RMN - ^1H (200 MHz) do composto F4 antes (acima) após (meio) irradiação
2 com luz UV 310 nm, por 2 horas, e após uma semana (abaixo)



3

4

5 3.4 PROTOTIPAGEM DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES

6

7 A fim de demonstrar a versatilidade dos materiais desenvolvidos, mesmo
8 que em estágio de “prova de conceito”, dois ensaios pilotos foram realizados para
9 explorar as propriedades de gelificação e complexação.

10

11 3.4.1 Gelificação

12 Durante trabalhos prévios, entramos em contato com as propriedades
13 gelificantes de mesógenos funcionalizados com acilhidrazonas. Além disso, centros
14 baseados na 1,3,5 amida são amplamente relatados na literatura como formadores
15 de arranjos supramoleculares, similares aos necessários para formar géis.

16 Tanto o composto F1 e F3 formaram géis, mas apenas o formado a partir do
17 F1 foi reprodutível. No caso do F3, houve formação de gel nos tubos de RMN, com
18 soluções de clorofórmio e DMSO, no entanto, isso não foi possível reproduzir de
19 maneira intencional em sistemas maiores.

1 De todas as possibilidades avaliadas, de forma qualitativa, apenas a mistura
2 do composto F1, com concentração de, aproximadamente, 80 mg/mL, em benzeno,
3 foi capaz de produzir um gel, não muito forte. Esse gel, luminescente, quando
4 irradiado com luz UV 365 nm por 10 minutos, perde bastante a viscosidade e, se
5 posteriormente aquecido, não consegue mais formar gel durante o resfriamento
6 (Figura 4444). Esse último resultado pode estar relacionado à isomerização reversa
7 Z/E lenta, baseado no fato de que o isômero Z não é efetivo para a formação do gel.

8
9 **Figura 4444** - Gel formado pela adição do composto F1 a benzeno (esquerda) e perda de
10 viscosidade do gel após irradiação com luz UV.
11



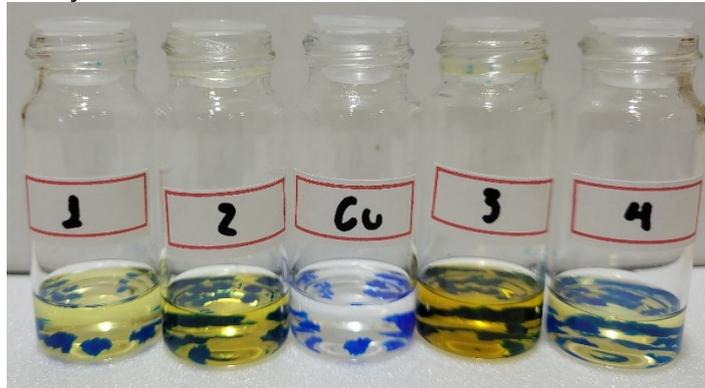
12
13
14 Foi difícil encontrar um solvente com as propriedades adequadas para a
15 formação de géis, pelo menos em concentrações de até 80 mg/mL. Devido a
16 altíssima solubilidade dos materiais em clorofórmio, ou THF, e a baixa solubilidade
17 em etanol, acetato, butanona e hexano, por exemplo. É possível que ocorra a
18 formação de géis em clorofórmio e THF, mas concentrações bem mais altas, talvez
19 para concentrações de 200 mg/mL ou acima.

20 21 **3.4.2 Complexação**

22 É bastante relatado na literatura a capacidade de complexação com metais,
23 ou a detecção de íons, das acilhidrazonas. Para avaliar esse potencial, realizou-se
24 um ensaio bastante simples, onde um sal insolúvel em clorofórmio, nitrato de cobre,
25 foi adicionado a soluções, contendo cerca de 5 mg de F1, F2, F3 e F4, em
26 clorofórmio. A solução desses materiais, quando em contato com nitrato de cobre,
27 passa de transparente para amarelo, o que indica uma reação com sal, mais
28 provavelmente com cátion do cobre (Figura 4545).

1
2
3

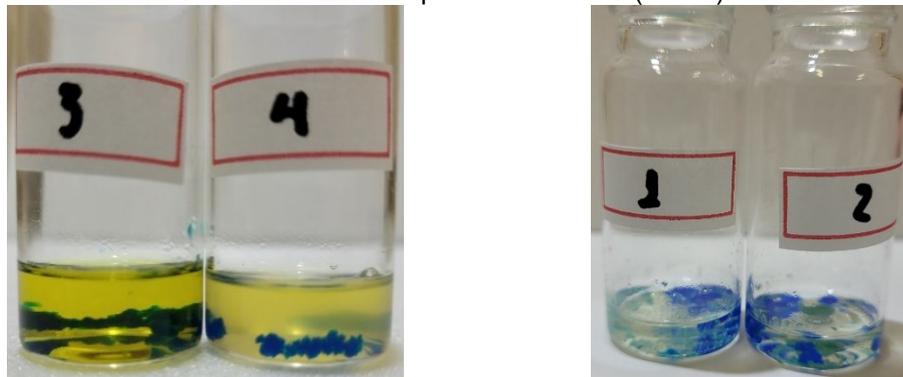
Figura 4545- Misturas de nitrato de cobre + clorofórmio (controle), ao centro, e nitrato de cobre + solução dos materiais F1, F2, F3 e F4, aos lados.



4
5

6 Além disso, quando o material F4 foi irradiado com Luz UV 310 nm, por 10 minutos,
7 houve a formação de precipitado, como é possível ver na Figura 4646. Isso sugere a
8 possibilidade de interagir com o processo de complexação através da irradiação com
9 luz UV. E, no caso da F1 e F2, após uma semana houve a precipitação de um
10 material azulado e o clareamento da solução.

11 **Figura 4646** - Solução F4+Cu após ser irradiada com luz UV, por 10 min (esquerda) e solução de
12 F1+Cu e F2+Cu após uma semana (direita).



13
14

15 Para verificar a sensibilidade dos materiais a cianeto, misturou-se o gel com
16 uma ponta de espátula de KCN, como não houve reação, devido à baixa
17 solubilidade do KCN em benzeno, foi necessário adicionar duas gotas de DMSO,
18 para permitir a interação entre as espécies. Isso desfez o gel, mas permitiu a reação
19 entre F1 e o cianeto, o que ficou evidente com a mudança de cor, a qual passou de
20 transparente para um amarelo forte. Com isso ficou demonstrado o potencial do
21 material como um sensor de ânions CN⁻.

1

Figura 4747 - Reação do composto F1 ao KCN.



2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram desenvolvidas quatro moléculas discóticas inéditas funcionalizadas com três grupos acilhidrazonas, com variação nos números de cadeias periféricas e inversão do sentido do grupo acilhidrazona. A síntese desses materiais consistiu na produção de dois blocos sintéticos diferentes: o centro rígido e os braços flexíveis. A inversão dos grupos funcionais, aldeído e hidrazida, teve como objetivo avaliar o impacto nas propriedades fotocromicas e mesomórficas. A caracterização estrutural foi realizada por RMN – ^1H e ^{13}C , já a pureza foi determinada por CHN, onde demonstrou-se que os resultados experimentais corroboraram com os esperados teoricamente, indicando a obtenção dos produtos com estrutura e grau de pureza adequados.

Entre os materiais preparados, apenas os derivados com 6 cadeias alcóxi, F1 e F3, apresentaram propriedade líquido cristalinas e capacidade de gelificação. As propriedades mesomórficas foram caracterizadas por MOLP, DSC e DRX, os quais revelaram estruturas do tipo colunar hexagonal, com discos formados por duas moléculas. Além disso, demonstram que a inversão do grupo não afetou muito o comportamento mesomórfico, o qual teve influência mais significativa do número de cadeias. Os dados de MOLP e DSC e DRX, também, sugeriram que o material é cristal líquido a temperatura ambiente de forma estável.

Todos os materiais apresentaram capacidade fotoisomerização, caracterizada por RMN – ^1H e espectroscopia de absorção no UV-vis e a inversão do grupo acilhidrazona não influenciou substancialmente velocidade ou efetividade do processo de isomerização. Além do mais, demonstrou-se a capacidade e complexação com Cu^{2+} e a sensibilidade ao íon CN^- . Todas essas características indicam a polivalência do material, com bastante potencial para aplicações em sistemas supramoleculares complexos.

5 REFERÊNCIAS

1. Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C. & Neal, M. A introduction to materials discussion no. 4: Molecular topology in liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **11**, 2631–2636 (2001).
2. Benanti, T. L. & Venkataraman, D. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research* vol. 87 73–81 (2006).
3. Babu, S. S., Praveen, V. K. & Ajayaghosh, A. Functional π -Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.* **114**, 1973–2129 (2014).
4. Abser, M. N., Bellwood, M., Holmes, M. C. & McCabe, R. W. Aroylhydrazinatonicel(II) and copper(II) complexes; a new class of metallomesogens. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1062–1063 (1993) doi:10.1039/C39930001062.
5. Lai, C. K., Tsai, C. H. & Pang, Y. S. Discotic metallomesogens: Mesophase crossover of columnar rectangular to hexagonal arrangements in bis(hydrazinato) nickel(II) complexes. *J. Mater. Chem.* **8**, 1355–1360 (1998).
6. Singh, S. K., Vikram, K. & Singh, B. Synthesis, characterisation and mesomorphic properties of ester containing aroylhydrazones and their nickel(II) complexes. *Liq. Cryst.* **38**, 1117–1129 (2011).
7. Shanker, G., Prehm, M., Yelamaggad, C. V. & Tschierske, C. Benzylidenehydrazine based room temperature columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **21**, 5307–5311 (2011).
8. Singh, S. K., Kumar, V., Singh, H. K., Kanth, P. & Singh, B. Microwave-assisted synthesis, characterisation and mesomorphic investigations of novel disubstituted aroylhydrazones. *Liq. Cryst.* **42**, 1179–1190 (2015).
9. Guo, H., Fang, X., Yang, F. & Wu, Y. Syntheses and room mesomorphic properties of novel gallic trimer and tetramer based on acylhydrazone structures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **630**, 180–187 (2016).
10. Singh, H. K. *et al.* Substituted Aroylhydrazone Based Polycatenars: Tuning of Liquid Crystalline Self-Assembly. *ChemistrySelect* **3**, 4027–4037 (2018).
11. Singh, H. K. *et al.* Synthesis and self-assembly of aroylhydrazone based polycatenars: A structure-property correlation. *J. Mol. Liq.* **284**, 282–290 (2019).
12. Oliveira, W. A. de, Mezalira, D. Z. & Westphal, E. Acylhydrazones liquid

- 1 crystals: effect of structure over thermal behaviour and molecular switching.
2 *Liq. Cryst.* **48**, 88–99 (2021).
- 3 13. Oliveira, W. A. de & Westphal, E. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL
4 DO PARANÁ. (2019).
- 5 14. Oliveira, W. A. de & Westphal, E. Dissertação de Mestrado CRISTAIS
6 LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES
7 ACILHIDRAZONA: Orientador: Prof . Dr . Eduard Westphal CRISTAIS
8 LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES
9 ACILHIDRAZONA: MESOMORFISMO , FOTOISOMERIZAÇÃO E
10 GELIFICAÇÃO Po. (2021).
- 11 15. Bechtold, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação.
12 *Rev. Bras. Ensino Física* **27**, 333–342 (2005).
- 13 16. Saez, I. M. & Goodby, J. W. Supermolecular liquid crystals. *Journal of*
14 *Materials Chemistry* vol. 15 26–40 (2005).
- 15 17. Tschierske, C. Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid
16 Crystal Self-Assembly. *Isr. J. Chem.* **52**, 935–959 (2012).
- 17 18. Tschierske, C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-
18 assembly. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 52 8828–8878
19 (2013).
- 20 19. Goodby, J. W. Symmetry and Chirality in Liquid Crystals. *Handb. Liq. Cryst.*
21 115–132 (1998) doi:10.1002/9783527620760.CH5.
- 22 20. Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. -W. & Vill, V. *Handbook of*
23 *Liquid Crystals Set. Handbook of Liquid Crystals Set* (Wiley, 1998).
24 doi:10.1002/9783527619276.
- 25 21. Kaafarani, B. R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chem.*
26 *Mater.* **23**, 378–396 (2011).
- 27 22. Van Dijken, D. J., Kovaříček, P., Ihrig, S. P. & Hecht, S. Acylhydrazones as
28 Widely Tunable Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14982–14991 (2015).
- 29 23. Cvrtila, I., Fanlo-Virgós, H., Schaeffer, G., Monreal Santiago, G. & Otto, S.
30 Redox Control over Acyl Hydrazone Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **139**,
31 12459–12465 (2017).
- 32 24. Shao, B. & Aprahamian, I. Hydrazones as New Molecular Tools. *Chem* **6**,
33 2162–2173 (2020).
- 34 25. Van Dijken, D. J., Kovaříček, P., Ihrig, S. P. & Hecht, S. Acylhydrazones as

