



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**EFEITO DE DIFERENTES HETEROCICLOS
NITROGENADOS E DO GRUPO AZO SOBRE CRISTAIS
LÍQUIDOS CURVADOS**

MANUELA SANTOS CORRÊA

Florianópolis
Dezembro/2025

Manuela Santos Corrêa

**EFEITO DE DIFERENTES HETEROCICLOS
NITROGENADOS E DO GRUPO AZO SOBRE CRISTAIS
LÍQUIDOS CURVADOS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof. Dr. Eduard Westphal

Msc. Monike da Silva Kutz

Florianópolis
Dezembro/2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente aos meus orientadores, Prof. Eduard e Msc. Monike. Durante esses mais de três anos, vocês estiveram ao meu lado (com muita paciência) ensinando, rindo das minhas trapalhadas e me guiando por esse caminho tão desafiador que é a síntese. Eu via nos olhos de vocês a tristeza quando meu cristal líquido não dava certo, e percebia que essa decepção não vinha do insucesso da pesquisa, mas do desejo genuíno de que eu sentisse a alegria de sintetizar meu próprio cristal líquido. Isso reflete o quanto a nossa relação foi além da orientação acadêmica, tornou-se uma amizade verdadeira, construída com tanto carinho que vai além da vida do laboratório. Também agradeço ao Prof. Hugo, que mesmo não sendo meu orientador diretamente, me deu a bolsa de IC para que pudesse continuar minha pesquisa e sempre foi muito querido comigo.

Agradeço a minha família, principalmente as três mulheres que me criaram, minha mãe, minha tia (Te) e minha avó. Vocês foram exemplo de força na minha vida. Sei dos sacrifícios que vocês tiveram que fazer para me criar, do décimo terceiro todo gasto em apostilas e uniformes, que mesmo cansadas faziam listas imensas para me ajudar a estudar para as provas, com ditados, contas e sambas enredos. Obrigada por me ensinarem que o caminho da educação é o único que vale a pena ser seguido. Essa vitória antes de ser minha é de vocês. Também agradeço meu pai e meus irmãos por acreditarem em mim e me darem todo o apoio para continuar.

Agradeço ao laboratório do GPM3, minha casa dentro da UFSC, e a todos os seus integrantes, André, Antônio, Érica, Gustavo, Julia, Leonardo e Sabrina (minha irmã de laboratório). Vocês transformaram a vida acadêmica em algo muito mais leve, cheio de risadas duvidosas e trivias pós almoço. Obrigada por todos os momentos de desabafo feitos naquela salinha, com vocês percebi que nunca estarei sozinha nessa vida de pesquisadora. Também agradeço aqui meus amigos de Bloco da Colina, Herica, Wil e Feik, os cafés da colina são muito mais especiais quando vocês estão juntos.

Agradeço à UFSC por todo o aprendizado e espaço cedido para realizar a minha pesquisa. Também agradeço a Universidade de Bordeaux e a Universidade Martin Luther University Halle-Wittenberg por realizarem análises para que este trabalho pudesse ser concluído.

Agradeço ao Departamento de Química por esses cinco anos de aprendizado. Mesmo diante das dificuldades, como a falta de água e de infraestrutura, a ciência sempre prevaleceu. Em especial, expresso minha gratidão a alguns professores que me mostraram que ensinar vai

muito além de possuir um título de doutor. Ensinar é ter respeito pelas diferentes realidades, paciência para explicar quantas vezes forem necessárias e, acima de tudo, amor por essa ciência tão linda que é a Química. Meu sincero agradecimento aos professores: Daniela Mezalira, Alexandre Parize, Juliana Paula da Silva, Luis Henrique Lacerda, Tatiane Maranhão, Ricardo Ferreira Affeldt e Eduardo Carasek.

Obrigada Vitória, Heloisa e Betania, por serem meu pilar quando tudo desabou. Por chorarem comigo nas dificuldades e celebrarem comigo cada conquista, por menor que fosse. Não houve um só momento de alegria que vocês não tenham compartilhado comigo, seja estando na mesma cidade, em Itajaí ou do outro lado do Atlântico. Vocês representam a amizade mais linda que eu poderia ter, e por mais que eu tente, não consigo colocar em palavras tudo o que significam para mim, mas sei que vocês sabem. Agradeço também aos meus amigos de longa data Heitor, Igor, João, Crock, Marin, meus irmãos de coração. Obrigada por acreditarem nos meus sonhos, por sonharem junto comigo e, principalmente, por sempre estarem presentes quando eu preciso — sempre, sem exceção.

Agradeço também aos amigos que a graduação me deu, Gabriely, Ana Rebeca, Thales, Gabriel, Maria Cláudia, Larissa, Luísa, Guilherme, Lucas Puhl, Juan, Matheus Yago e Edilon. Mas em especial mesmo, ao Bruno, meu parceiro de crime desde o primeiro trabalho juntos. Nossa conexão foi de almas. Bruno, você me deu força para continuar nessa louca vida de graduação, obrigada pela paciência de me ensinar analítica cada vez que eu preciso e por ser um abraço amigo depois de horas ao lado de uma coluna cromatográfica que não separou nada.

Por fim, agradeço à Deus por ter colocado tanta gente incrível no meu caminho como descrevi acima. Obrigada Espírito Santo, por ter guiado minha fé até aqui e não ter me deixado abalar nem por um segundo, mesmo quando o mar não estava tranquilo Tu me chamaste pelo nome e me fizestes acreditar que eu poderia sim a seguir para águas mais profundas pois jamais me abandonarias.

Quando Jesus acabou de falar, disse a Simão: "Vá para onde as águas são mais fundas e lancem as redes para a pesca". Simão respondeu: "Mestre, trabalhamos a noite inteira e não pegamos nada. Mas, porque és tu quem está dizendo isto, vou lançar as redes" (Lc, 5,4-5)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Os Cristais Líquidos	14
2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	14
2.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos	16
2.2.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	16
2.2.1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados	17
2.3 Heterociclos	20
2.4 Grupos Azo	21
3. OBJETIVOS	24
3.1 Objetivos gerais	24
3.2 Objetivos Específicos	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Caracterizações Estruturais dos Materiais	25
4.2 Caracterizações Térmicas dos Materiais	25
7.1.1 4.2.1 Microscópio Ótico de Luz Polarizada (MOLP)	25
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	26
4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	26
4.2.4 Difractometria de Raios X (XRD).....	26
4.3 Caracterização Fotofísicas dos Materiais	26
4.4 Segurança no laboratório e tratamento de resíduo.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Rotas Sintéticas.....	28
5.1.1. Molécula TIAZ	28
5.1.2. Molécula TZAZ	30
5.2 Caracterizações Estruturais.....	32

5.3 Caracterizações térmicas	35
5.4 Caracterizações Fotofísicas.....	46
6. CONCLUSÃO.....	48
7. SÍNTESES	49
8. REFERÊNCIAS	58

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Representação genérica da ordem molecular do sólido cristalino, do cristal líquido termotrópico e do líquido isotrópico.	15
Figura 2. Exemplos das anisotropias dos cristais líquidos.	15
Figura 3. Representação simplificada das mesofases calamíticas.	16
Figura 4. Representação simplificada das mesofases discóticas.	17
Figura 5. Estrutura básica genérica de um cristal líquido curvado.	17
Figura 6. Exemplo molécula bastão de hóquei.	18
Figura 7. Ilustração demonstrando a disposição molecular responsável pelas propriedades ferroelétricas e antiferroelétricas em moléculas aquirais de cristais líquidos termotrópicos curvados. As setas representam a direção da polarização em cada camada.	18
Figura 8. Origem da quiralidade em CLTCs decorre da correlação entre a normal à superfície, o vetor de inclinação e o eixo polar, resultando em configurações positivas (mão direita – azul) ou negativas (mão esquerda – vermelho)	19
Figura 9. Exemplo da geração de mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas, tanto racêmicas quanto quirais, resultantes da interação entre a curvatura e a inclinação dos mesógenos.	20
Figura 10. Exemplos de heterociclos empregados em cristais líquidos termotrópicos curvados e seus respectivos ângulos e momentos de dipolo.	21
Figura 11. Representação da isomeria cis-trans em azocompostos.	22
Figura 12. Espectros de absorção no UV-vis para o isômeros E-azobenzeno (linha grossa) e Z-azobenzeno (linha pontilhada).	22
Figura 13. Estruturas moleculares dos compostos finais TIAZ e TZAZ propostos.	24
Figura 14. Funcionamento básico de um Microscópio Ótico de Luz Polarizada.	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 15. Mecanismo de reação click para a formação do heterociclo 1,2,3-triazol.	31
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 75 °C) em TCE- d_2 do composto final TIAZ	33
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 100 °C) em TCE- d_2 do composto final TZAZ	34
Figura 18. Espectro IV dos compostos finais TIAZ e TZAZ em comparação com o precursor contendo o grupo alcino terminal (16).	Erro! Indicador não definido.
Figura 19. Termograma de TGA do composto TIAZ	36
Figura 20. Termograma de TGA do composto TZAZ	36

Figura 21. Caracterização das mesofases do composto TIAZ por MOLP. a) Transição do líquido isotópico para a fase nemática em 285 °C; b) Fase SmC com alinhamentos paralelos e perpendiculares das moléculas a 190 °C; c) Estado cristalino em 85 °C.	38
Figura 22. Caracterização das mesofases do composto TZAZ por MOLP. a) Transição do líquido isotópico para a mesofase esméctica C a 234 °C; b) Estado cristalino em 151 °C.....	38
Figura 23. Termogramas de DSC das moléculas TIAZ e TZAZ	40
Figura 24. Difratoograma da molécula TIAZ durante resfriamento.....	42
Figura 28. X-scan para a molécula TZAZ . a) WAXs do TZAZ b) SAXs do TZAZ	45
Figura 29. Fotoisomerização do isômero E para a Z das moléculas TIAZ e TZAZ	46
Figura 30. Fotoisomerização do isômero Z para o E dos compostos TIAZ e TZAZ	47