- 1 Widely Tunable Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14982–14991 (2015).
- 2 26. Leigh, D. A. *et al.* Pyridyl-Acyl Hydrazone Rotaxanes and Molecular Shuttles. *J.*
3 *Am. Chem. Soc.* **139**, 7104–7109 (2017).
- 4 27. Toro, P. M. *et al.* Spectroscopic Study of the E/Z Photoisomerization of a New
5 Cyrhetyrenyl Acylhydrazone: A Potential Photoswitch and Photosensitizer†.
6 *Photochem. Photobiol.* **97**, 61–70 (2021).
- 7 28. Chaur, M. N. Aroylhydrazones as potential systems for information storage:
8 photoisomerization and metal complexation. *Rev. Colomb. Química* **41**, 349–
9 358 (2012).
- 10 29. Hincapié-Otero, M. M., Joaqui-Joaqui, A. & Polo-Cerón, D. Synthesis and
11 characterization of four N-acylhydrazones as potential O,N,O donors for Cu²⁺:
12 An experimental and theoretical study. *Univ. Sci.* **26**, 193–215 (2021).
- 13 30. Ding, Y. *et al.* A dual-functional chemosensor based on acylhydrazone
14 derivative for rapid detection of Zn (II) and Mg(II): Spectral properties,
15 recognition mechanism and application studies Production and hosting by
16 Elsevier. **16**, 104603 (2023).
- 17 31. Sharma, S., Kumari, M. & Singh, N. A: C 3-symmetrical tripodal acylhydrazone
18 organogelator for the selective recognition of cyanide ions in the gel and
19 solution phases: Practical applications in food samples. *Soft Matter* **16**, 6532–
20 6538 (2020).
- 21 32. Sandeep, A., Praveen, V. K., Shankar Rao, D. S., Krishna Prasad, S. &
22 Ajayaghosh, A. Transforming a C 3-Symmetrical Liquid Crystal to a π-Gelator
23 by Alkoxy Chain Variation. *ACS Omega* **3**, 4392–4399 (2018).
- 24 33. Liu, Y., Tan, Y., Liu, Z. & Che, G. Construction of a hydroxide responsive C3-
25 symmetric supramolecular gel for controlled release of small molecules. *Soft*
26 *Matter* **17**, 7227–7235 (2021).
- 27 34. Murugesan, J. R. *et al.* Revealing dye and dye-drug aggregation into nano-
28 entities using NMR. *Dye. Pigment.* **153**, 300–306 (2018).
- 29 35. Kuveke, R. E. H. *et al.* An International Study Evaluating Elemental Analysis.
30 *ACS Cent. Sci.* **8**, 855–863 (2022).
- 31 36. Kandioller, W., Theiner, J., Keppler, B. K. & Kowol, C. R. Elemental analysis:
32 An important purity control but prone to manipulations. *Inorg. Chem. Front.* **9**,
33 412–416 (2022).
- 34 37. Munir, R. *et al.* Synthesis of Novel N-Acylhydrazones and Their C-N/N-N Bond

- 1 Conformational Characterization by NMR Spectroscopy. *Mol.* 2021, Vol. 26,
2 Page 4908 **26**, 4908 (2021).
- 3 38. Lopes, A. B. *et al.* Characterization of Amide Bond Conformers for a Novel
4 Heterocyclic Template of N-acylhydrazone Derivatives. *Mol.* 2013, Vol. 18,
5 Pages 11683-11704 **18**, 11683–11704 (2013).
- 6 39. Goodby, J. W. *GOODBY, J. W., Phase Transitions: General and Fundamental*
7 *Aspects, in Handbook of Liquid Crystals, GOODBY, J. W.; TSCHERSKE, C.;*
8 *RAYNES, P.; GLEESON, H.; KATO, T.; COLLINGS, P. J., Editors.*
9 *201410.1002/9783527671403.hlc004, 1-18.* (2014).
- 10 40. Properties, A. & Liquid, C. D. BODEN, N.; MOVAGHAR, B., Applicable
11 Properties of Columnar Discotic Liquid Crystals, in Handbook of Liquid
12 Crystals, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL,
13 V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 2b, 781-798. (1998).
- 14 41. Singh, S. Phase transitions in liquid crystals. *Phys. Rep.* **324**, 107–269 (2000).
- 15 42. Westphal, E., Windisch, A. C., Zambelli Mezalira, D. & Gallardo, H. Reaching
16 Room-Temperature Mesomorphism through Expansion of the
17 Tristriazolotriazine Core with Alkoxybenzoate Units. *European J. Org. Chem.*
18 **2022**, (2022).
- 19 43. Wöhrle, T. *et al.* Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **116**, 1139–1241 (2016).
- 20 44. Cheng, X. *et al.* Self-assembly of imidazolium-based rodlike ionic liquid
21 crystals: transition from lamellar to micellar organization. *Chem. - A Eur. J.* **16**,
22 4588–4601 (2010).
- 23 45. Detert, H., Lehmann, M. & Meier, H. Star-shaped conjugated systems.
24 *Materials (Basel).* **3**, 3218–3330 (2010).
- 25 46. Kathiresan, M., Walder, L., Ye, F. & Reuter, H. Viologen-based benzylic
26 dendrimers: selective synthesis of 3,5-bis(hydroxymethyl)benzylbromide and
27 conformational analysis of the corresponding viologen dendrimer subunit.
28 *Tetrahedron Lett.* **51**, 2188–2192 (2010).
- 29 47. Davis, M. C. Tricarbamate of 1,3,5-triaminobenzene via Curtius rearrangement
30 of trimesic acid and subsequent nitration. *Synth. Commun.* **37**, 1457–1462
31 (2007).
- 32 48. Moses, J. E. *et al.* A click chemistry approach to C3 symmetric, G-quadruplex
33 stabilising ligands. *Organic and Biomolecular Chemistry* vol. 8 (2010).
- 34 49. Reger, D. L., Watson, R. P., Smith, M. D. & Pellechia, P. J. Controlling the

- 1 addition of metal centers to a bis(pyrazolyl)methane starburst ligand: Direct
2 routes to mono-, bi-, and trimetallic rhenium(I) complexes. *Organometallics* **25**,
3 743–755 (2006).
- 4 50. Zhang, Q. *et al.* Facile bottom-up synthesis of coronene-based 3-fold
5 symmetrical and highly substituted nanographenes from simple aromatics. *J.*
6 *Am. Chem. Soc.* **136**, 5057–5064 (2014).
- 7 51. Peng, X. *et al.* Synthesis and self-assembly of photoresponsive and
8 luminescent polycatenar liquid crystals incorporating an azobenzene unit
9 interconnecting two 1,3,4-thiadiazoles. *New J. Chem.* **41**, 2004–2012 (2017).
- 10 52. Zhu, X. *et al.* Self-assembled structures formed by a wedge-shaped molecule
11 in 2D and 3D: The role of flexible side chains and polar head groups. *Phys.*
12 *Chem. Chem. Phys.* **12**, 1444–1452 (2010).

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

1 6 SEÇÃO EXPERIMENTAL

2

3 6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4

5 6.1.1 Materiais

6 Os reagentes e solventes foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich,
7 Synth, Vetec e Acros) e serão utilizados sem purificação prévia. Já os solventes
8 orgânicos adquiridos em grande escala (hexano, diclorometano, clorofórmio e
9 acetato de etila) foram destilados antes do uso. No caso dos solventes secos
10 utilizados, THF e diclorometano, optou-se pelo uso de peneiras moleculares 3A°, da
11 Sigma-Aldrich. As moléculas foram purificadas através de recristalização com
12 solventes comerciais de grau P.A. ou cromatografia em coluna, com sílica gel 70-
13 230 mesh (Sigma-Aldrich).

14

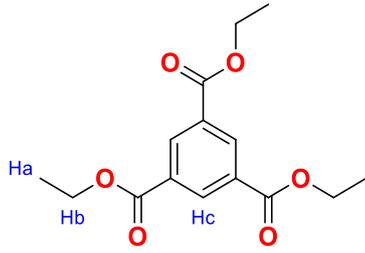
15 6.1.2 Métodos sintéticos

16

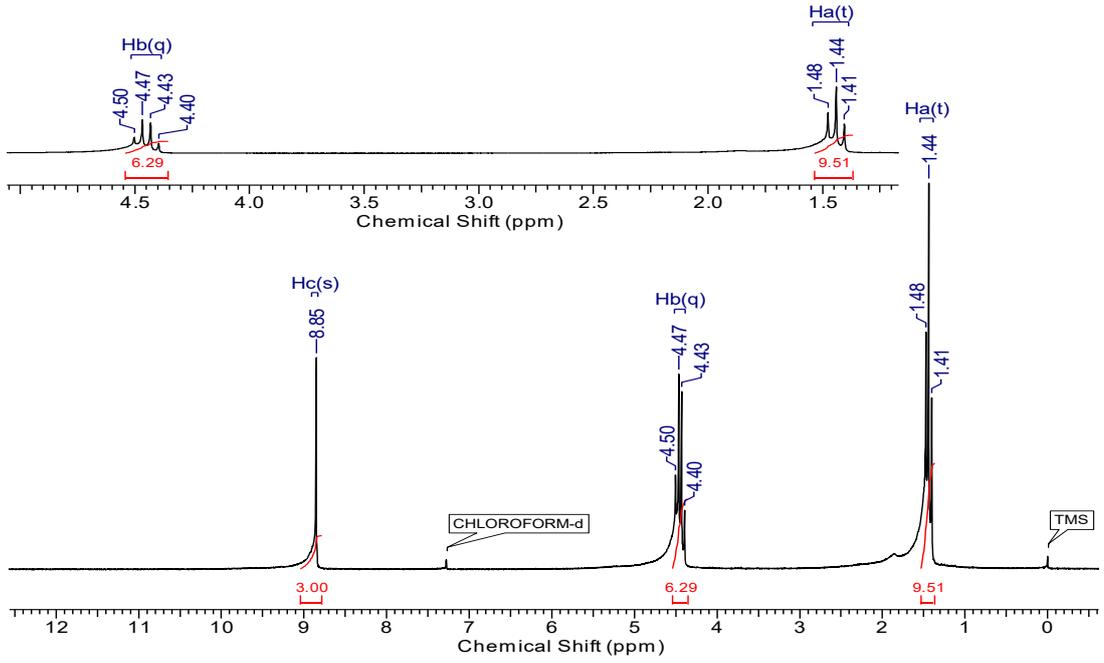
17 6.1.2.1 1,3,5-Benzenotricarboxilato de etila (1,3,5-TEST)

18 Dissolver 1,0 g (3,7 mmol) de 1,3,5-benzenotricarbonil triclorado em 50 mL de
19 etanol (preferencialmente seco/absoluto, mas funciona com o azeotrópico), aquecer
20 até a mistura atingir refluxo e deixar por, ao menos, 6 horas. Logo no início a
21 solução fica transparente, após alguns minutos um precipitado branco, como uma
22 nuvem, aparece. Em sequência, a mistura se torna cinza e posteriormente volta a se
23 tornar uma solução transparente. Após finalizar o período sob refluxo, a solução foi
24 resfriada lentamente, apenas desligando a chapa de aquecimento e não removendo
25 do banho de óleo, com isso, o produto precipita na forma de agulhas, com bom grau
26 de pureza. Rendimento: 88%. p.f.: 133 – 135 °C (lit. 136 °C)⁴⁶. *RMN* ⁻¹H (CDCl₃, 200
27 MHz) δ (ppm): 1,44 (t, J=7,0 Hz, 9 H, -CH₂CH₃), 4,45 (q, J=7,0 Hz, 6 H, -CH₂CH₃),
28 8,85 (s, 3 H, Ar-H). *RMN* ⁻¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 14,28; 61,67; 131,43; 134,38; 165,03.

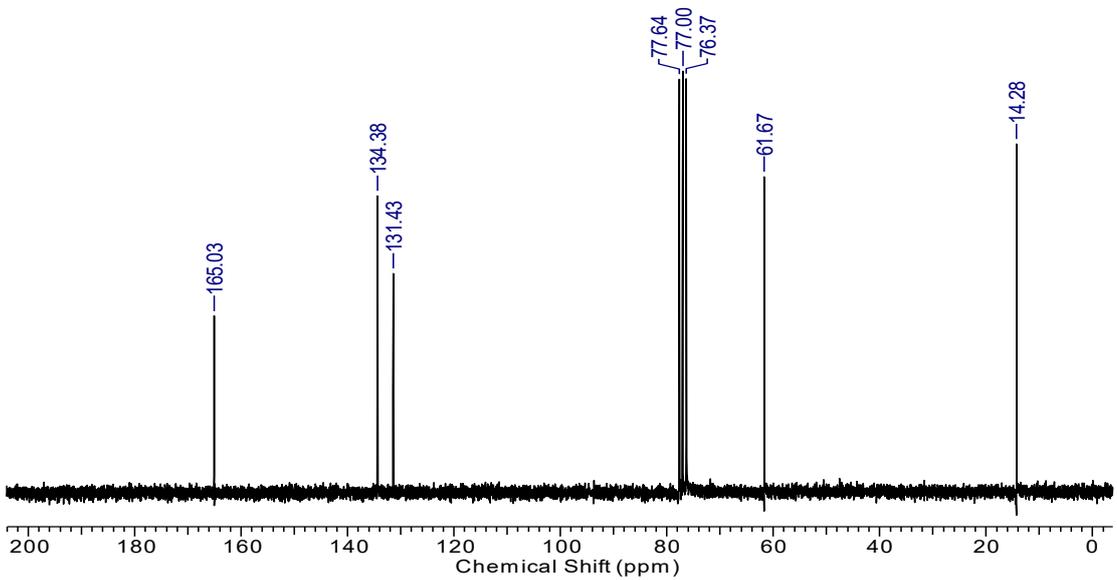
29



1
2



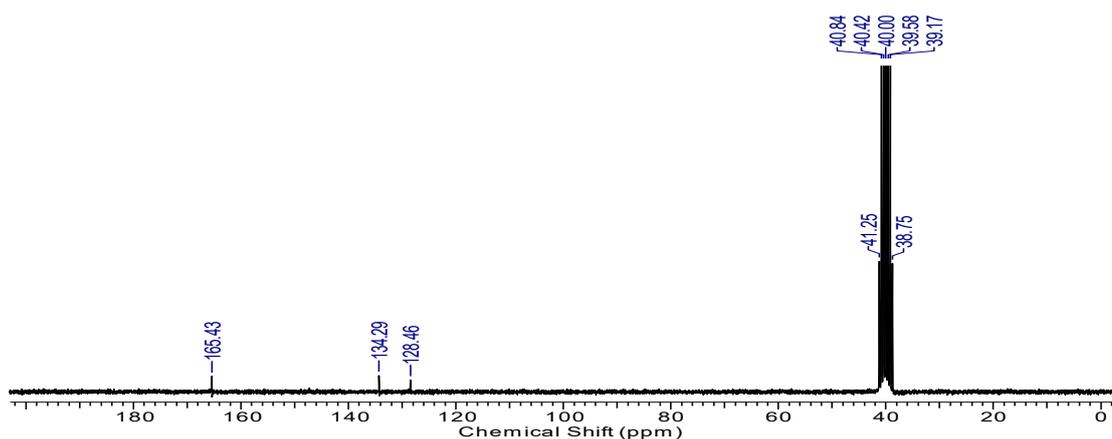
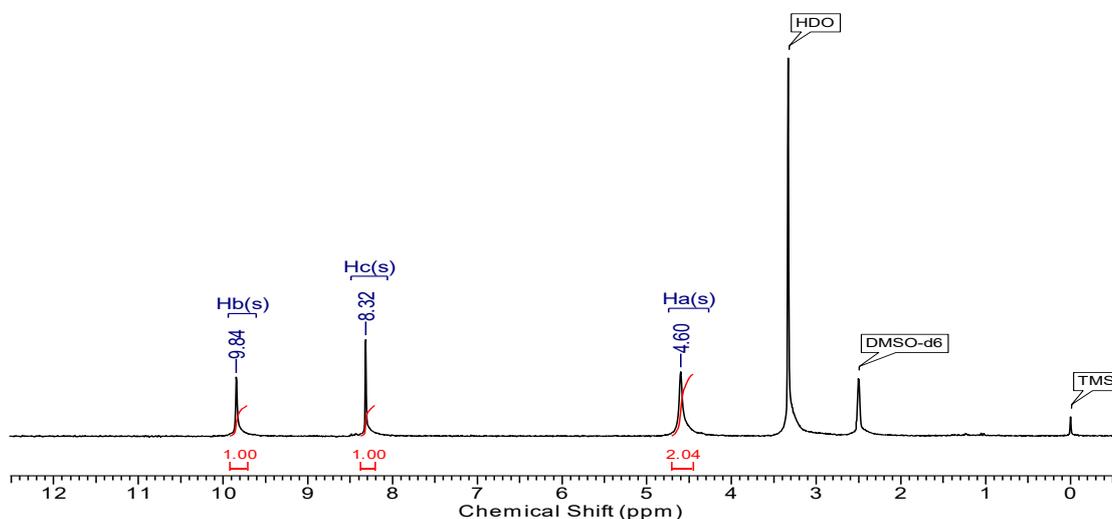
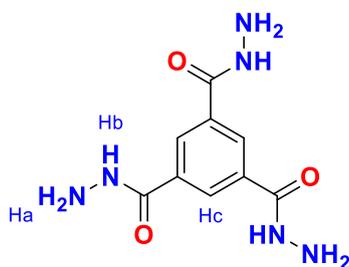
3
4
5
6
7



8
9

1 6.1.2.2 1,3,5-Benzenotricarboxihidrazida (1,3,5-THZD)

2
3 Dissolver 1,0 g (3,3 mmol) de 1,3,5-TEST em 50 mL de etanol, em seguida,
4 adicionar 1,9 mL (39,54 mmol) de hidrazina monoidratada. Aquecer essa mistura e
5 deixar sob refluxo por 24 horas. Usa-se um excesso molar de x molar, cerca de 4x
6 por cada grupo éster que será substituído. O produto precipita como um sólido
7 branco e amorfo, a mistura pode ser filtrada ainda quente, pois o produto (252,25
8 g/mol) formado é bastante insolúvel na maioria dos solventes. Rendimento: 85%.
9 p.f.: >300 °C decomp. (lit. >300 °C decomp.)⁴⁷. RMN ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz) δ
10 (ppm): 4.60 (s, 6 H, -NHNH₂) 8.28 (s, 3 H, Ar-H), 9.88 (s, 3 H, -NHNH₂). RMN ¹³C
11 (DMSO-d₆) δ (ppm): 128,46; 134,29; 165,43.

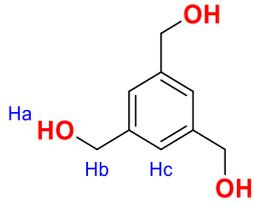


1 6.1.2.3 1,3,5-Benzenotriltrimetanol (1,3,5-TALC)

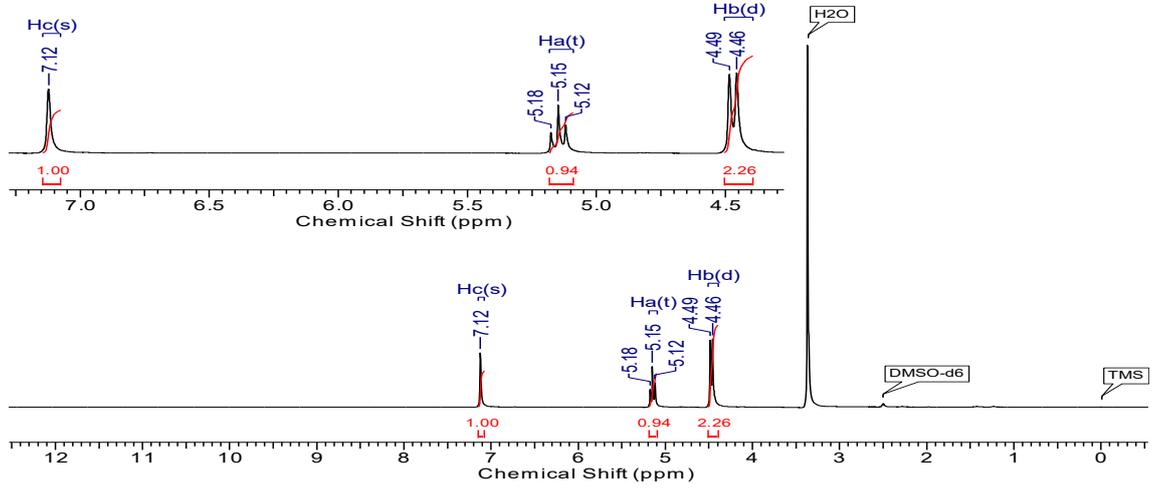
2 Dissolver 2,0 g de 1,3,5-TEST em 50 mL de THF seco, para garantir a
3 completa solubilização. Adicionar essa solução, gota a gota, em 37 mL de uma
4 solução (Sigma- Aldrich) de LiAlH_4 em THF (1 mol/L), resfriada de 0 a 5 °C. Foram
5 empregados 4,5 equivalentes de LiAlH_4 em relação ao 1,3,5-benzenotricarboxilato
6 de etila (1), ou seja, 0,5 mol de excesso por grupo éster que será reduzido. Após a
7 completa adição, a mistura foi deixada em agitação, à temperatura ambiente,
8 durante 14 horas. Caso a reação seja realizada utilizando a solução comercial de
9 LiAlH_4 , será possível ver uma série de trocas de cores, como laranja, amarelo e
10 verde, a reação finaliza, quando a mistura se torna branca. Também é necessário
11 ressaltar a importância do LiAlH_4 estar novo e bastante reativo, caso contrário, a
12 reação não terá uma boa performance.

13 Após isso, adicione 20 g de uma mistura 1:1 de celite e NaHSO_4 , em
14 pequenas porções e sob agitação. Para evitar aquecimento excessivo, pode-se
15 utilizar banho de gelo. Posteriormente, adicionar cerca 1,5 mL de água e 1,5 mL de
16 uma solução de NaOH 15%, ou até a completa neutralização do LiAlH_4 . Acrescentar
17 THF até a mistura atingir uma consistência mais fluida, filtre e lave o precipitado com
18 éter etílico. O solvente deve ser evaporado para se obter um sólido branco, com
19 bom grau de pureza. Rendimento: 70%. p.f: 74 - 76 ° C (lit. 75 °C)⁴⁸. RMN -¹H
20 (DMSO-d₆, 200 MHz) δ (ppm): 4.47 (d, J=5.6 Hz, 6H, Ar-CH₂-OH) 5.15 (t, J=5.6Hz,
21 3H, -OH) 7.12 (s, 3 H, Ar-H). RMN -¹³C (DMSO-d₆) δ (ppm): 63,05; 122,99; 142,06.

22
23
24
25
26
27
28
29
30
31



1

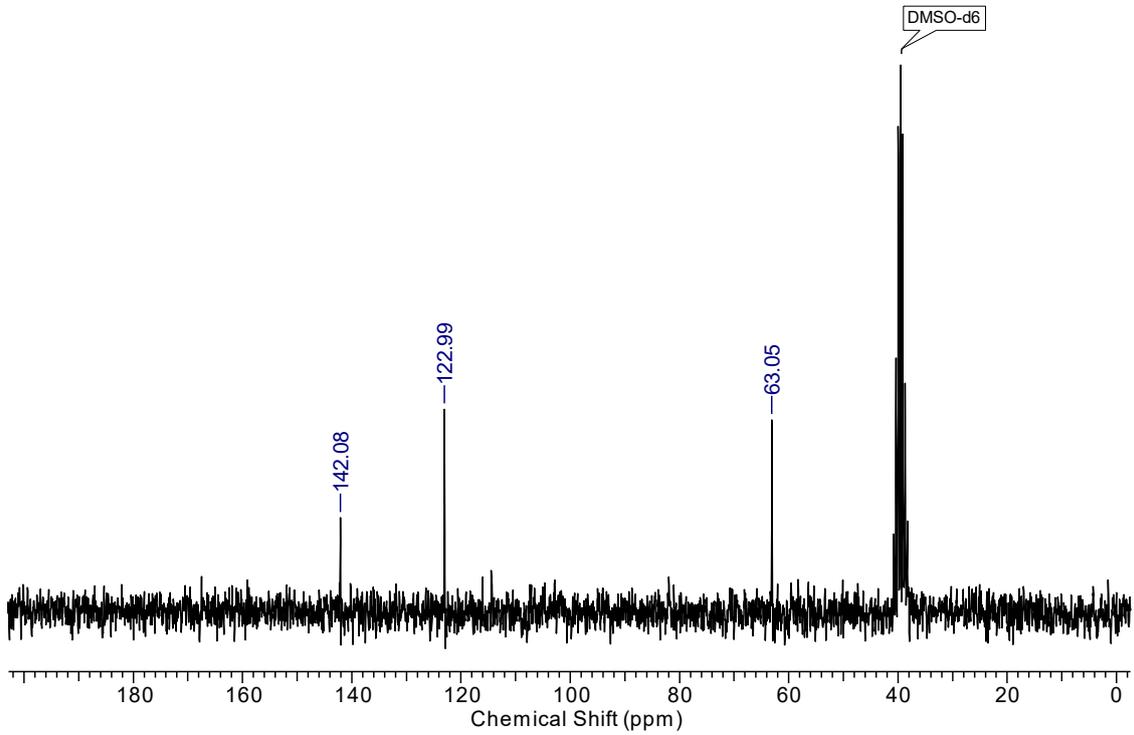


2

3

4

5



6

7

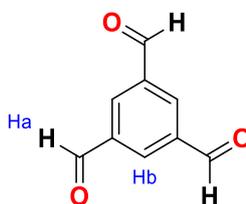
8

9

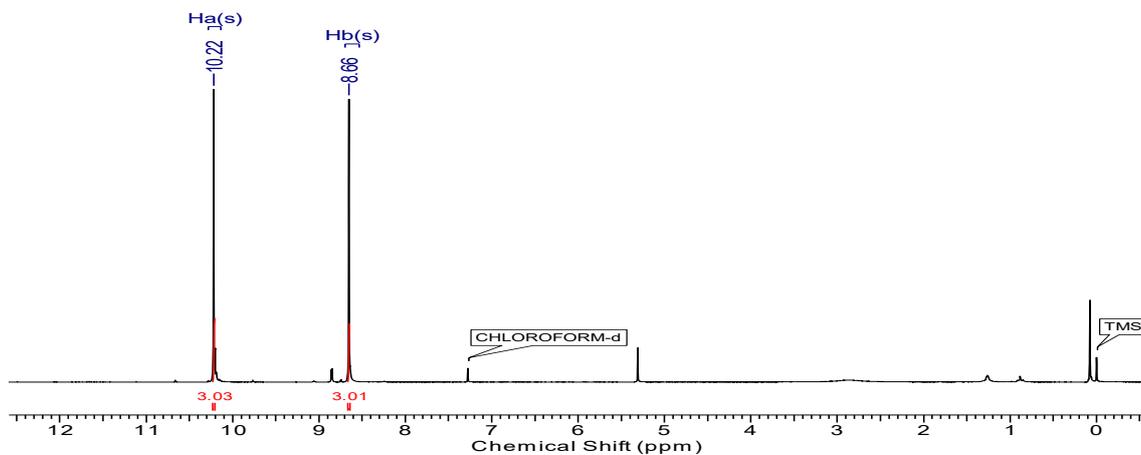
10

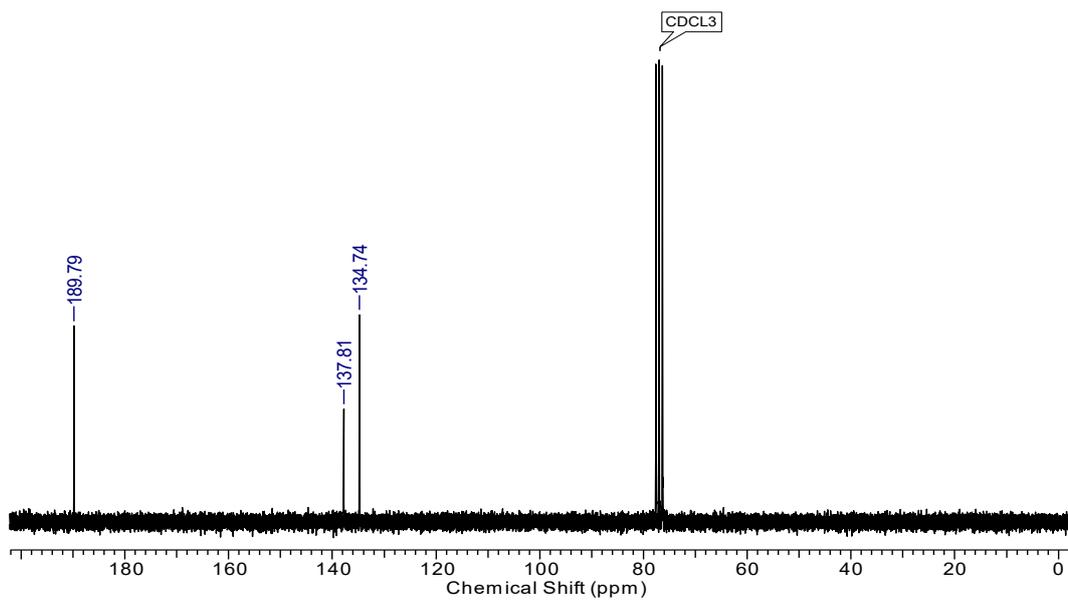
1 6.1.2.4 1,3,5-Benzenotricarboxaldeído (1,3,5-TALD)

2 Incorporar 0,75 g do 1,3,5-TALC (1,3 mmol) a 50 mL de diclorometano seco e
3 posteriormente adicionar 5 g de celite, ou sílica, agitar esta mistura por 15 minutos.
4 Em seguida, adicionar 1,0 g de PCC (Clorocromato de piridínio), cerca de 3,5
5 equivalentes. Deixar essa mistura a temperatura ambiente, sob agitação, durante 14
6 horas. Logo após, diluir a solução com 20 mL de éter etílico e filtrar. Lavar o filtrado
7 com diclorometano e evaporar o solvente para obter um óleo escuro. Esse óleo foi
8 então filtrado em sílica, com diclorometano como solvente. Rendimento: 75%. p.f.:
9 152 – 162 °C (lit. 154-159 °C)⁴⁹. RMN ⁻¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 8,66 (s, 3 H,
10 Ar-H), 10,22 (s, 3H, -O=C-H). RMN ⁻¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 134,74; 137,81;
11 189,79.