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Rota sintética para a molécula TIAZ	29
Esquema 2. Mecanismo de Formação do heterociclo 1,3,4-tiadiazol.	30
Esquema 3. Rota sintética para a molécula final TZAZ	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos mesógenos.	41
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Centro Curvado
CL	Cristal Líquido
CLLs	Cristais Líquidos Liotrópicos
CLTs	Cristais Líquidos Termotrópicos
CLTC	Cristal Líquido Termotrópico Curvado
Cr	Sólido Cristalino
Col	Mesofase Colunar
Col_r	Mesofase Colunar Retangular
Col_h	Mesofase Colunar Hexagonal
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês Differential Scanning Calorimetry)
DRX	Difratometria de raios X
EPI	Equipamento de Proteção Individual
GC	Grupos Conectores
Iso	Líquido Isotrópico
IV	Infravermelho
MOLP	Microscópio Óptico de Luz Polarizada
N	Mesofase Nemática
N_c	Mesofase Nemática Colunar
OFET	Transistores de Efeito de Campo Orgânicos (do inglês <i>Organic Field-Effect Transistors</i>)
OLED	Diodos Orgânicos Emissores De Luz (do inglês <i>Organic Light Emitting Diode</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmC	Mesofase Esmética C,
TCE-d₂	Tetracloroetano Deuterado
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-vis	Ultravioleta e Visível

RESUMO

Nas últimas décadas, o interesse no estudo e na aplicação dos cristais líquidos (CLs) em tecnologias de ponta, tais como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), sensores e células solares vem crescendo significativamente. Diante desse cenário de ampla relevância científica e tecnológica, a investigação dos aspectos estruturais desses materiais tornou-se um grande foco de pesquisa. Esse esforço concentra-se especialmente na compreensão das propriedades mesomórficas e no desenvolvimento de estratégias de modificação molecular para o ajuste fino de suas estruturas químicas, visando ao alcance de características otimizadas para aplicações específicas. Nesse contexto, destaca-se o papel dos heterociclos e de grupos conectores do tipo azo (N=N), que exercem forte influência tanto nas propriedades mesomórficas quanto em fenômenos como a fotoisomerização. Com o objetivo de compreender como diferentes ângulos de curvatura e naturezas químicas dos heterociclos impactam o comportamento mesomórfico desses materiais, este estudo propôs a síntese de dois novos azo-compostos, contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,2,3-triazol. Mais de 20 moléculas intermediárias foram sintetizadas e caracterizadas. Os compostos foram sintetizados com êxito, sendo caracterizados estruturalmente via RMN de ^1H e de ^{13}C , ponto de fusão e IV. Além disso, as moléculas finais apresentaram propriedades líquido-cristalinas com formação de mesofases enantiotrópicas em amplas faixas de temperatura, conforme investigado pelas análises térmicas de MOLP, DSC e DRX. Enquanto o composto com heterociclo 1,2,3-triazol apresentou mesofases esméctica C, o composto com heterociclo 1,3,4-tiadiazol apresentou mesofases do tipo esméctica C e nemática. O composto contendo o heterociclo 1,3,4-tiadiazol apresentou faixas de mesofases mais amplas e maiores temperaturas de transição de fases em decorrência de seu maior ângulo de curvatura. Ambos os compostos apresentaram efetiva fotoisomerização reversível da conformação *E* para *Z*.

Palavras-chave: Cristais Líquidos, Azo-compostos, Heterociclos, 1,3,4-tiadiazol, 1,2,3-triazol.

1. INTRODUÇÃO

A evolução humana está associada ao desenvolvimento de materiais. Diversos períodos históricos são caracterizados pelos materiais predominantes em sua utilização, como a Idade da Pedra, do Bronze, da Cerâmica, do Vidro e, mais recentemente, dos Polímeros, entre outros. A necessidade de compreensão de como tais materiais funcionavam e como melhorá-los foi uma das alavancas para o desenvolvimento científico.

Atualmente, a humanidade vive a era digital, marcada pela produção contínua de dispositivos eletrônicos cada vez mais eficientes. Inicialmente baseados em materiais inorgânicos, como silício e metais, esses dispositivos vêm sendo gradualmente substituídos por materiais orgânicos devido às suas vantagens, incluindo menor peso, flexibilidade mecânica, estabilidade química e facilidade de síntese e processamento.

Dentre os materiais orgânicos, os cristais líquidos (CLs) destacam-se por suas propriedades únicas, como auto-organização molecular, mobilidade de cargas e resposta rápida a estímulos externos, incluindo variações térmicas e aplicação de campos elétricos e magnéticos. Essas características os tornam atrativos para aplicações no desenvolvimento de telas flexíveis, como nos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*), sensores e células fotovoltaicas.

No entanto, apesar dos avanços já alcançados, ainda há um vasto campo a ser explorado na ciência dos CLs. Para isso, é importante aprofundar a compreensão sobre a relação entre estrutura molecular e as propriedades mesomórficas e fotofísicas, visando otimizar desempenho e descobrir novas funcionalidades.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar novos cristais líquidos contendo o grupo azobenzeno, porém variando o heterociclo presente em sua estrutura molecular. A estratégia visa investigar como variações no momento de dipolo e na curvatura molecular influenciam as propriedades mesomórficas, incluindo as faixas de temperatura de mesofase e o tipo de organização molecular. Além disso, a inserção de grupos funcionais azo (-N=N-), confere propriedades foto-isomerizáveis *trans-cis-trans* reversíveis, possibilitando o controle da ordem molecular por meio de irradiação em diferentes comprimentos de onda. Essa característica torna os CLs potenciais materiais para aplicações em dispositivos de armazenamento óptico de dados, sensores químicos, interruptores fotoquímicos, catalisadores fotoativos e motores moleculares.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os Cristais Líquidos

Os cristais líquidos são considerados como um quarto estado da matéria, uma vez que combinam propriedades intermediárias entre os estados líquido isotrópico e sólido cristalino, exibindo simultaneamente, fluidez e organização molecular, além de características exclusivas deste estado.¹ Uma vez que esses materiais apresentam um estado da matéria adicional, eles também exibem, no mínimo, uma transição de fase a mais comparada com materiais sólidos ordinários, denominadas de “fases líquido-cristalinas”.^{1,2}

Por definição, materiais que apresentam tais propriedades são chamados de *mesógenos* e as fases líquido-cristalinas também podem ser reportadas como *mesofases*. O prefixo “meso” nos termos é proveniente da palavra grega *meso*, que significa “no meio”, indicando a intermedialidade deste estado.³

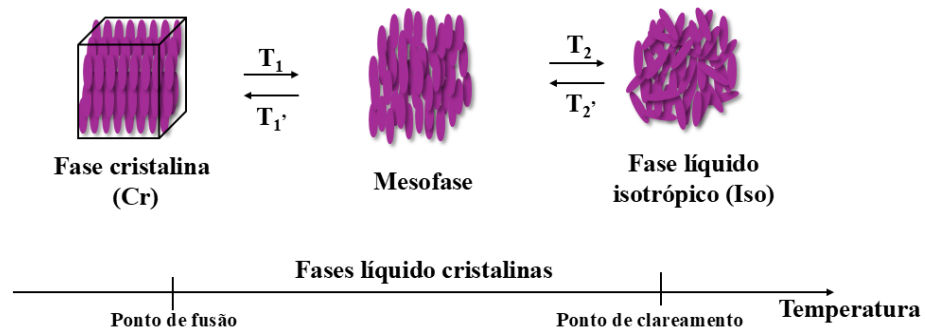
Os CLs são categorizados conforme o mecanismo responsável pela formação de suas mesofases, sendo classificados em dois grupos fundamentais: (i) os cristais líquidos liotrópicos (CLLs), que apresentam micelas como unidades estruturais básicas e cujas mesofases são moduladas a partir da concentração de moléculas anfifílicas no meio, bem como pela polaridade do solvente; e (ii) os cristais líquidos termotrópicos (CLTs), foco principal deste trabalho, e cuja unidade básica é a molécula e nos quais as mesofases são induzidas exclusivamente por variações térmicas, caracterizando-se por um comportamento intrínseco independente da presença de solventes.²

2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Durante o aquecimento de um cristal líquido termotrópico (CLT), partindo inicialmente de sua fase sólida cristalina (Cr) (Figura 1), observa-se uma transição para um sistema que passa a ser fluido, porém que ainda permanece organizado, marcando a fusão do sólido e o surgimento da mesofase. À medida que a temperatura continua a aumentar, o sistema pode exibir transições sequenciais para outras mesofases, ou acessar diretamente ao estado líquido isotrópico (Iso), onde a fluidez permanece, porém, a organização é completamente perdida. A temperatura crítica na qual ocorre a transição final para o estado isotrópico, com a completa perda de ordem molecular característica das mesofases, é denominada ponto de clareamento ou de isotropização.^{3,4}

1
2

Figura 1. Representação genérica da ordem molecular do sólido cristalino, do cristal líquido termotrópico e do líquido isotrópico.

3
4
5

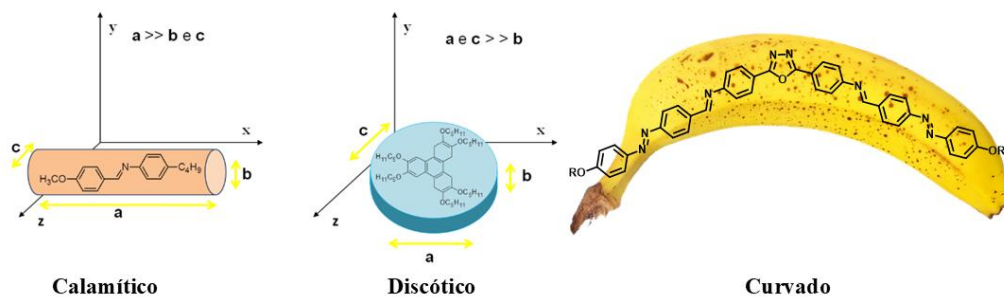
Fonte: Autoria Própria.

6 A mesofase é classificada como enantiotrópica quando pode ser observada tanto
7 durante o aquecimento quanto no resfriamento do material. Por outro lado, quando a mesofase
8 é instável e aparece apenas durante o resfriamento, em temperatura menor do que o ponto de
9 fusão, ela é denominada monotrópica.⁵

10 Um dos pré-requisitos para que um material apresente as propriedades características
11 dos cristais líquidos é a anisotropia molecular, ou seja, um dos três eixos moleculares irá se
12 diferenciar significativamente em tamanho dos demais. Com base nessa característica, os CLTs
13 são subdivididos em subclasses de acordo com sua geometria estrutural como: (i) calamíticos,
14 que possuem um eixo molecular mais alongado, fazendo com que a molécula se assemelhe a
15 um bastão (Figura 2, esquerda); (ii) discóticos que possuem uma anisotropia semelhante a um
16 disco com dimensões de largura e comprimento (a e c) muito maiores que a altura (b) (Figura
17 2, meio); e (iii) curvados, também chamados de banana, que possuem um eixo de curvatura
18 (Figura 2, direita).^{1,3}

19

Figura 2. Exemplos das anisotropias dos cristais líquidos.

20
21
22

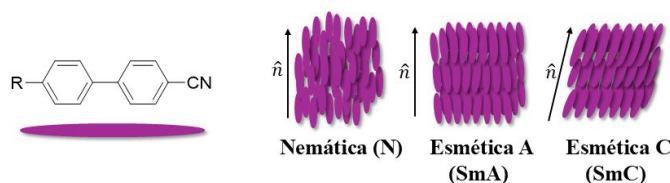
Fonte: Adaptação Abatti, P. 2015.⁶

2.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os CLs calamíticos devem seu nome à palavra grega “*kalamites*”, que significa "haste" ou "bastão", em referência ao seu formato alongado. As mesofases mais frequentemente associadas a essa classe de CLs são as nemáticas (N) e as esméticas (Sm). A mesofase nemática é a que apresenta organização molecular mais simples, sendo a mais fluida de todas, pois apresenta apenas ordem orientacional, com as moléculas apontando em média para uma direção molecular, representada pelo eixo diretor (\hat{n}) (Figura 3).⁷

Já as mesofases esméticas são caracterizadas pela formação de camadas de moléculas, fazendo com que os mesógenos apresentem não apenas ordem orientacional, mas também ordem posicional, tornando-as mais organizadas e mais viscosas do que a mesofase nemática. Já foram identificadas diversas mesofases do tipo Sm, porém as mais comuns são: i) mesofase esmética A (SmA) cujo vetor diretor está orientado de forma perpendicular aos planos formados pelas camadas (Figura 3); e ii) a mesofase esmética C (SmC), observada quando há uma leve inclinação no eixo orientacional com relação à normal do plano do substrato.^{1,3,7}

Figura 3. Representação simplificada das mesofases calamíticas.



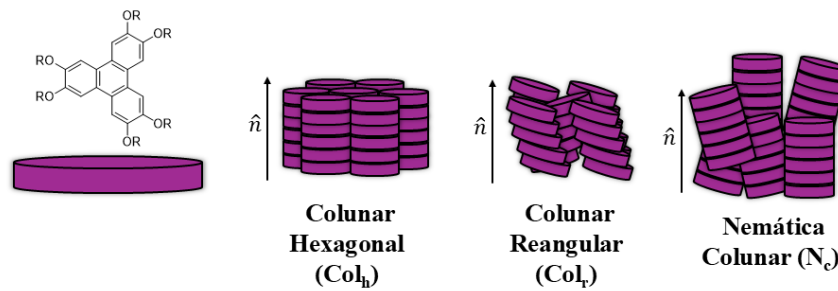
Fonte: Autoria Própria.

2.2.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Os cristais líquidos discóticos possuem uma anisotropia achatada que remete ao formato de um disco. Sua estrutura molecular é comumente formada por anéis aromáticos gerando uma estrutura central rígida e planar que, por sua vez, é rodeada por cadeias alifáticas periféricas, que são as responsáveis pela fluidez da molécula e estabilização da mesofase.¹⁰

Devido à anisotropia dos mesógenos discóticos, associado com as interações intermoleculares entre os núcleos rígidos, as moléculas se dispõem umas sobre as outras, resultando na formação de colunas. Estas, por sua vez, podem empacotar lateralmente entre si, resultando em diferentes padrões bidimensionais, que dão origem às diferentes mesofases colunares (Figura 4), como é o caso da colunar hexagonal (Col_h) e retangular (Col_r). Entretanto, há casos em que as mesofases discóticas não apresentam um empacotamento lateral periódico, como é o caso da nemática colunar (N_C).¹⁰

1

Figura 4. Representação simplificada das mesofases discóticas.

2

3

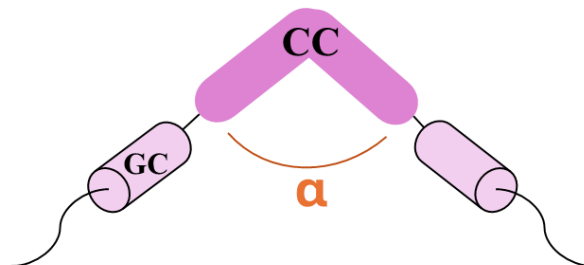
4

Fonte: Autoria Própria.

5 2.2.1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados

6 Os Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados (CLTCs) apresentam uma estrutura
 7 alongada e ao mesmo tempo arqueada, conforme ilustrado na Figura 5. Essa curvatura, que
 8 idealmente deve ter um ângulo (α) entre 105° e 140° , advém da presença de um núcleo rígido
 9 central curvado (CC) e pode ser obtida por meio de anéis aromáticos dissubstituídos em
 10 posições específicas, heterociclos ou anéis condensados. Ela também é em parte responsável
 11 pela presença de um momento de dipolo transversal ao longo eixo molecular. Os braços
 12 moleculares são conectados ao CC através de grupos conectores (GC), que contribuem para o
 13 alongamento da estrutura do mesógeno, a variabilidade na flexibilidade e o momento dipolar,
 14 sendo normalmente constituídos por grupos funcionais como éster, amida, azo, éter, imina,
 15 alceno e alcino. Além disso, longas cadeias alifáticas devem estar presentes nas extremidades
 16 dos mesógenos, geralmente uma em cada lado, sendo que uma delas pode ser substituída por
 17 um grupo polar, como nitrilas ou halogênios.^{9,10}

18

Figura 5. Estrutura básica genérica de um cristal líquido curvado.

19

20

Fonte: Autoria Própria

21

22

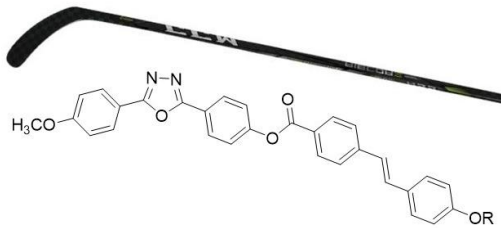
23

24

Essas moléculas também podem ser não-simétricas, onde um dos braços é mais curto, sendo então denominados cristais líquidos curvados do tipo "bastão de hóquei" (Figura 6). Nesse caso, embora ainda sejam compostas pelas mesmas estruturas básicas mencionadas anteriormente, a simetria reduzida permite que o ângulo de curvatura varie de 123° até valores

1 inferiores a 180° , resultando em uma leve curvatura.⁹ Esse tipo de molécula se destaca por
 2 apresentar uma estrutura intermediária entre as moléculas de núcleo curvado e as em forma de
 3 bastão (calamíticas). Baixos ângulos do NC confere aos CLTCs propriedades mesomórficas
 4 singulares, que combinam características de ambas as classes de CLs, resultando em um grande
 5 potencial para futuras aplicações.¹¹

6 **Figura 6.** Exemplo molécula bastão de hóquei.