12





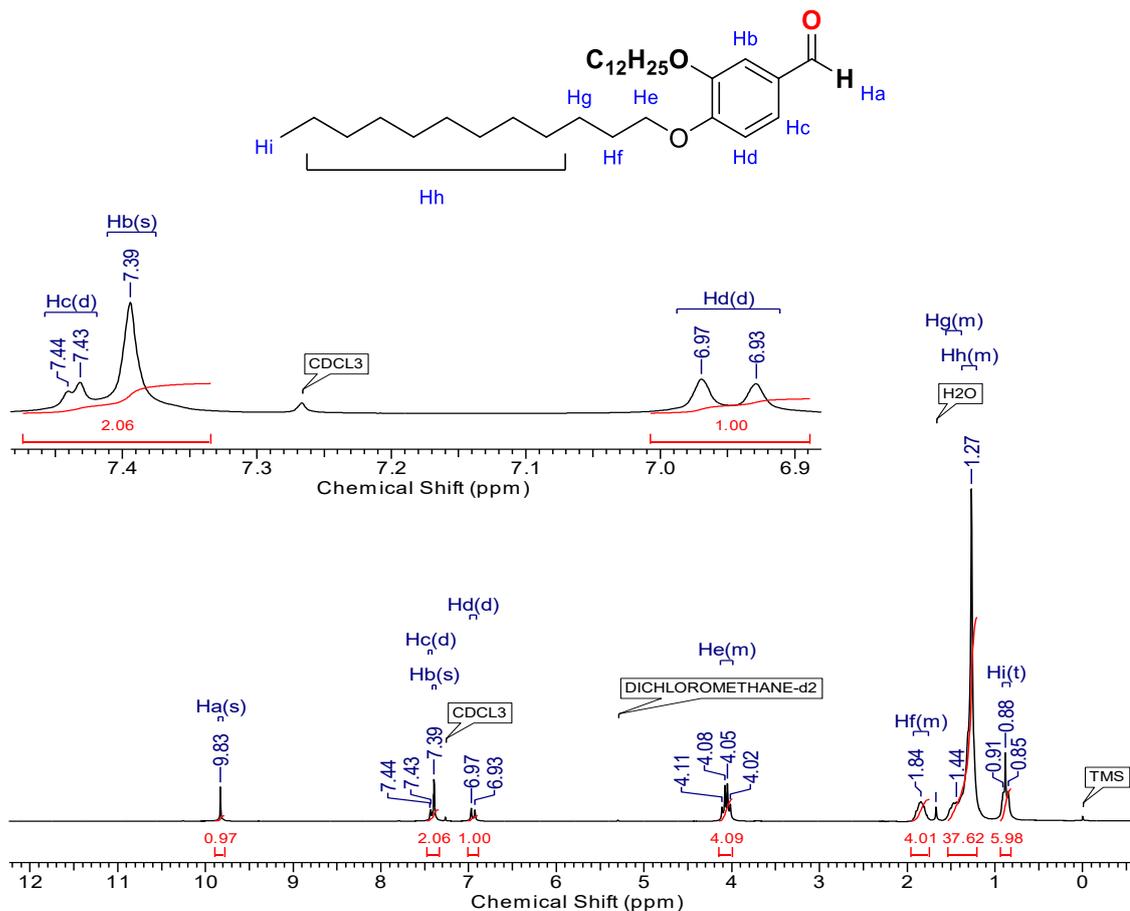
1

2

1 6.1.2.5 3,4-Bis(dodeciloxi)benzaldeído (3,4-ALD)

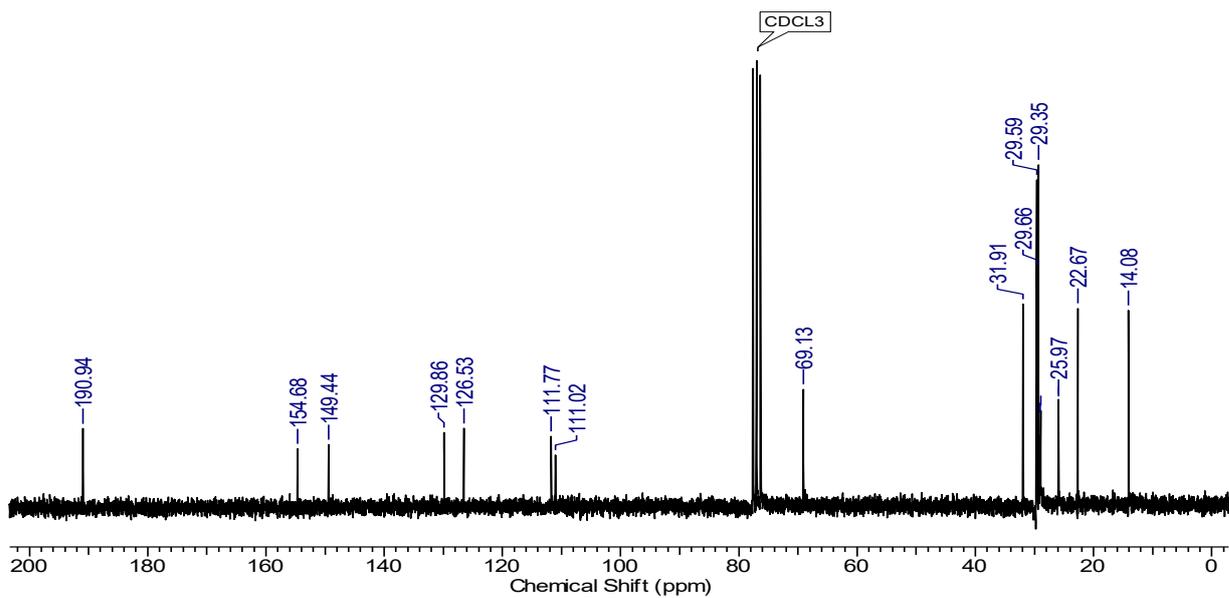
2 Adicionar 5,53 g (40 mmol) de carbonato de potássio (K₂CO₃), seguidos de 50
 3 mL de butanona, 0,7 g (5,0 mmol) de 3,4 dihidroxibenzaldeído e uma ponta de
 4 espátula de éter 18-coroa-6. Posteriormente, adicionar 3,11 g (12,47 mmol) de 1-
 5 bromododecano. Aquecer a mistura até o refluxo e deixar por 24 horas. Após isso,
 6 filtrar a mistura ainda quente e lavar o sólido com butanona quente. Evaporar o
 7 solvente para obter um sólido branco. Recristalizar em etanol, sem aquecer muito,
 8 devido ao baixo ponto de fusão. Rendimento: 80%. p.f.: 69,5 – 71,5 °C (lit. 69-70
 9 °C)⁵⁰. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, 6 H, -CH₂CH₃), 1.21-1.38 (m, 32H,
 10 -CH₂-), 1.39 -1.56 (m, 4 H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1.84 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.06 (m,
 11 4H, -OCH₂-), 6.95 (d, 1H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.44 (d, 1H, Ar-H), 9.83 (s, 1H,
 12 O=C-H). RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 14,08; 22,67; 25,93; 25,97; 28,97;
 13 29,06; 29,34; 29,58; 29,64; 29,66; 31,90; 69,13; 111,01; 111,77; 126,53; 129,86;
 14 149,43; 154,68; 190,93.

15



16

17



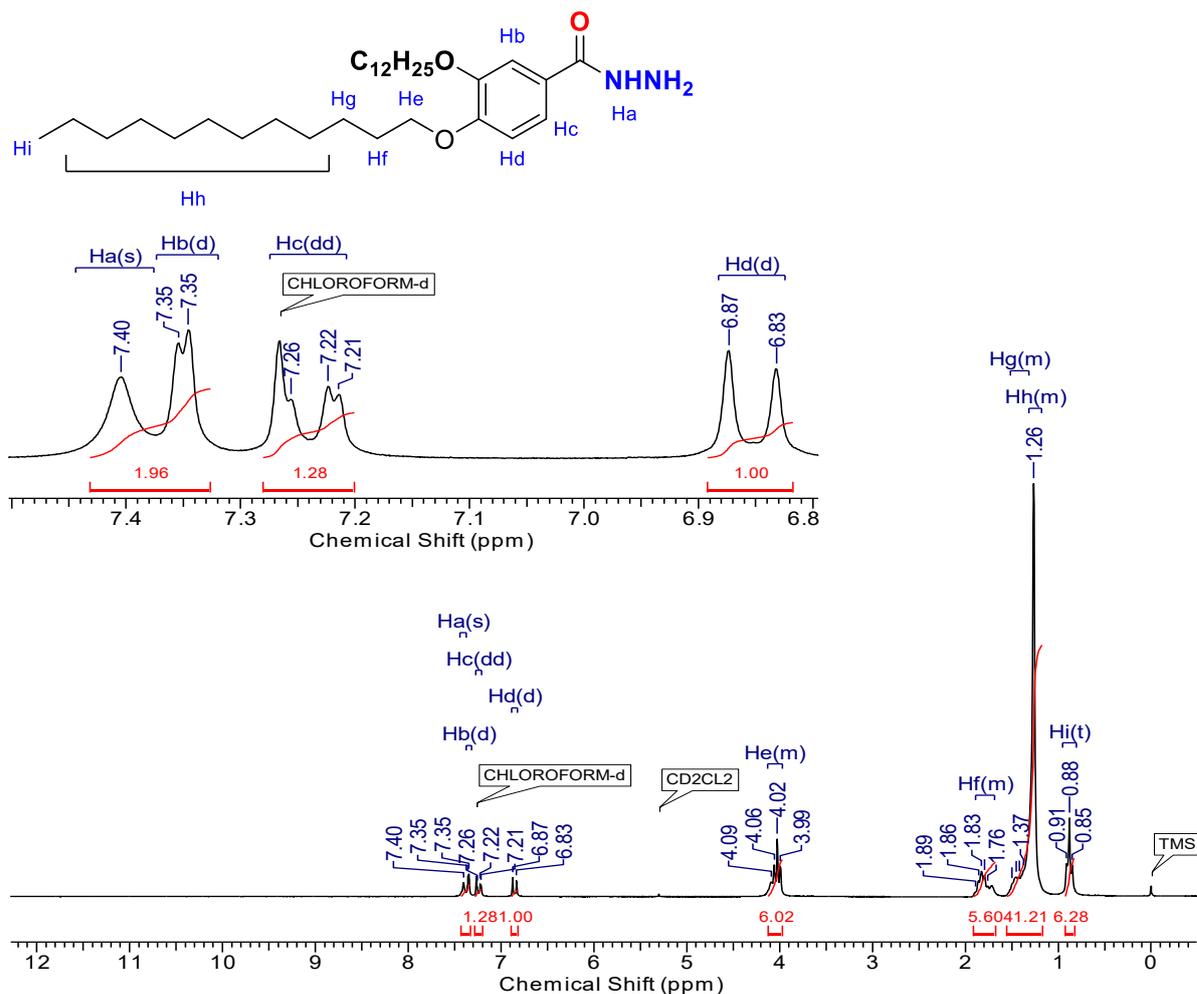
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16
- 17
- 18
- 19
- 20
- 21
- 22
- 23
- 24

1 6.1.2.6 3,4-Bis(dodeciloxi)benzohidrazida (3,4-HZD)

2 Adicionar 3,0 g (5,78 mmol) de 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila um balão
3 de 100 mL, seguido de 50 mL de etanol (ou butanol) e 2,6 mL (57,8 mmol) de
4 hidrazina monoidratada 65% (m/m). Aquecer a mistura reacional até refluxo e deixar
5 por 24 horas. Após isso, verter a mistura quente em 200 mL de água e gelo, filtrar
6 sob vácuo e lavar com água. Recristalizar o sólido resultante em etanol, filtrar a
7 vácuo e lavar com etanol gelado. Rendimento: 78%. P.f.: 104 – 106 °C (lit. 101-102
8 °C)⁵¹. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 0.88 (s, 6 H, -CH₂CH₃), 1.20-1.36 (m, 32H,
9 -CH₂-), 1.37-1.54 (m, 4 H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1.83 (m, 4H, -OCH₂CH₂-), 4.02 (m, 4H,
10 -OCH₂-), 6.85 (d, J=8,3 Hz 1H, Ar-H), 7.24 (dd, J=8,3 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, 1H,
11 Ar-H), 7.40 (s, 1H, O=C-NH-). RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 14,09; 22,67;
12 25,97; 29,09; 29,18; 29,34; 29,37; 29,60; 29,61; 29,67; 31,90; 69,10; 69,34; 112.36;
13 112.48; 119.48; 124.94; 149.05; 152.28; 168.51.