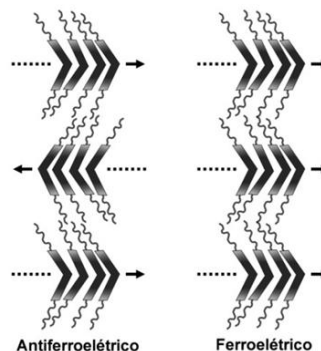


7
 8 **Fonte:** Autoria Própria⁹

9 Devido a presença do ângulo de curvatura, os cristais líquidos termotrópicos curvados
 10 (CLTCs) possuem uma restrição na rotação em torno de seu longo eixo molecular. Tal restrição
 11 pode promover um alinhamento entre as moléculas de modo a gerar uma polarização
 12 espontânea paralela ao plano de alinhamento das camadas mesogênicas, gerando assim,
 13 mesofases polares.¹²

14 Dependendo da orientação das camadas, o vetor dipolo resultante da polarização pode
 15 gerar propriedades ferroelétricas (vetor na mesma direção) ou antiferroelétricas (vetores
 16 alternados em direção oposta) (Figura 7). Essa propriedade ocasiona a formação de mesofases
 17 esméticas ferroelétricas (SmPFe) e mesofases antiferroelétricas (SmPAf).¹³ No caso de sistemas
 18 fluídos, o estado antiferroelétrico é o mais estável. No entanto, ao se aplicar um campo elétrico
 19 externo, o estado pode se interconverter para um estado ferroelétrico em um processo rápido,¹²
 20 que vem a ser muito útil para aplicações em moduladores ópticos.

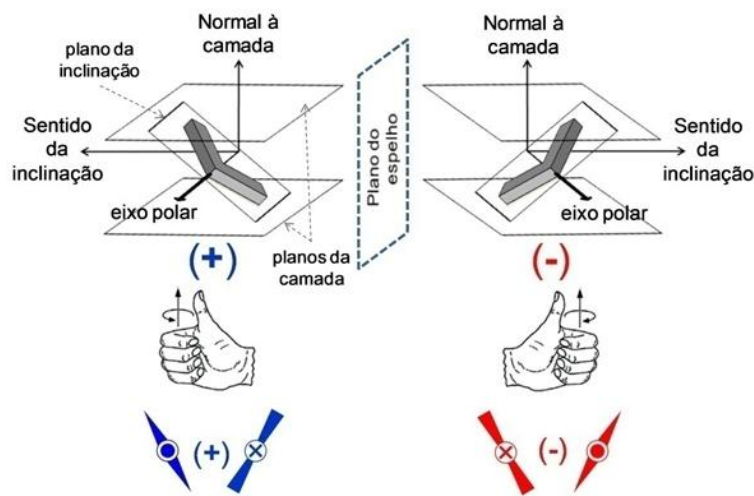
21 **Figura 7.** Ilustração demonstrando a disposição molecular responsável pelas propriedades ferroelétricas
 22 e antiferroelétricas em moléculas aquirais de cristais líquidos termotrópicos curvados. As setas representam a
 23 direção da polarização em cada camada.



24
 25 **Fonte:** Westphal, E. 2014.¹⁵

1 Além das mesofases polares, CLTCs são o primeiro caso da literatura em que mesmo
 2 moléculas aquirais podem formar estruturas quirais no estado líquido cristalino.¹² Esse
 3 fenômeno resulta da combinação de dois fatores: a inclinação das moléculas e sua capacidade
 4 de criar camadas polares. Conforme ilustrado na Figura 8, a quiralidade da estrutura é definida
 5 pela "regra da mão direita" (quiralidade positiva) ou pela "regra da mão esquerda" (quiralidade
 6 negativa).¹⁴

8 **Figura 8.** Origem da quiralidade em CLTCs decorre da correlação entre a normal à superfície, o vetor
 9 de inclinação e o eixo polar, resultando em configurações positivas (mão direita – azul)
 10 esquerda – vermelho)

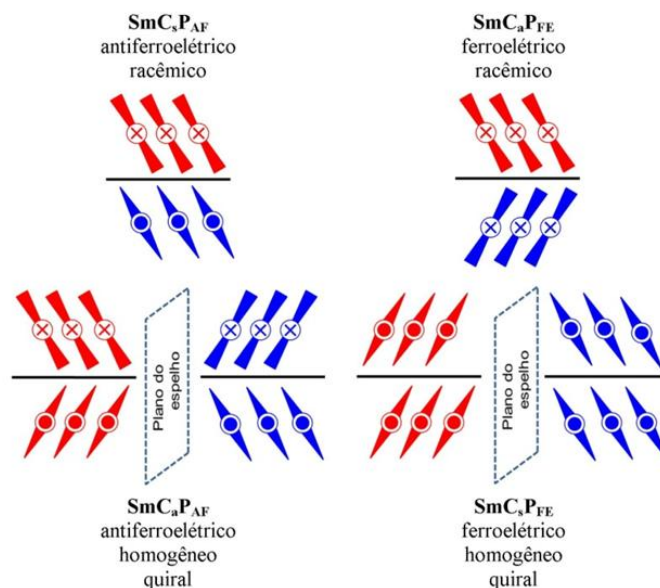


11
 12 **Fonte:** Westphal, E. 2014¹⁵

13 Além disso, caso os mesógenos formem mesofases do tipo SmC, as moléculas ainda
 14 podem se inclinar para lados diferentes em cada camada. Sendo assim, se elas estiverem
 15 inclinadas para o mesmo lado, as mesofases sinclínicas (SmCs) são formadas; já quando elas
 16 estão inclinadas para lados opostos, a mesofase formada é do tipo anticlínica (SmCa).^{14,15,16}
 17 Essas classificações se unem às classificações ferroelétricas e quirais formando uma gama
 18 extensa de novas mesofases mais complexas, como pode ser observada na Figura 9.

1
2

Figura 9. Exemplo da geração de mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas, tanto racêmicas quanto quirais, resultantes da interação entre a curvatura e a inclinação dos mesógenos.



3

4

Fonte: Westphal, E. 2014.¹⁵

5

6

Os cristais líquidos curvados apresentam um notável exemplo de como a estrutura molecular influencia diretamente as propriedades mesomórficas. A presença do ângulo de curvatura, associada ao momento dipolar e à possibilidade de diferentes arranjos supramoleculares, resulta no surgimento de mesofases polares e quirais únicas, inexistentes em sistemas convencionais. Essa relação entre estrutura e propriedades amplia o leque de funcionalidades desses materiais, tornando-os altamente promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e na exploração de novas respostas fotoativas.^{14,15,16}

13

14 2.3 Heterociclos

15

Os heterociclos são estruturas cíclicas que contêm em sua composição pelo menos um átomo diferente do carbono, podendo apresentar caráter aromático ou não. Ao planejar a estrutura molecular de cristais líquidos, geralmente usa-se de heterociclos rígidos como anéis piridínicos, oxadiazólicos, oxazólicos, triazólicos, entre outros, a fim de aumentar a rigidez e a planaridade da molécula, característica fundamental para o comportamento líquido cristalino.¹⁷

20

A incorporação de heteroátomos no núcleo aromático também contribui para variação do momento de dipolo,¹⁸ e da polarizabilidade da molécula, o que estabiliza as mesofase em faixas de temperatura mais amplas.^{18,19}

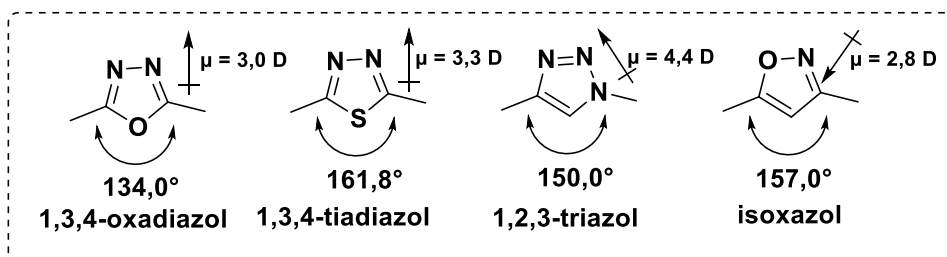
23

Além disso quando se trata de cristais líquidos curvados, os heterociclos são incorporados para conferir a modulação do ângulo de curvatura.¹⁹ A Figura 10 ilustra alguns

24

1 dos heterociclos comumente empregues no design de cristais líquidos curvados e suas
2 respectivas curvaturas e momentos de dipolo.

3 **Figura 10.** Exemplos de heterociclos empregados em cristais líquidos termotrópicos curvados e seus
4 respectivos ângulos e momentos de dipolo.



5

6 Somado ao que foi relatado, esses materiais podem exibir solvatocromismo,
7 fotoluminescência e bom transporte de carga, destacando-se como candidatos promissores para
8 OLEDs, OFETs (do inglês, *Organic Field Effect Transistors*) e dispositivos fotovoltaicos.^{19,20}

9 A maioria dos estudos concentra-se na influência de grupos substituintes ligados aos
10 heterociclos, como ésteres ou cadeias alcóxi de diferentes comprimentos, enquanto poucos
11 investigam o impacto do próprio heterociclo nas propriedades mesomórficas. Neste projeto,
12 duas moléculas contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,2,3-triazol foram desenvolvidas.
13 Dessa forma, diferentes graus de curvatura molecular e momentos de dipolo foram explorados
14 através de investigações sistemáticas sobre a influência dos heterociclos nas propriedades
15 mesomórficas e fotofísicas dos mesógenos.

16

17 2.4 Grupos Azo

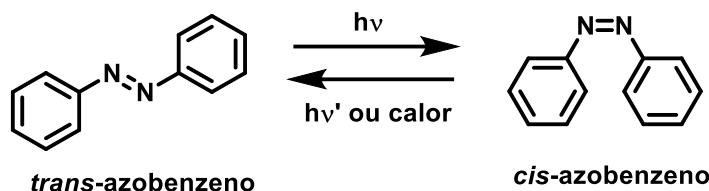
18 O controle do alinhamento de cristais líquidos por meio de estímulos luminosos baseia-
19 se na utilização de comutadores moleculares fotossensíveis. Entre as várias moléculas
20 empregadas, os compostos azo estão entre os mais explorados.²¹

21 Os compostos azo são caracterizados pela presença de uma ligação dupla entre dois
22 átomos de nitrogênio (-N=N-). Seus derivados aromáticos (Ar-N=N-Ar) são conhecidos por
23 sua estabilidade térmica e química, e cores intensas, o que os tornou populares especialmente
24 na indústria de corantes.

25 Devido a presença da ligação dupla, compostos com grupos azo apresentam isomeria
26 *trans-cis-trans* reversível (Figura 11). Embora a forma *trans* seja normalmente a mais estável,
27 ela pode se transformar no isômero *cis* quando exposta à luz (ultravioleta ou visível)^{21,22}. Esse
28 fenômeno é de grande interessante para possíveis aplicações tecnológicas, pois permite o
29 controle das propriedades do material, e até mesmo a indução reversível de transições de fase,

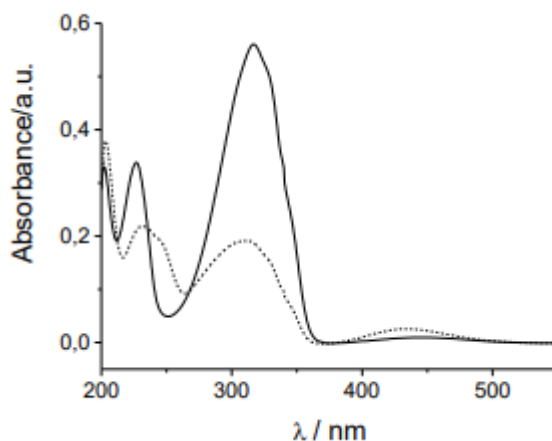
1 devido à ocorrência de ordem e desordem durante este processo, como já demonstrado pelo
 2 grupo de pesquisa²².

3 **Figura 11.** Representação da isomeria *cis-trans* em azocompostos.



4
 5 A Figura 12 apresenta o espectro de absorção da região do UV-vis característico do
 6 azobenzeno, com três bandas principais: (i) em ~230 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$ do anel
 7 benzênico; (ii) em 314 nm ($\epsilon_{\text{máx}} \approx 17\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) para o isômero *trans* e 280 nm ($\epsilon_{\text{máx}} \approx$
 8 $5100\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) para o *cis*, correspondente à transição $\pi-\pi^*$ do grupo azo; e (iii) em torno
 9 de 440 nm, de baixa intensidade, referente à transição $n-\pi^*$ proibida por simetria ($\epsilon_{\text{máx}} \approx 500\text{ L}$
 10 $\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ no *trans*; $\epsilon_{\text{máx}} \approx 1500\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ no *cis*). A diminuição no valor de absorvidade
 11 molar do isômero *trans* para o *cis* é ocasionada pela perda na planaridade molecular no isômero
 12 *cis*, em que devido a um efeito estéreo dos hidrogênios benzênicos, as ligações C-N e a ligação
 13 N=N são rotacionadas.²³

14 **Figura 12.** Espectros de absorção no UV-vis para os isômeros *E*-azobenzeno (linha contínua) e *Z*-
 15 azobenzeno (linha pontilhada)



16

17

Fonte: MARIA, P.D²⁴

18

19 As características únicas dos cristais líquidos curvados do tipo bastão de hóquei aliados
 20 a fotoisomerização do grupo azo tem chamado a atenção de pesquisadores pelo potencial das
 21 aplicações dessas moléculas principalmente em moduladores óticos^{25,26} e comutadores
 22 moleculares.²⁷ Em síntese, a incorporação de grupos azo em sistemas de cristais líquidos
 23 representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais fotoresponsivos. A
 capacidade de alternar reversivelmente entre os isômeros *cis* e *trans* sob irradiação luminosa

1 confere a esses compostos não apenas versatilidade estrutural, mas também potencial de
2 modular propriedades ópticas e induzir novas mesofases.

3

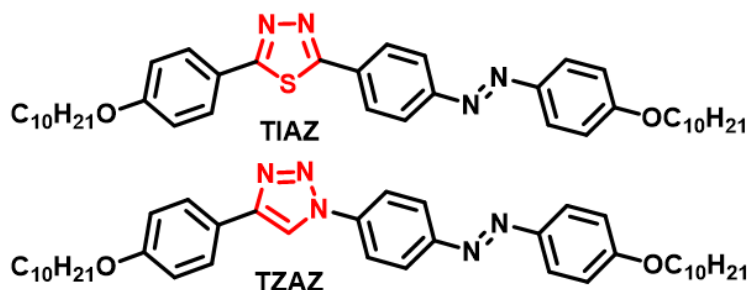
4

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar estruturalmente azo-compostos com anisometria do tipo bastão de hóquei e derivados dos heterociclos 1,3,4-tiadiazol (TIAZ) e 1,2,3-triazol (TZAZ), investigando sua influência sobre as propriedades líquido-cristalinas e fotofísicas.

Figura 13. Estruturas moleculares dos compostos finais TIAZ e TZAZ propostos.



3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar compostos intermediários e finais com estruturas moleculares projetadas para induzir a formação de fases líquido-cristalinas;
- Caracterizar todos os compostos intermediários e finais por meio de análises estruturais, incluindo ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C;
- Investigar a estabilidade térmica dos compostos através da técnica de termogravimetria (TGA);
- Determinar as temperaturas de transição de fases, as energias associadas aos processos, e identificar as mesofases formadas por meio das técnicas de microscopia de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX);
- Investigar a influência do momento de dipolo e da curvatura imposta pelos diferentes heterociclos nas propriedades líquido-cristalinas dos mesógenos;
- Avaliar a capacidade de foto-isomerização dos compostos finais com a técnica do UV-vis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos, vidrarias, reagentes e solventes empregados nas etapas de síntese e purificação deste projeto pertencem ao laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM₃) da UFSC. Os reagentes, orgânicos ou inorgânicos, e solventes utilizados nas sínteses presentes neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich e Merck), de alta pureza. Os solventes anidros utilizados foram colocados para secar com 24 h de antecedência, com o auxílio de peneiras moleculares previamente ativadas do tipo 3A. Para uma das reações foi necessário o uso de microondas da marca CEM modelo Discover localizado no Bloco da Colina no Departamento de Física da UFSC.

O progresso das reações foi monitorado por meio de cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando placas de alumínio Machey-Nagel ALUGRAM Xtra SIL G/UV 254 nm, revestidas com 0,2 mm de sílica gel 60 e indicador de fluorescência UV254.

4.1 Caracterizações Estruturais dos Materiais

As caracterizações estruturais dos compostos intermediários foram através da técnica de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C em um espectrômetro Bruker Avance, operando a 400 MHz e 100,6 MHz, respectivamente, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando clorofórmio (CDCl₃) e dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) deuterados como solventes. Já os compostos finais tiveram suas análises de RMN de ¹H e ¹³C realizadas no Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP/CNRS - França) em um espectrômetro JEOL ECS-400, utilizando tetracloroetano deuterado (TCE-d₂) como solvente da análise, que por sua vez, foram realizadas a 75 °C para o **TIAZ** e a 100 °C para o **TZAZ**. Espectros de Infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 283, com pastilhas de KBr.

4.2 Caracterizações Térmicas dos Materiais

7.1.1 4.2.1 Microscópio Ótico de Luz Polarizada (MOLP)

Tal investigação foi conduzidas em um microscópio Olympus BX53, equipado com o sistema de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-82 Hot Stage e uma câmera digital Olympus DP73, disponível no laboratório do grupo de pesquisa.

1 **4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)**

2 Os estudos foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. As
3 amostras foram aquecidas até 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera
4 de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando cadinho de platina.

5 **4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

6 As análises foram realizadas em um calorímetro DSC Q2000, da Thermal Analysis
7 Instruments, equipado com o módulo de resfriamento RCS90, disponível no laboratório do
8 grupo de pesquisa. Durante as medições, foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento
9 de 10 °C min⁻¹, com um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

10 As análises foram conduzidas em três ciclos térmicos, com temperaturas variando de 25
11 °C a 300 °C para o **TIAZ** e de 25 °C a 250 °C para o **TZAZ**. Os termogramas exibidos
12 correspondem ao segundo ciclo térmico, uma vez que o primeiro foi utilizado para eliminar a
13 história térmica prévia do material.

14 **4.2.4 Difratometria de Raios X (XRD)**

15 Os experimentos foram conduzidos em um difratômetro X'PERT-PRO da Panalytical,
16 utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) com potência aplicada de 1,2 kVA. As varreduras
17 contínuas serão realizadas no intervalo de 2° a 30° (ângulo 2 θ), e os feixes difratados foram
18 coletados pelo detector “X Celerator”. As amostras serão preparadas em lâminas de vidro e
19 posicionadas em uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 da Anton Paar).

20 Estudos de DRX empregando um detector de área (2D) também foram realizados na
21 Martin-Luther-Universität (Alemanha). As análises foram realizadas utilizando uma fonte de
22 microfoque Incoatec I μ S com monocromador para radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), calibrada com
23 o padrão de difração de Pb(NO₃)₂. Um pequena quantidade da amostra foi depositada sobre
24 uma placa de vidro em uma célula térmica Linkam HFS-X350-GI (taxa: 1 K min⁻¹). O tempo
25 de exposição foi de 5 minutos, com distância amostra-detector de 9,00 cm para medidas de
26 amplo ângulo (WAXS) e 26,80 cm para medidas de baixo ângulo (SAXS). Os padrões de
27 difração foram registrados com um detector de área Vantec 500 (Bruker AXS, Karlsruhe) e
28 convertidos em perfis unidimensionais por meio do software GADDS.