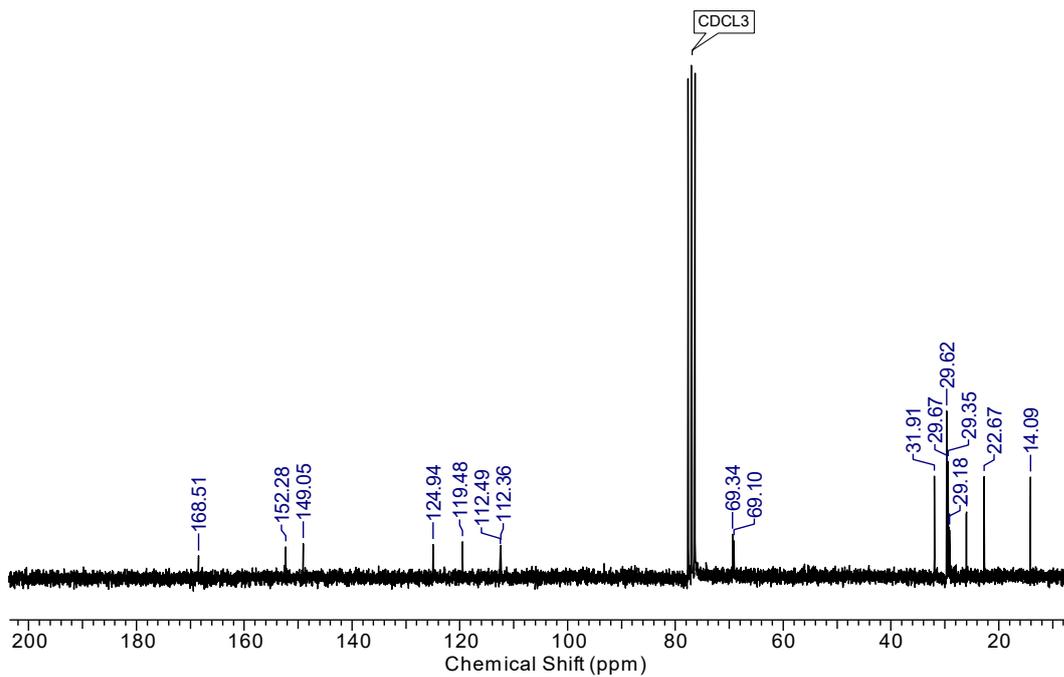
14

15



16

17

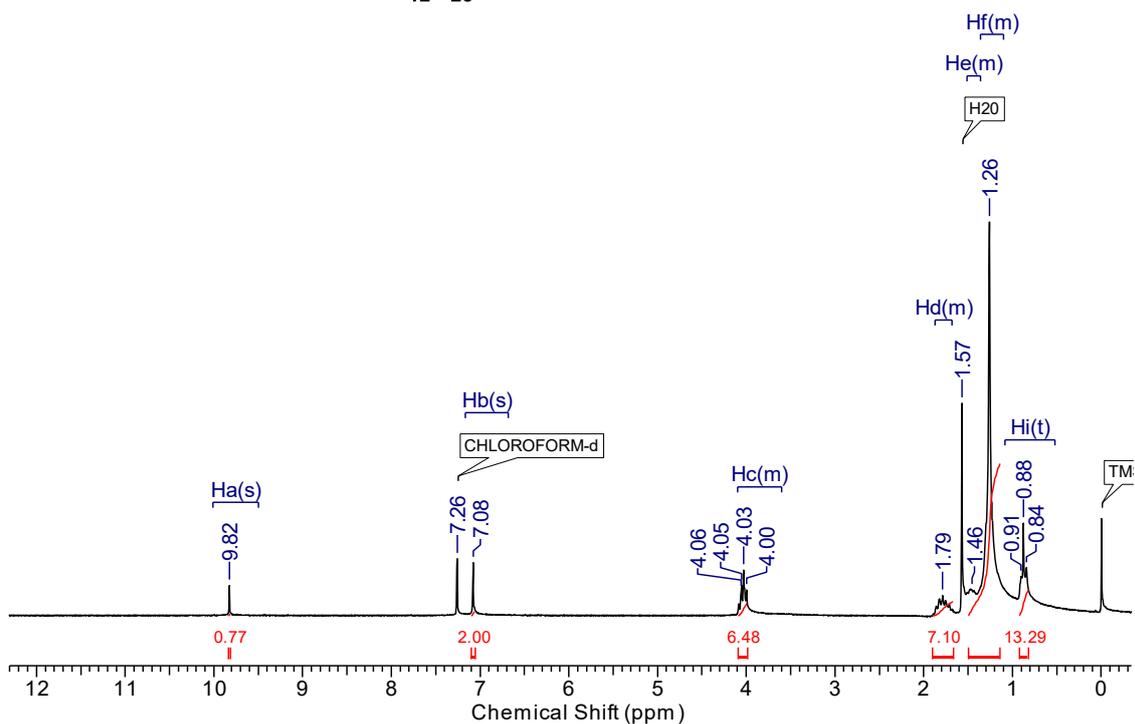
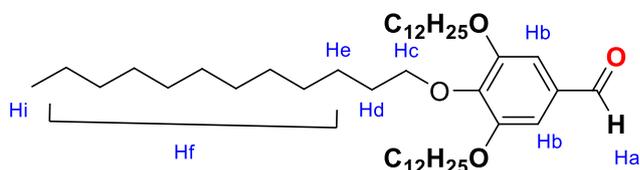


- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16
- 17
- 18
- 19
- 20
- 21

1 6.1.2.7 3,4,5-Tris(dodeciloxi)benzaldeído (3,4,5-ALD)

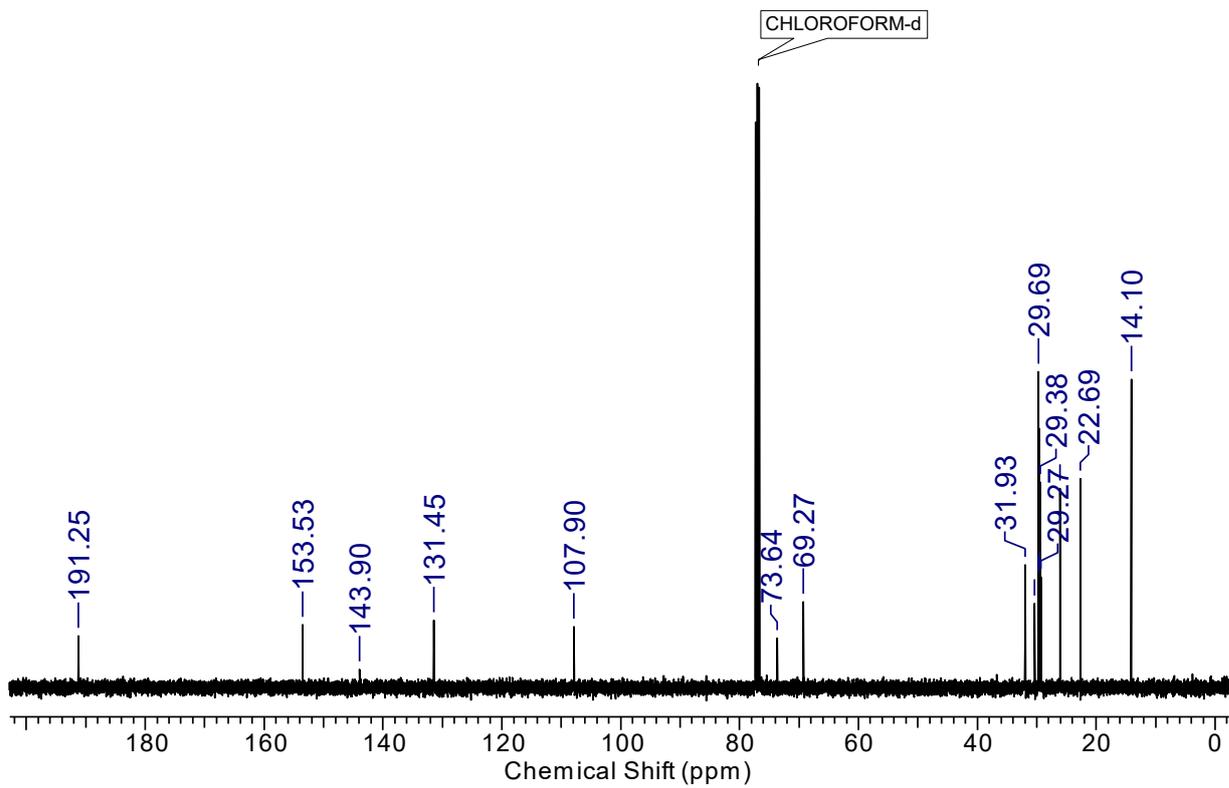
2 Adicionar 2,0 g (3,02 mmol) de 3,4,5 tris(dodeciloxi)fenil)metanol e 75 mL de
3 diclorometano seco a um balão de 150 mL. Em seguida, refrigerar o sistema a 0 °C,
4 com banho de gelo, para poder adicionar 0,65 g (3,02 mmol) de PCC, em cerca de
5 cinco pequenas porções, com intervalo de 10 min entre cada adição. Após a
6 completa adição do PCC, retirou-se o banho de galo e se deixou a mistura a
7 temperatura ambiente, sob agitação, durante 3 horas. Evaporou-se o solvente para
8 obter uma resina escura, que foi purificada em cromatografia em coluna, com
9 diclorometano como solvente. A resina escura pode ser limpa das vidrarias
10 utilizando ácido sulfúrico diluído e bissulfato de sódio pode ser utilizado para
11 redução do cromo. Rendimento: 75%. P.f.: 48 - 49 °C (lit. 48,4 °C) ⁵². RMN -¹H
12 (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, 9 H, -CH₂CH₃), 1.16 - 1.40 (m, 48H, -CH₂-), 1.41 -
13 1.53 (m, 6H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1.79 (m, 6H, -OCH₂CH₂-), 4,04 (m, 6H, -OCH₂-),
14 7,08 (s, 2H, Ar-H), 9,82 (s, 3H, -O=C-H). RMN -¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 14,10;
15 22,69; 26,07; 29,38; 29,69; 31,93; 69,27; 73,64; 107,90; 131,45; 143,90; 153,53;
16 191,25.