30 **4.3 Caracterização Fotofísicas dos Materiais**

31 A fotoisomerização dos materiais foi investigada utilizando um espectrofotômetro
32 Shimadzu UV-2600, equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério, que se alternam

1 conforme o comprimento de onda analisado. As soluções dos produtos finais foram preparadas
2 em concentrações de 10 μM , empregando clorofórmio e analisadas em cubetas de quartzo com
3 caminho óptico de 1 cm.

4 As amostras foram submetidas a ciclos de irradiação UV (365 nm) através de uma
5 lanterna da marca alonofire a uma distância de 30 cm da cubeta , sendo registradas medidas
6 espectrais intercaladas a cada 3s de exposição. O procedimento, permitiu a obtenção das curvas
7 de fotoisomerização e a avaliação qualitativa da conversão entre os isômeros *E* e *Z*.

8

9 **4.4 Segurança no laboratório e tratamento de resíduo**

10 O descarte de resíduos químicos seguiu as normas ambientais vigentes. Resíduos
11 halogenados foram armazenados em recipientes resistentes à corrosão e enviados para empresas
12 licenciadas para descarte seguro. Resíduos sólidos foram segregados e encaminhados para
13 aterros industriais ou incineração, conforme sua periculosidade, seguindo a legislação (ABNT
14 NBR 10004, ABNT NBR 12235). Durante as operações laboratoriais, foram utilizados EPIs,
15 como jalecos de algodão, luvas, óculos de segurança e máscaras, e a manipulação dos reagentes
16 ocorreu em capelas de exaustão para evitar a exposição.

17

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Rotas Sintéticas

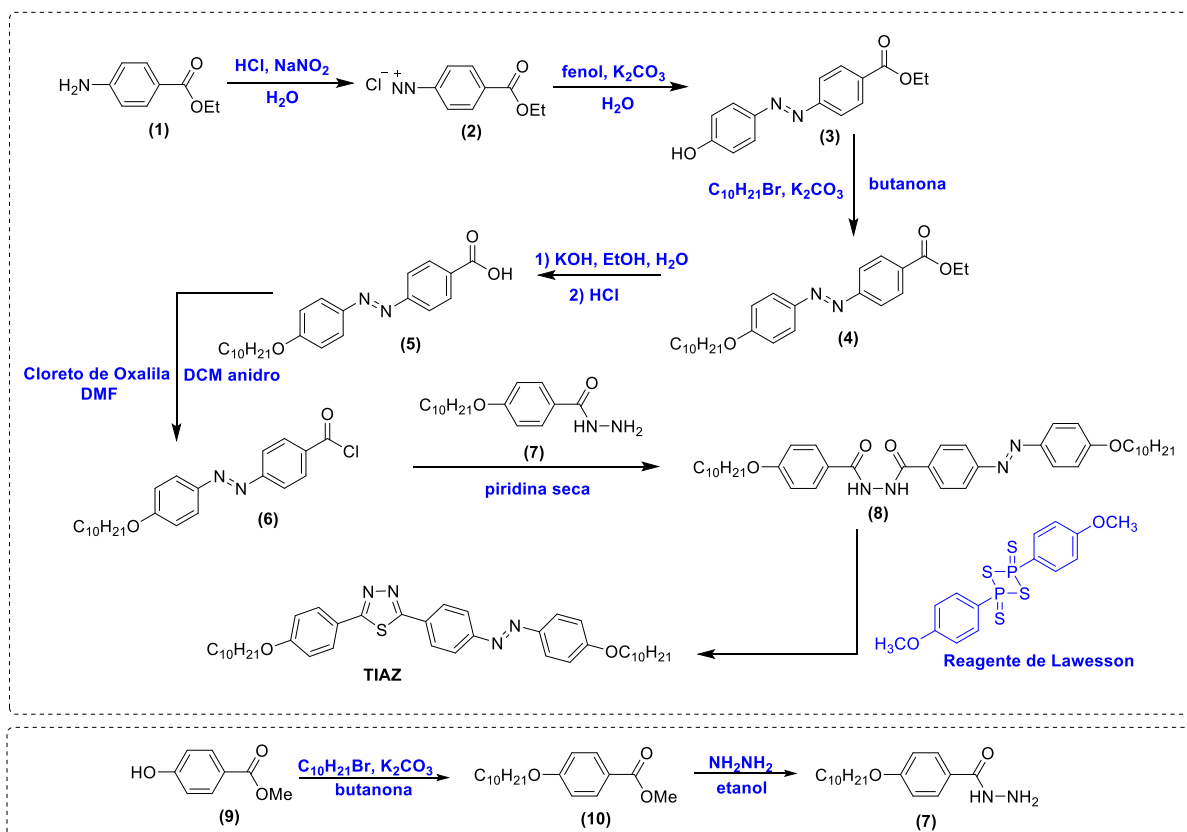
5.1.1. Molécula TIAZ

A rota sintética seguida para obtenção do composto final **TIAZ**, contendo o heterociclo 1,3,4-tiadiazol, está representada no Esquema 1. A síntese iniciou-se pela conversão do composto comercial 4-aminobenzoato de etila (**1**) em seu respectivo sal de diazônio (**2**) empregando meio aquoso ácido e nitrito de sódio. Logo em seguida, o composto (**2**) foi reagido com fenol em meio básico de carbonato de potássio, para formar o azo-composto (**3**). Posteriormente, a hidroxila livre do composto (**3**), foi adicionada uma longa cadeia alquílica através de uma reação de eterificação de Williamson com bromodecano, formando o derivado (**4**). Uma hidrólise básica do composto (**4**) com posterior acidificação do meio reacional levou à formação do ácido carboxílico (**5**), que, por fim, foi convertido no respectivo cloreto de ácido (**6**), por meio de uma reação com cloreto de oxalila e quantidade catalítica de DMF.

Em uma rota sintética paralela, a hidrazida (**7**) foi sintetizada a partir do composto comercial 4-hidroxibenzoato de metila (**9**), o qual foi inicialmente alquilado com bromododecano na presença de carbonato de potássio, seguida de reação com hidrazina monohidratada em meio etanólico. Convergindo as rotas sintéticas, o composto (**7**) reagiu com o precursor (**6**) em diclorometano seco, para formar o intermediário dihidrazida (**8**). Na última etapa da rota sintética foi realizada a ciclização do composto (**8**) com o reagente de Lawesson, utilizando de radiação microondas, para formar o heterociclo 1,3,4-tiadiazol, resultando na molécula alvo **TIAZ**.

1

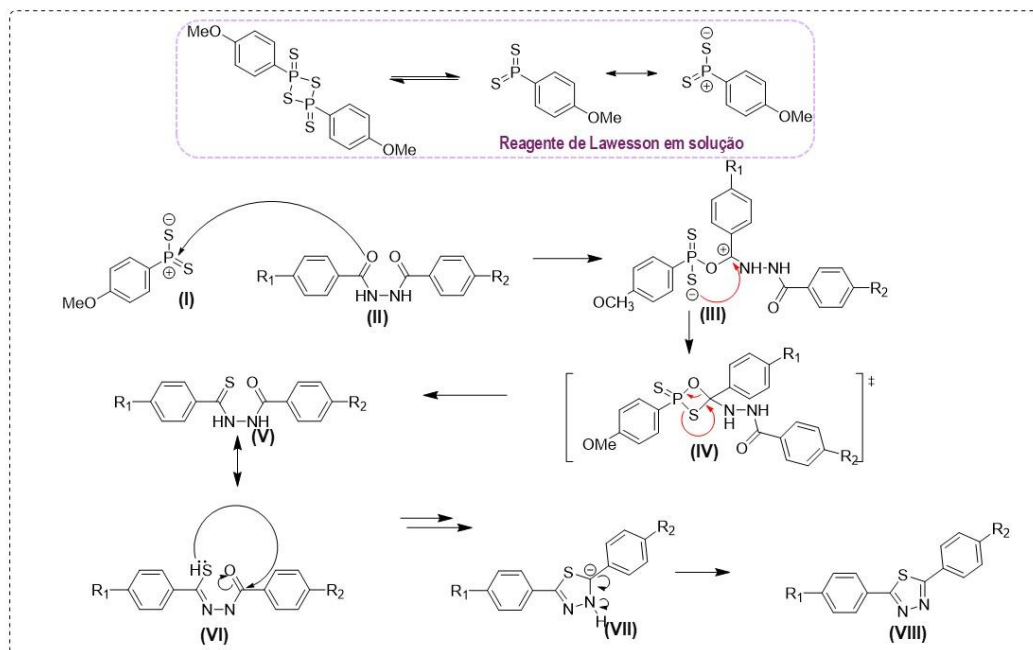
Esquema 1. Rota sintética para a molécula TIAZ



2

3 O mecanismo proposto para a formação do heterociclo 1,3,4-tiadiazol a partir da
 4 ciclização intramolecular de dihidrazidas se encontra no Esquema 2. Em solução, o reagente de
 5 Lawesson encontra-se em equilíbrio com espécies ditiofosfinilidas mais reativas (I), que são
 6 capazes de reagir prontamente com grupos carbonila. O ataque do fósforo ao oxigênio
 7 carbonílico (II) e a coordenação simultânea do enxofre ao carbono resultam na formação de um
 8 anel de quatro membros (P–O–C–S), caracterizando o intermediário tioxafosfetano (III).²⁸ O
 9 intermediário sofre então uma ciclorreversão (IV), rompendo a ligação P–S e formando uma
 10 ligação P=O altamente estável. Como resultado, o oxigênio carbonílico é substituído por um
 11 átomo de enxofre (V), originando o produto tiocarbonílico. Em seguida, etapas subsequentes
 12 de tautomerização e ciclização intramolecular ocorrem, levando à formação do heterociclo
 13 1,3,4-tiadiazol (VIII).²⁸

1

Esquema 2. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-tiadiazol.

2

3

5.1.2. Molécula TZAZ

4

A síntese da molécula-alvo derivada do 1,2,3-triazol, **TZAZ** (Esquema 3), iniciou pela diazotização do reagente comercial 4-iodoanilina (**11**), resultando no intermediário (**12**), que foi acoplado com o fenol em meio básico, gerando o produto azo (**13**). Este, por sua vez, passou por uma reação de alquilação com 1-bromodecano, resultando na molécula (**14**). A partir do intermediário (**14**), foi realizada uma reação de acoplamento cruzado de Sonogashira para formar o alcino (**15**), empregando-se para isso o etiniltrimetilsilano, catalisador de paládio $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, um cocatalisador de cobre (I) e trietilamina anidra como base, promovendo a formação de uma nova ligação carbono-carbono. O grupo protetor do alcino (**15**) foi então removido por meio de uma reação com K_2CO_3 , gerando o alcino terminal (**16**).

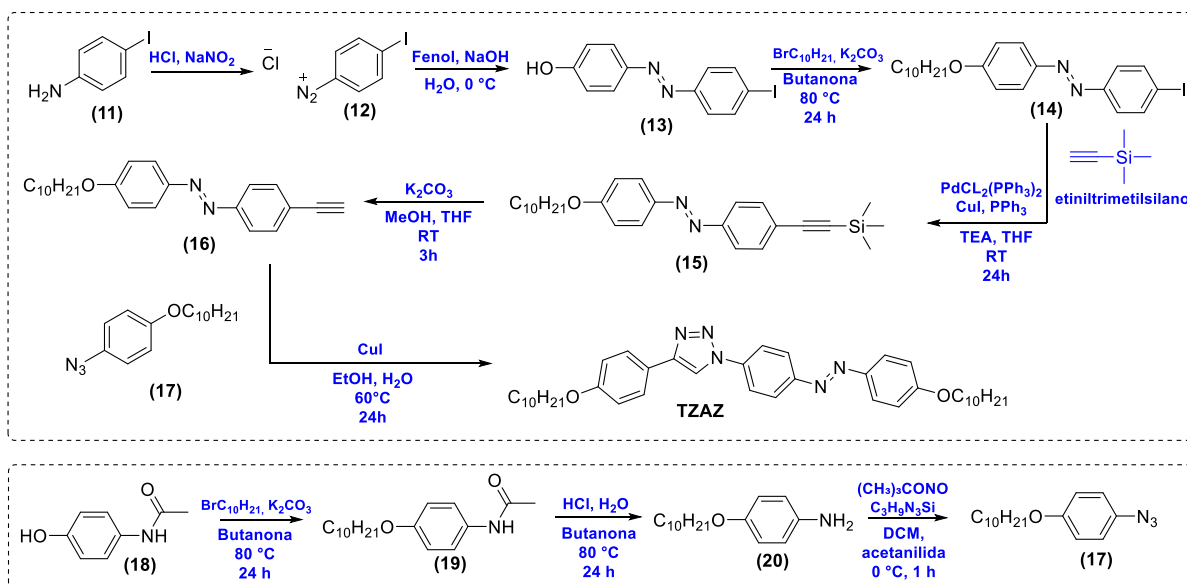
13

Simultaneamente, em uma rota paralela, o composto comercial *N*-(4-hidroxifenil) etanamida (**18**) passou por uma alquilação com 1-bromodecano formando o produto (**19**). Através de um hidrólise ácida, o composto (**19**) foi convertido na anilina (**20**), que através de uma reação de diazotização com um nitrito orgânico (terc-butilnitrito), seguida pela reação com a azida orgânica trimetilsilil azida, resultou na azida (**17**). Por fim, as duas rotas sintéticas convergem quando o alcino terminal (**16**) reage com a azida aromática (**17**) através de uma reação do tipo *click*, resultando na formação do heterociclo 1,2,3-triazol na molécula final **TZAZ**.

20

1

Esquema 3. Rota sintética para a molécula final TZAZ.



2

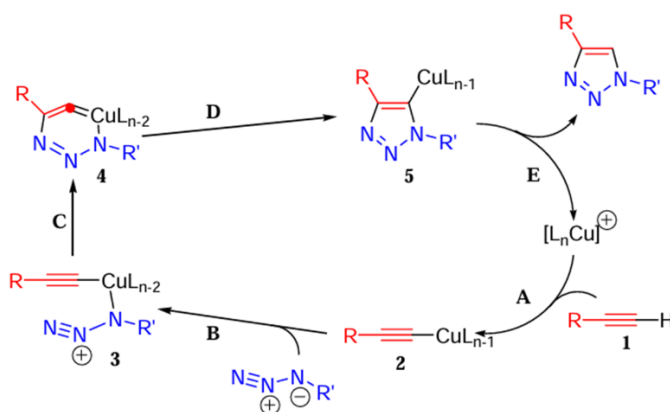
3

4

5 A química *click*, proposta por Sharpless em 2001, refere-se a reações simples, rápidas e
 6 eficientes, capazes de unir moléculas com alto rendimento, gerando poucos subprodutos e
 7 ocorrendo em condições brandas.³³ O mecanismo desta reação encontra-se na Figura 15. A
 8 sequência reacional inicia-se com a coordenação do complexo $[LnCu]^+$ ao alcino (etapa A),
 9 resultando na formação do acetileto de cobre (2). Foi observado que o uso de cobre aprimora a
 10 regioesletividade, aumentando significativamente a formação exclusiva do regioisômero 1,4.²⁹
 11 Em seguida, o nitrogênio da azida ligado ao carbono substitui um dos ligantes do cobre,
 12 originando o intermediário (3) (etapa B). Na etapa seguinte (C), o nitrogênio terminal da azida
 13 ataca o carbono C-2 do acetileto, formando um metaciclo de cobre(III) de seis membros (4).
 14 Posteriormente, ocorre a formação do intermediário (5), cuja protólise libera o produto final, o
 15 1,2,3-triazol, concluindo o ciclo catalítico.^{29,30,31,32}

15

Figura 14. Mecanismo de reação click para a formação do heterociclo 1,2,3-triazol



16

17

Fonte: Adaptação Conte, G., 2005.³⁵

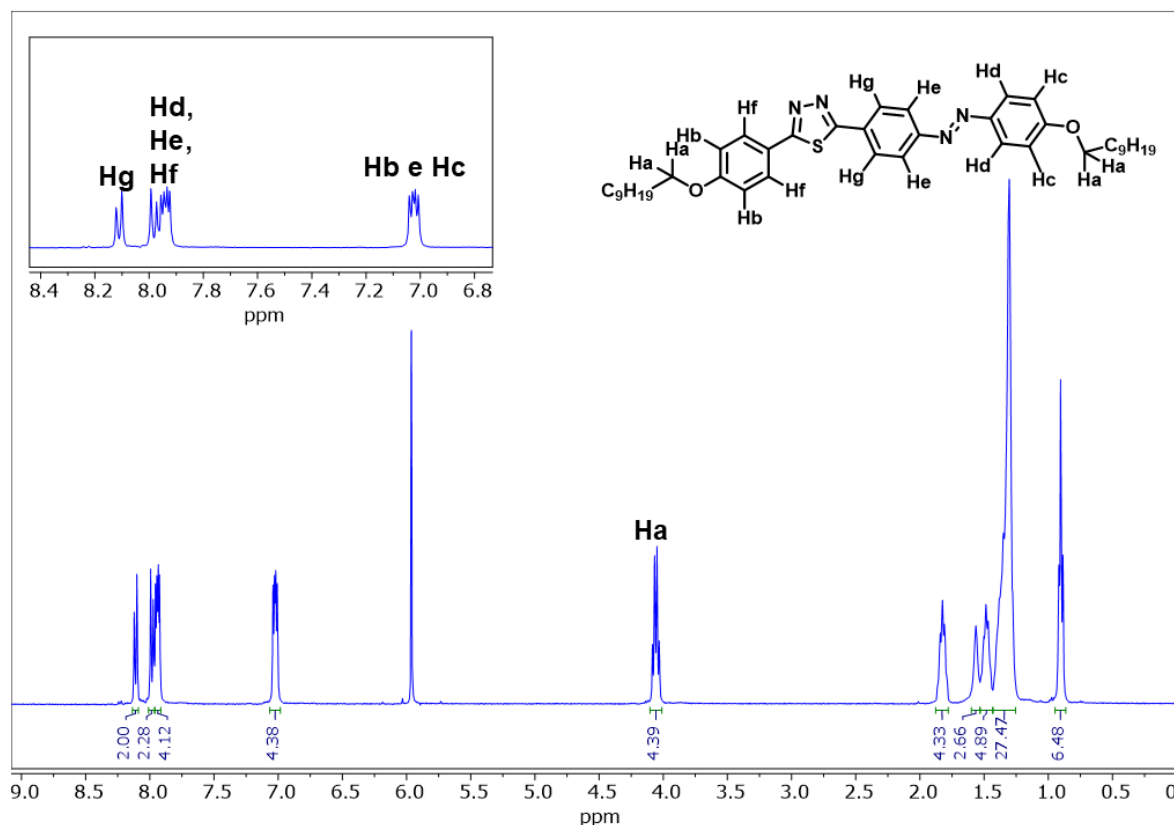
5.2 Caracterizações Estruturais

Com as sínteses finalizadas os compostos finais foram submetidos inicialmente à análises de RMN de ^1H . Os produtos finais preparados mostraram baixas solubilidades a temperatura ambiente, dificultando a análise. Por isso, as caracterizações foram realizadas no centro de pesquisa Paul Pascal (Centre de Recherche Paul Pascal – França) onde as medidas puderam ser feitas à 75 °C (para **TIAZ**) e 100 °C (para **TZAZ**), utilizando tetracloroetano deuterado (TCE- d_2) como solvente.