17



19

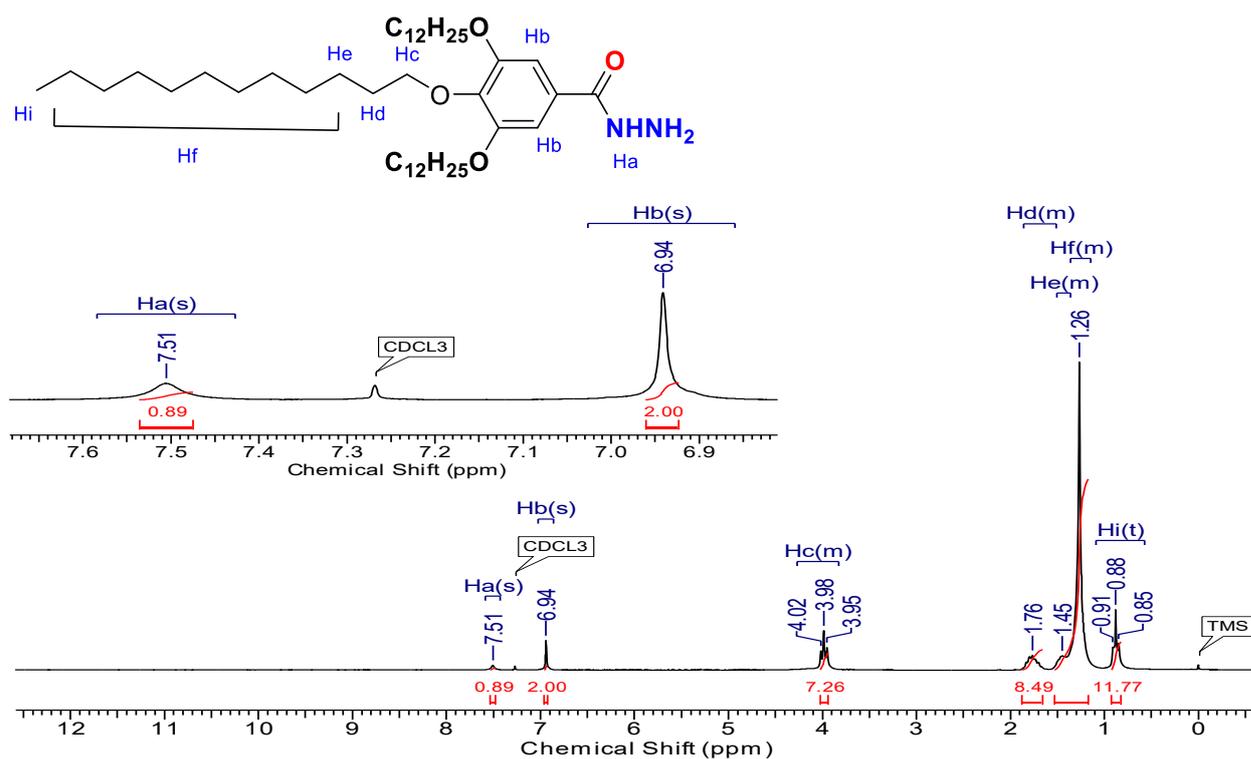
1

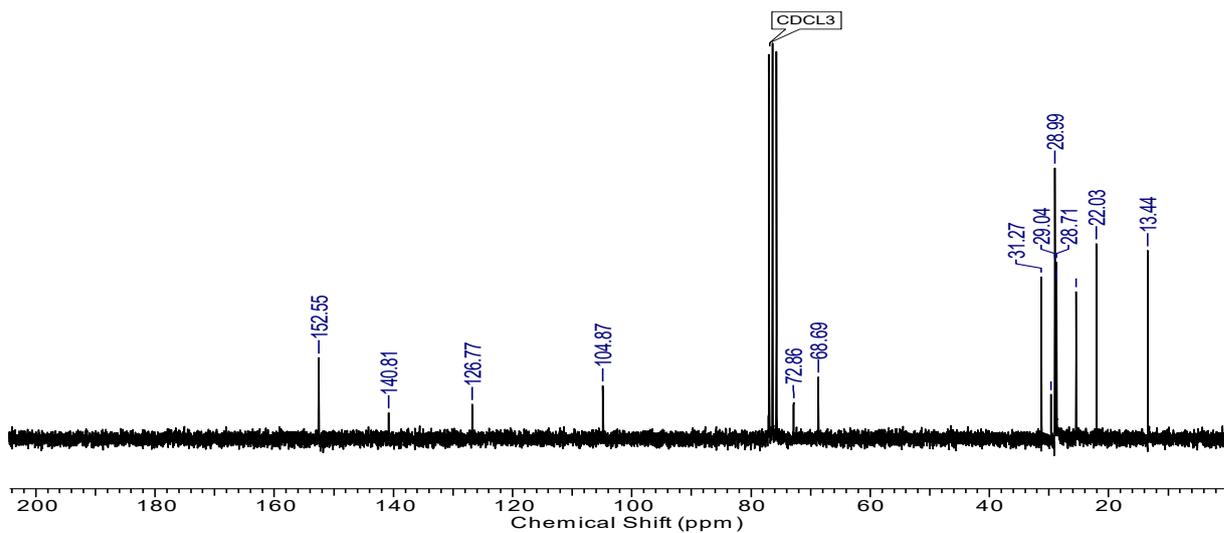


2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

6.1.2.8 3,4,5-Tris(dodeciloxi)benzohidrazida (3,4,5-HZD)

Adicionar 3,0 g (4,26 mmol) de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila a um balão de 100 mL, seguido de 50 mL de etanol (ou butanol) e 1,4 mL (42,6 mmol) de hidrazina monoidratada 65% (m/m). Aquecer a mistura reacional até refluxo e deixar por 24 horas. Após isso, verter a mistura quente e em 200 mL água e gelo, filtrar sob vácuo e lavar com água. Recristalizar o sólido resultante em etanol, filtrar a vácuo e lavar com etanol gelado. Rendimento: 82%. p.f: 112 °C (lit. 114-115 °C)⁵¹. RMN -¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ (ppm): 0.88 (t, 9 H, -CH₂CH₃), 1.18 - 1.39 (m, 48H, -CH₂-), 1.40 - 1.54 (m, 6H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1.76 (m, 6H, -OCH₂CH₂-), 3.98 (m, 6H, -OCH₂-), 6.94 (s, 2H, Ar-H), 7.51 (s, 1H, O=C-NH). RMN -¹³C (CDCl₃, 50 MHz) δ (ppm): 13,44; 22,03; 25,42; 28,71; 28,73; 28,92; 28,99; 29,04; 29,07; 29,66; 31,27; 68,69; 72,86; 104,87; 126,77; 140,81; 152,55.





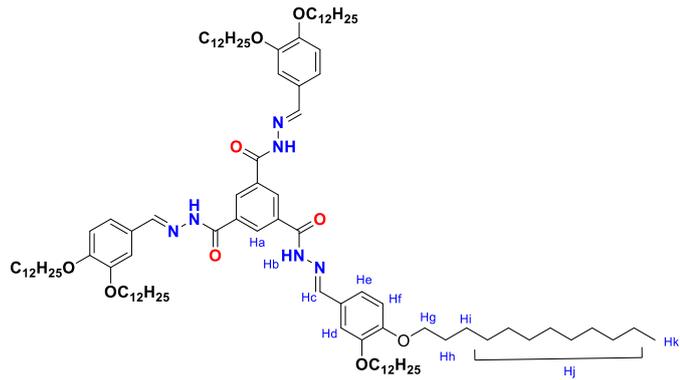
- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16
- 17
- 18
- 19
- 20
- 21
- 22
- 23

1 6.1.2.9 *Final 1*

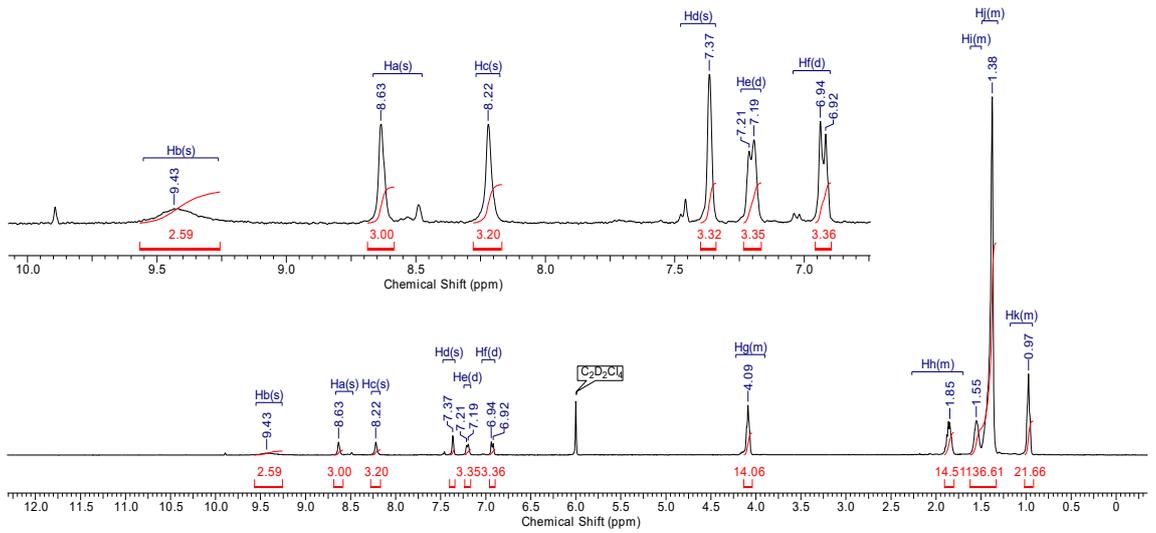
2 Adicionar 50 mg (0,1983 mmol) de 1,3,5-THZD, seguido de 25 mL de etanol e
3 338 mg (0,71 mmol) de 3,4-ALD. Aquecer a mistura reacional até refluxo e deixar
4 por 24 horas. Após isso, filtrar sob vácuo a mistura ainda quente e lavar o sólido com
5 etanol quente. Para recristalizar o sólido resultante, adicionar THF quente até a
6 completa solubilização, adicionar o mínimo de etanol para formar um precipitado
7 persistente, aquecer novamente até a completa solubilização e deixar resfriar
8 lentamente. Filtrar a vácuo, lavar com etanol gelado e secar.

9 Pode ser necessário recristalizar sucessivamente para produzir um material
10 de alta pureza, com objetivo de minimizar perdas, uma centrifuga pode ser
11 empregada para evitar filtrações desnecessárias. Solubilizar em clorofórmio o sólido
12 puro, filtrar em celite e evaporar o solvente, para obter um sólido amarelado com
13 aspecto ceroso. Rendimento: 50%. p.f.: 241 – 246,9 °C *RMN* ⁻¹H (C₄D₂Cl₄, 400
14 MHz, 140 °C) δ (ppm): 0,97 (t, 27 H, -CH₂CH₃), 1,32 – 1,50 (m, 96H, -CH₂-), 1,51 –
15 1,62 (m, 12H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1,85 (m, 12H, -OCH₂CH₂-), 4,09 (m, 12H, -OCH₂-),
16 6,93 (d, J=2,1 Hz, 3H, Ar-H), 7,20 (d, J=1,8 Hz, 3H, Ar-H), 7,37 (s, 1H, Ar-H), 8,22
17 (s, 3H, -C=N-H), 8,63 (s, 3H, Ar-H), 9,43 (s, 3H, O=C-NH). *RMN* ⁻¹³C (CDCl₃ +
18 DMSO-d₆, 50 MHz) δ (ppm): 13,52; 21,98; 25,37; 28,65; 28,98; 31,21; 68,56; 109,85;
19 112,02; 120,88; 122,31; 126,32; 133,77; 148,95; 150,76; 162,68.

20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

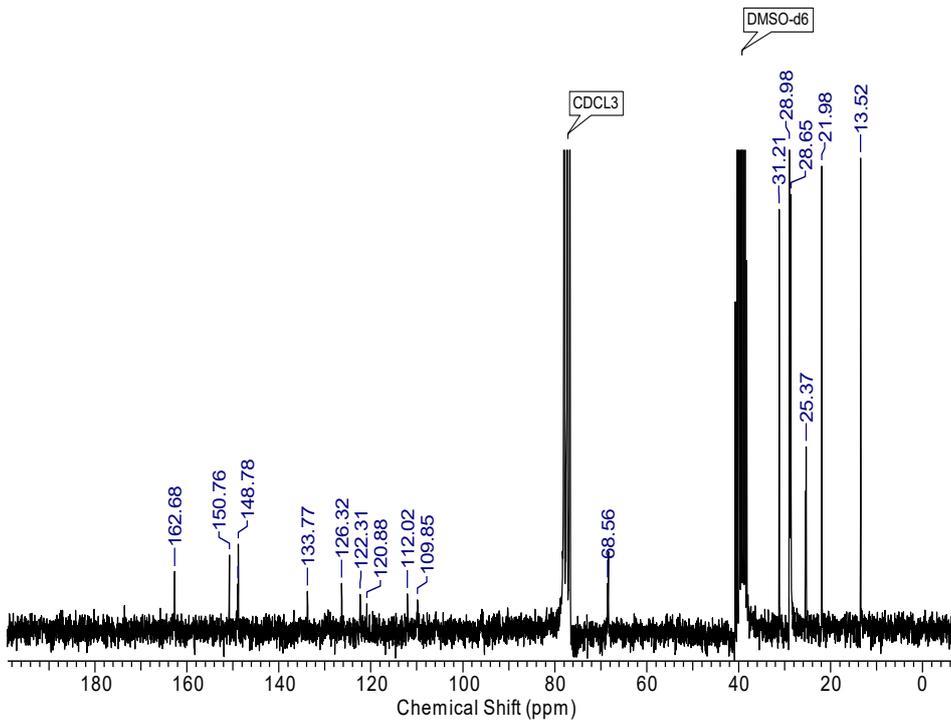


1



2
3

4



5

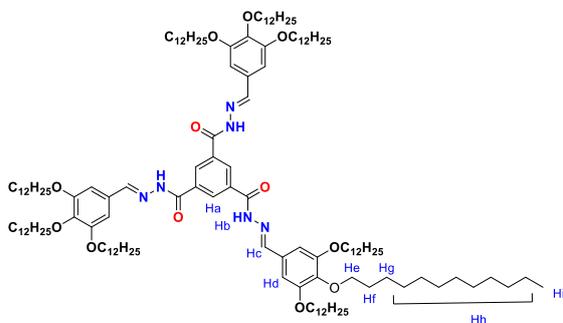
6

7

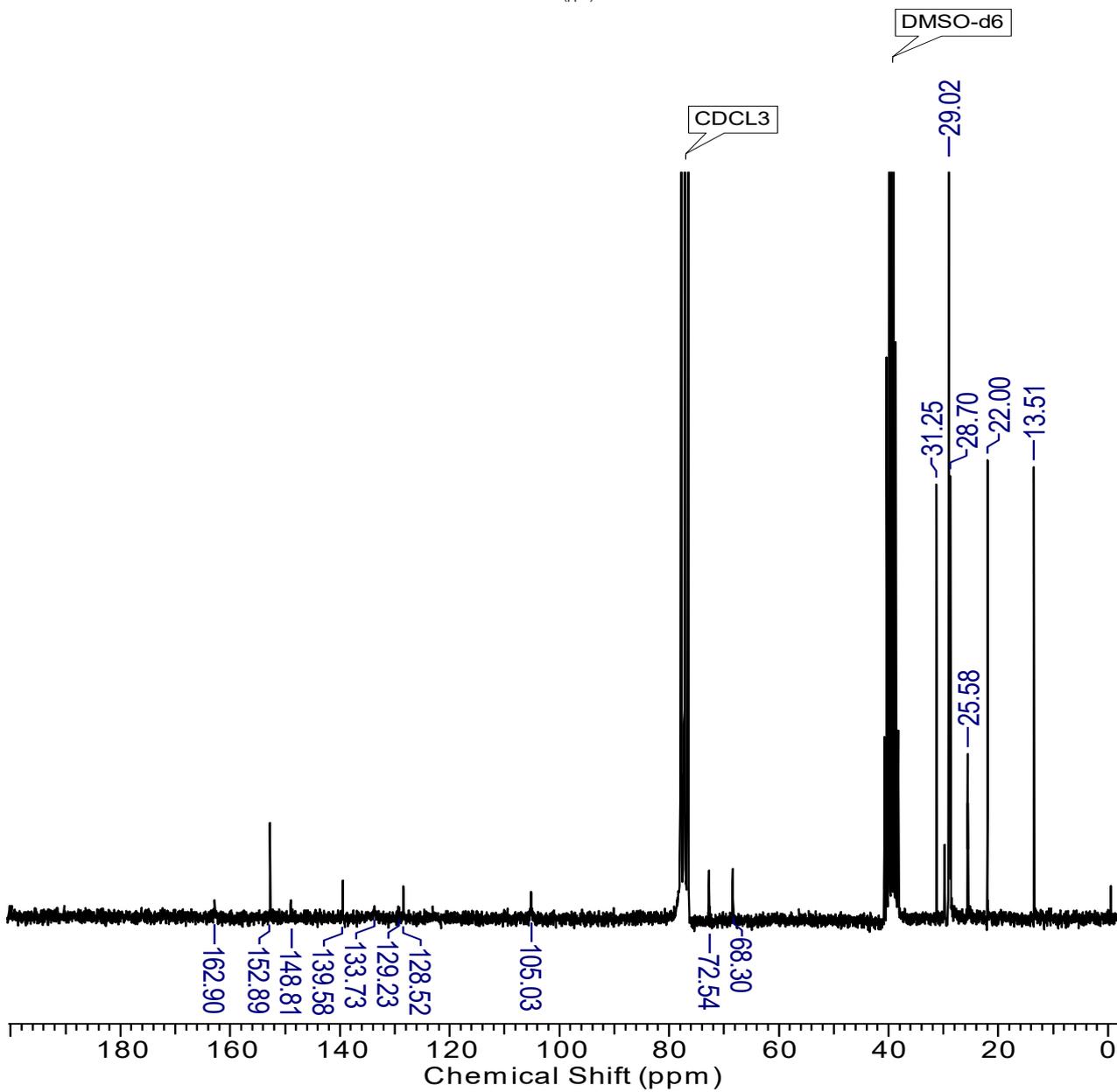
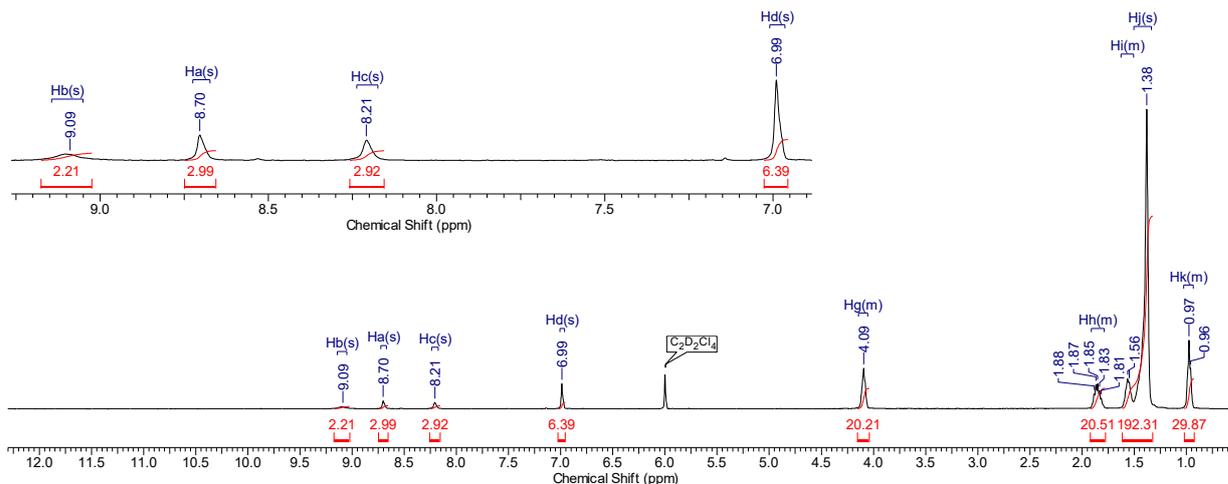
1 6.1.2.10 Final 2

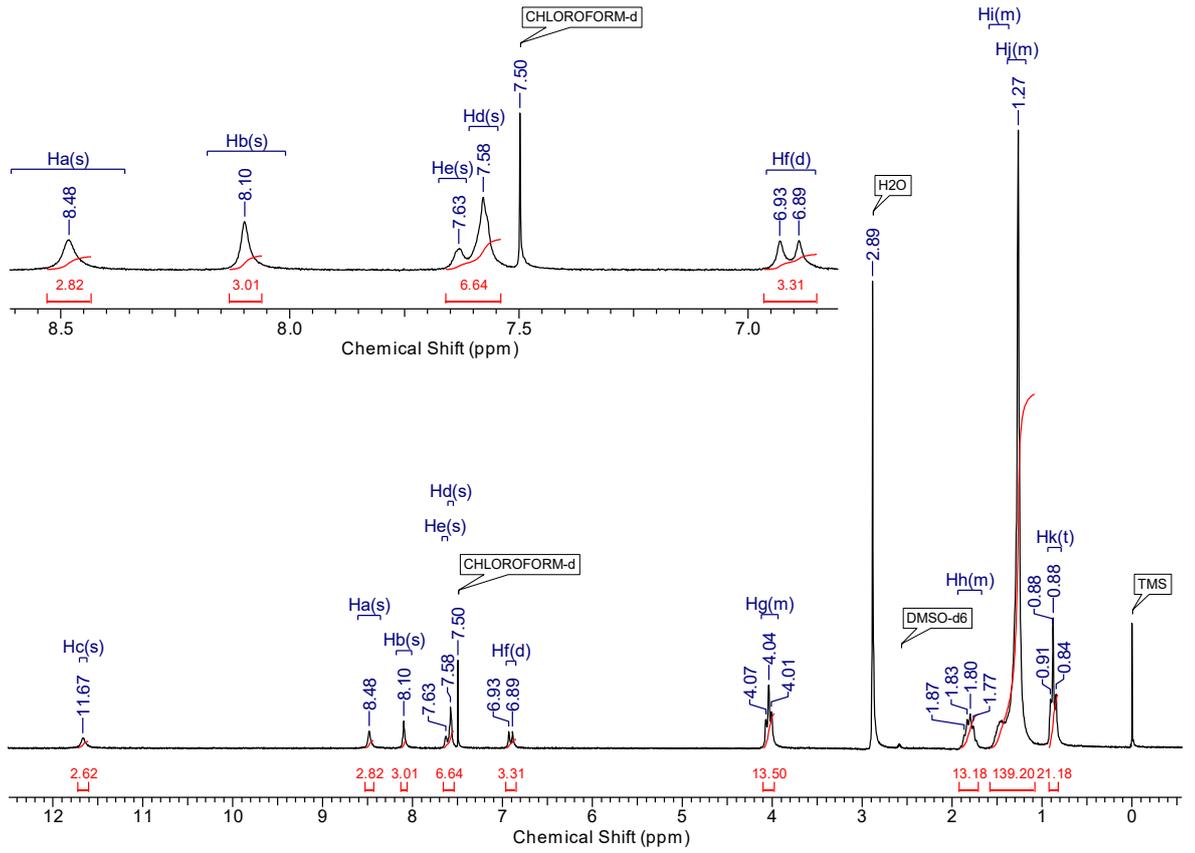
2 Adicionar 50 mg (0,1983 mmol) de 1,3,5-THZD, seguido de 25 mL de etanol e
3 470 mg (0,71 mmol) de 3,4,5-ALD. Aquecer a mistura reacional até refluxo e deixar
4 por 24 horas. Após isso, filtrar sob vácuo a mistura ainda quente e lavar o sólido com
5 etanol quente. Para recristalizar o sólido resultante, adicionar THF quente até a
6 completa solubilização, adicionar o mínimo de etanol para formar um precipitado
7 permanente, aquecer novamente até a completa solubilização e deixar resfriar
8 lentamente. Filtrar a vácuo, lavar com etanol gelado e secar.

9 Pode ser necessário recristalizar sucessivamente para produzir um material
10 de alta pureza, com objetivo de minimizar perdas, uma centrifuga pode ser
11 empregada para evitar filtrações desnecessárias. Solubilizar em clorofórmio o sólido
12 puro, filtrar em celite e evaporar o solvente, para obter um sólido branco com
13 aspecto ceroso. Rendimento: 60%. P.f.: 230 – 239 °C. RMN ¹H (C₄D₂Cl₄, 400 MHz,
14 140 °C) δ (ppm): 0,97 (t, 27 H, -CH₂CH₃), 1,32 – 1,51 (m, 144H, -CH₂-), 1,51 – 1,63
15 (m, 18H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1,85 (m, 18H, -OCH₂CH₂-), 4,09 (m, 18H, -OCH₂-), 6.99
16 (s, 6H, Ar-H), 8,21 (s, 3H, -C=N-H), 8,70 (s, 3H, Ar-H), 9,09 (s, 3H, O=C-NH). RMN
17 ¹³C (CDCl₃ + DMSO-d₆, 50 MHz) δ (ppm): 13,51; 22,00; 25,58; 28,70; 29,02; 31,25;
18 68,30; 72,54; 105,03; 128,52; 129,23; 133,73; 139,58; 148,81; 152,89; 162,90.

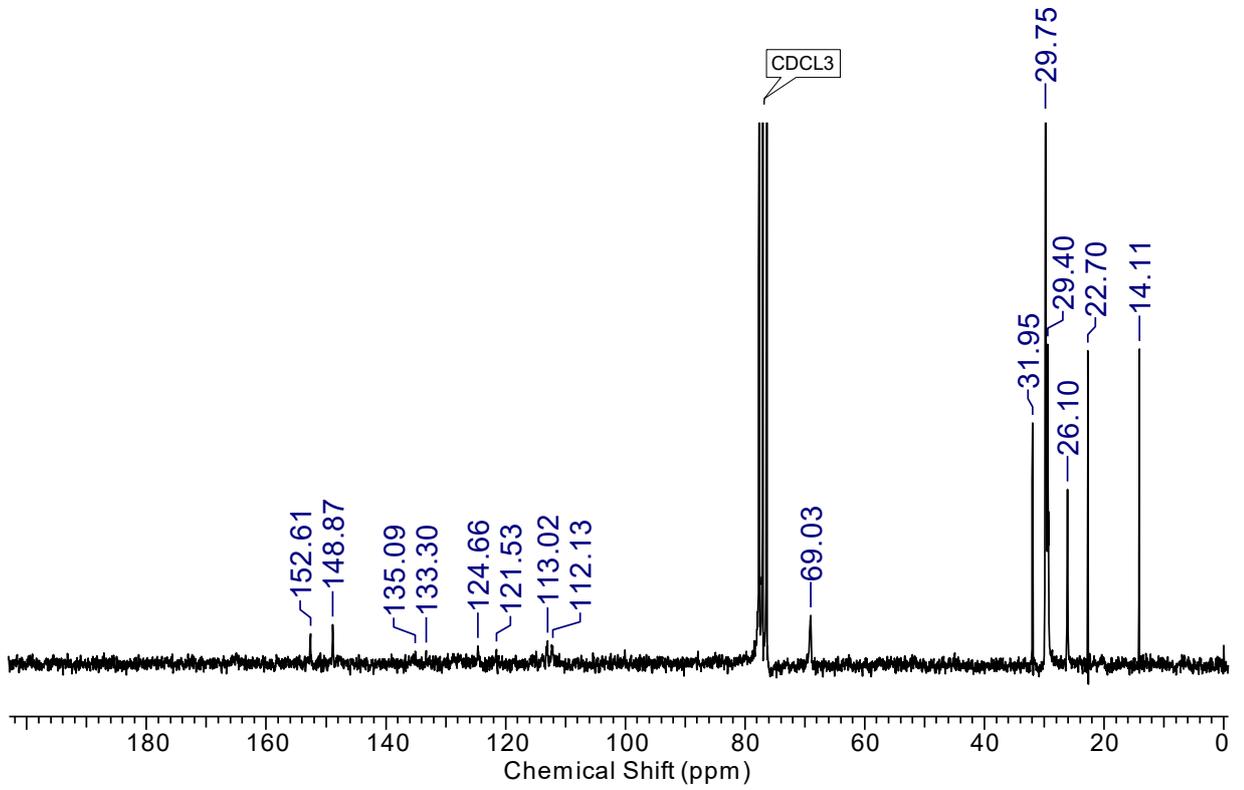


19
20
21
22





1
2



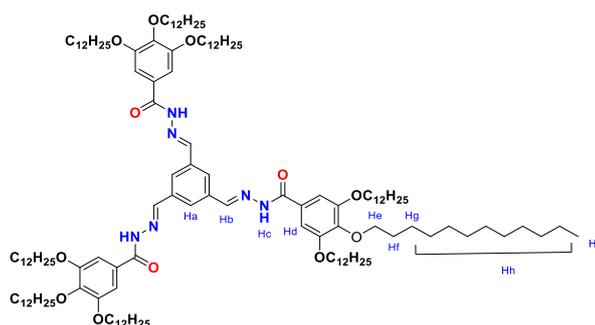
3
4
5

1 6.1.2.12 *Final 4*

2 Adicionar 50 mg (0,1983 mmol) de 1,3,5-TALD, seguido de 25 mL de etanol e
3 765 mg (1,10 mmol) de 3,4,5-HZD. Aquecer a mistura reacional até refluxo e deixar
4 por 24h. Após isso, filtrar sob vácuo a mistura ainda quente e lavar o sólido com
5 etanol quente. Para recristalizar o sólido resultante, adicionar THF quente até a
6 completa solubilização, adicionar o mínimo de etanol para formar um precipitado
7 permanente, aquecer novamente até a completa solubilização e deixar resfriar
8 lentamente. Filtrar a vácuo, lavar com etanol gelado e secar.

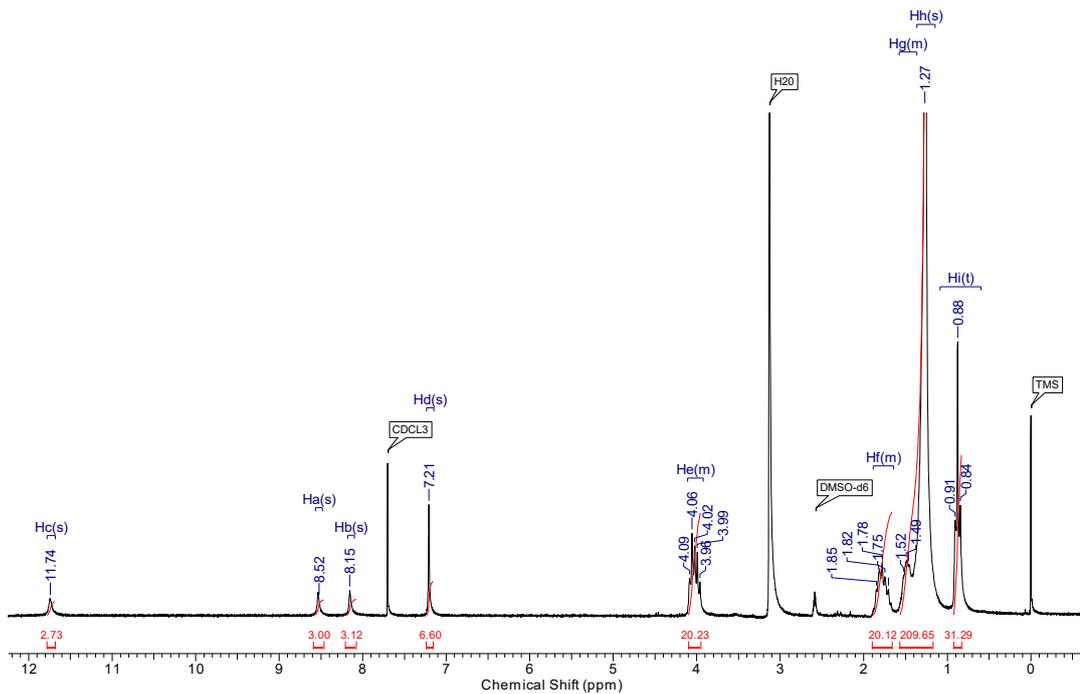
9 Pode ser necessário recristalizar sucessivamente para produzir um material
10 de alta pureza, com objetivo de minimizar perdas, uma centrifuga pode ser
11 empregada para evitar filtrações desnecessárias. Solubilizar em clorofórmio o sólido
12 puro, filtrar em celite e evaporar o solvente, para obter um sólido branco com
13 aspecto ceroso. Rendimento: 80%. P.f.: 230 – 238,8 °C °C. *RMN*⁻¹*H* (*CDCl*₃ +
14 *DMSO-d*₆, 200 MHz) δ (ppm): 0,88 (t, 27 H, -*CH*₂*CH*₃), 1,18 – 1,39 (m, 144H, -*CH*₂-),
15 1,41 – 1,58 (m, 18H, -*OCH*₂*CH*₂*CH*₂-), 1,78 (m, 18H, -*OCH*₂*CH*₂-), 4,02 (m, 18H, -
16 *OCH*₂-), 7,21 (s, 6H, *Ar-H*), 8,15 (s, 3H, -*C=N-H*), 8,52 (s, 3H, *Ar-H*), 11,74(s, 3H,
17 *O=C-NH*). *RMN*⁻¹³*C* (*CDCl*₃ + *DMSO-d*₆, 50 MHz) δ (ppm): 13,51; 22,00; 25,58;
18 28,70; 29,02; 31,25; 68,30; 72,54; 105,03; 128,52; 129,23; 133,73; 139,58; 148,81;
19 152,89; 162,90.

20

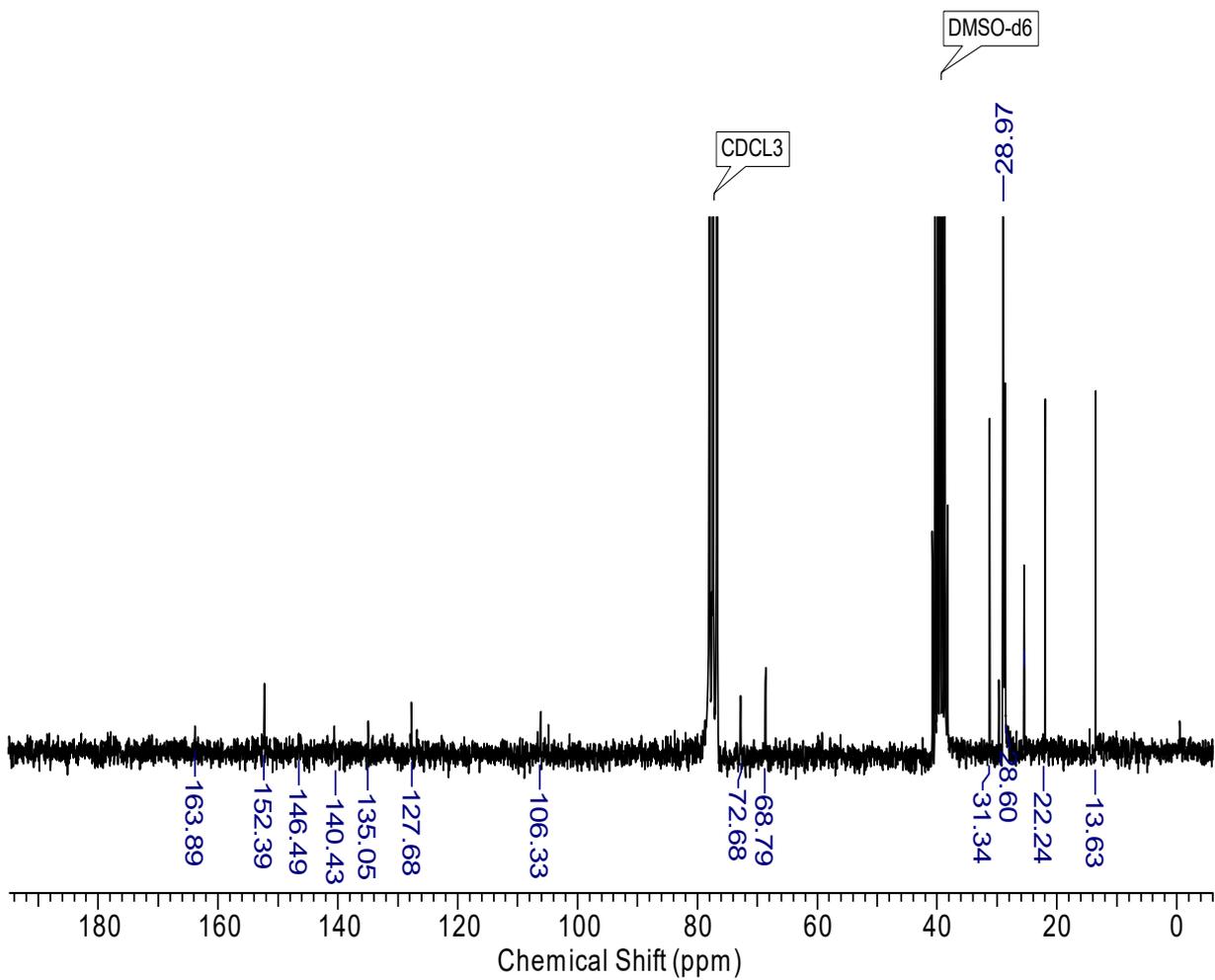


21

22



1
2



3
4

1 **6.1.3 Métodos de caracterização**

2 6.1.3.1 *Caracterização estrutural e pureza*

3

4 6.1.3.1.1 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

5 Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C das moléculas intermediárias e finais
6 foram obtidos através de um espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE
7 DRX, operando na frequência de 200 e 50,4 MHz, para os núcleos de ^1H e ^{13}C ,
8 respectivamente. Os deslocamentos químicos foram apresentados em parte por
9 milhão (ppm), em relação ao padrão interno - tetrametilsilano (TMS). Os solventes
10 utilizados são, são clorofórmio (CDCl_3), dimetilsulfóxido ($\text{DMSO-}d_6$) e metanol
11 ($\text{MeOD-}d_4$).

12 Para os espectros dos compostos finais, utilizou-se cerca de 6 mg de
13 material, dissolvidos em 500 μL de clorofórmio e 100 μL de DMSO ou metanol. No
14 caso dos espectros de ^{13}C , também foi utilizado a mesma concentração e mistura de
15 solvente. As únicas exceções são os espectros realizados a alta temperatura, os
16 quais foram obtidos, em parceria com a o grupo de Pesquisa do Dr. Harald Bock, no
17 Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) (Bordeaux, França), em um
18 espectrofotômetro JEOL ECS-40 operando a 400 MHz, a 140 ° C e tetracloroetano
19 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$) como solvente.

20

21 6.1.3.1.2 Análise elementar (CHN)

22 Para determinar os teores de CHNS/O e, portanto, a pureza dos materiais,
23 empregou-se um analisador elementar modelo 2400 Série II, da marca PerkinElmer.

24 As amostras foram secas a 120 °C, em estufa a vácuo, por 3 horas, para
25 remoção de qualquer água, ou solvente, residual.

26

27 6.1.3.2 *Caracterização térmica e mesomórfica*

28

29 6.1.3.2.1 Análise termogravimétrica

30 A temperatura de perda de massa das moléculas finais foi determinada com
31 um analisador termogravimétrico modelo TGA-50, da marca Shimadzu, com
32 aquecimento de 10 °C a 900 °C, a uma taxa de 10 °C \cdot min $^{-1}$, fluxo de nitrogênio de 50
33 mL \cdot min $^{-1}$ e célula de platina.

1

2 6.1.3.2.2 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

3 Os pontos de fusão, de todas as moléculas, e as imagens das texturas, dos
4 materiais mesomórfico, foram obtidos com auxílio um microscópio óptico de luz
5 polarizada modelo BX53, equipado com uma câmera DP73, ambos da marca
6 Olympus, e uma placa de aquecimento modelo FP 82 HT Hot-Stage, da marca
7 Mettler Toledo.

8

9 6.1.3.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

10 As análises de variação de entalpia e temperaturas de transição, para as
11 moléculas finais, foram realizadas em um calorímetro modelo Q2000, da marca TA
12 com uma faixa de trabalho entre -50 °C e 250 °C, com taxa de aquecimento, ou
13 resfriamento, de 10 °C·min⁻¹, e um fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹.

14

15 6.1.3.2.4 Difratometria de raios X (DRX)

16 Para a obtenção dos difratogramas dos compostos finais se utilizou um
17 difratômetro modelo X'Pert-Pro, equipado com um detector X'Celerator, ambos da
18 marca Malvern Panalytical. A radiação utilizada Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com uma
19 potência aplicada de 1,2 kVA. A variação de temperatura foi controlada pela Unidade
20 de Controle de Temperatura TCU2000 (Anton Paar). A preparação da amostra
21 envolveu a deposição de uma pequena quantidade do composto em um substrato
22 de vidro, que foi então aquecido até atingir a fase isotrópica e rapidamente resfriado
23 até a temperatura de medição. A temperatura selecionada, para ambos os materiais,
24 foi de 200 °C, com objetivo de minimizar a degradação térmica, principalmente para
25 o F1. Posteriormente, outros espectros foram obtidos até atingir a temperatura
26 ambiente.

27

28 6.1.3.3 *Caracterização da fotoisomerização*

29

30 6.1.3.3.1 Absorção e emissão

31 Para a obtenção dos espectros de absorção, na região UV-vis, das moléculas
32 finais, executou-se as análises em um espectrofotômetro espectrômetro UV-2600i,
33 da marca Shimadzu. Preparou-se soluções com concentrações de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ e
34 clorofórmio como solvente, que também foram usadas nos experimentos de

1 emissão. As cubetas utilizadas foram de quartzo, com 1 cm de caminho ótico. Para
2 os experimentos de fotoisomerização, irradiou-se as amostras de forma periódica,
3 em uma caixa escura, equipada com uma lâmpada fluorescente de 310 nm, de 10
4 W, ou uma lanterna LED de 365 nm, de 10 W. Entre cada uma dessas irradiações,
5 registrou-se os espectros de absorção.

6 Para o experimento de emissão, utilizou-se um Fluorímetro F7000, da marca
7 Hitachi, com cubeta de quartzo de 4 faces polidas, com 1 cm de caminho ótico. As
8 soluções foram excitadas em seus máximos de absorção. As soluções referentes
9 aos isômeros Z foram provenientes do experimento de absorção, assim que não
10 houve mais variação da absorção com a incidência de luz UV, considerou-se
11 conversão total e se realizou a medida de emissão.

12

13 6.1.3.3.2 RMN

14 Para os experimentos de fotoisomerização, no RMN, utilizou-se o mesmo
15 espectrômetro modelo AVANCE DRX (200 MHz). Os espectros foram realizados
16 com 6 mg de material, dissolvidos em 500 μL de CDCl_3 e 100 μL de DMSO-d_6 . Para
17 executar a irradiação de luz da amostra, transferiu-se do tubo de RMN para uma
18 cubeta de quartzo. Como fonte de luz UV, empregou-se a lanterna LED de 365 nm,
19 10 W, e a lâmpada fluorescente de 310 nm, 10 W, para F2 e F4, respectivamente,
20 assim como nos experimentos de absorção.

21

22 **6.1.4 Métodos de desenvolvimento de sistemas supramoleculares**

23

24 6.1.4.1 *Gelificação*

25 Para a formação do gel se adicionou 40 mg de F1 em 380 μL de benzeno e
26 se aqueceu para completar a solubilização, o gel se formou no resfriamento. A fonte
27 de luz UV utilizada para irradiar o gel foi a lanterna led de 365 nm e 10 W de
28 potência.

29

30 6.1.4.2 *Complexação*

31 Para demonstrar, de forma simples, a capacidade desses materiais se
32 complexarem com metais, preparou-se quatro misturas, com 2 mL de uma solução
33 com 3 mg/mL de cada um dos materiais (F1, F2, F3 e F4), solubilizados em

1 clorofórmio, e uma ponta de espátula de nitrato de cobre. Além disso, uma quinta
2 mistura, apenas com clorofórmio e nitrato de cobre, também, foi preparada para ser
3 utilizada como referência.

4

5