No espectro de RMN de ^1H do composto alvo **TIAZ** (Figura 16), o duplete de maior deslocamento químico (8,12 ppm) é referente aos dois hidrogênios indicados como **Hg**, que estão mais próximos ao heterociclo 1,3,4-tiadiazol e ao grupo azo, que atuam como retiradores de densidade eletrônica, desblindando os núcleos próticos. Os picos referentes aos seis hidrogênios **Hf**, **He**, e **Hd**, aparecem sobrepostos na região de 8,01 – 7,95 ppm em decorrência da semelhança de seus ambientes químicos. Os últimos hidrogênios aromáticos a aparecerem no espectro são os indicados por **Hb** e **Hc** em 7,03 ppm em forma dupletos levemente sobrepostos. Estes picos apresentam deslocamentos químicos menores porque estão mais distantes do heterociclo e do grupo azo e mais próximos do grupo alcóxila, que doam densidade eletrônica por efeito ressonante.

Já com relação aos hidrogênios alifáticos, os dois tripletos sobrepostos na região entre 4,08 – 4,02 ppm são referentes aos hidrogênios mais próximos aos oxigênios das cadeias alcóxi, representados por **Ha**. A integração com valor igual a quatro comprova que as duas cadeias alifáticas estão presente na molécula. Entre 2,0 e 0,9 ppm estão localizados todos os demais H da cadeia alifática, que finaliza com o sinal em 0,9 ppm referente às duas metilas ($-\text{CH}_3$) terminais.

1 **Figura 15.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 75 °C) em TCE- d_2 do composto final **TIAZ**.



2

3

4

5

O produto final **TZAZ** também foi devidamente sintetizado e purificado, demonstrando a êxito da rota sintética proposta. Seu espectro de RMN de ^1H encontra-se representado na Figura 17.

6

7

8

9

10

O simpleto de maior deslocamento químico (8,14 ppm), representado por **Hh**, refere-se ao hidrogênio do heterociclo 1,2,3-triazol. Esse pico é o mais deslocado do espectro em decorrência da corrente de anel, imposta pelo heterociclo aromático, assim como pela proximidade dos átomos de nitrogênio, que retiram densidade eletrônica. A presença deste simpleto é um dos indicativos de que a molécula foi corretamente formada. Em seguida há os 6 dupletos na região aromática, referentes aos doze hidrogênios ligados aos três anéis benzênicos da estrutura. Inicialmente, observa-se os dupletos referentes aos hidrogênios mais próximos ao heterociclo, **Hg** e **Hf**, em 8,03 ppm, 7,98 ppm, respectivamente.

14

15

16

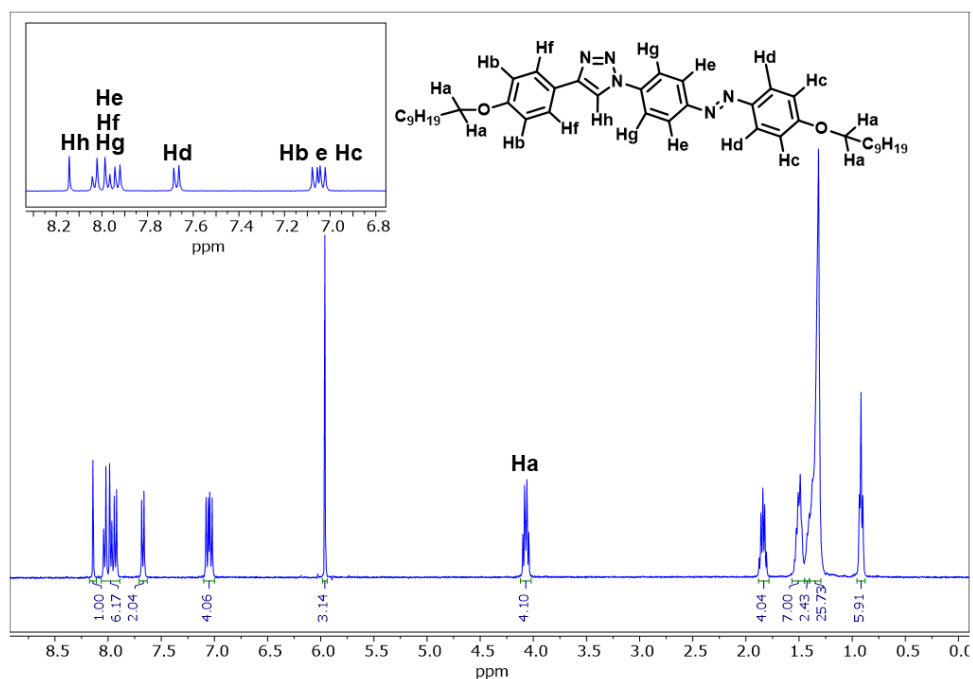
17

18

O grupo azo exerce ainda um efeito de desblindagem sobre os hidrogênios **He** e **Hd**, observados como dupletos em 7,93 ppm e 7,70 ppm, com o **He** apresentando maior deslocamento químico por estar mais próximo ao heterociclo. Os últimos sinais na região do aromático correspondem aos hidrogênios **Hc** e **Hb**, que aparecem como dupletos ligeiramente sobrepostos em 7,00 ppm.

1 Por fim, observa-se na região de 4,13–4,01 ppm a presença de dois tripletos sobrepostos,
 2 atribuídos aos hidrogênios mais próximos aos átomos de oxigênio das cadeias alcóxi (**Ha**). A
 3 integração correspondente a quatro prótons confirma a existência das duas cadeias alifáticas na
 4 estrutura, reforçando a correta formação da molécula **TZAZ**. De forma semelhante ao descrito
 5 anteriormente, na região compreendida entre 1,9 e 0,9 ppm estão localizados os demais H das
 6 duas longas cadeias alifáticas.

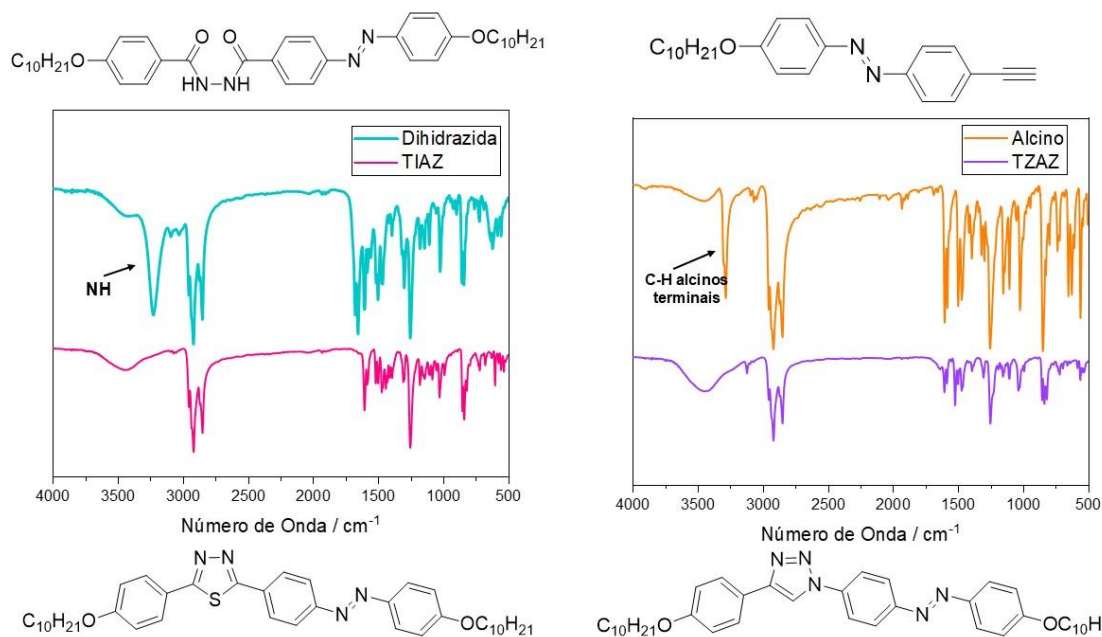
7
 8 **Figura 16.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 100 °C) em TCE- d_2 do composto final **TZAZ**.



9
 10 As moléculas **TIAZ** e **TZAZ** também foram caracterizadas estruturalmente através da
 11 técnica de espectroscopia de infravermelho. O espectro (Figura 18) mostra a comparação do
 12 alcino terminal (**16**) com o final e **TZAZ** e a dihidrazida (**8**) com o final **TIAZ**. Alcinos
 13 terminais possuem uma banda de estiramento da ligação C-H em 3250 cm^{-1} , já a ligação N-H
 14 também possui uma frequência de estiramento próximo a essa região. Ao analisar os espectros
 15 dos compostos finais, percebe-se o desaparecimento desses sinais dos percussores,
 16 corroborando com o sucesso das ciclizações.

1
2

Figura 17. Espectro IV dos compostos finais **TIAZ** e **TZAZ** em comparação com os seus respectivos precursores contendo a dihidrazida (8) e alcino terminal (16).



3

4 5.3 Caracterizações térmicas

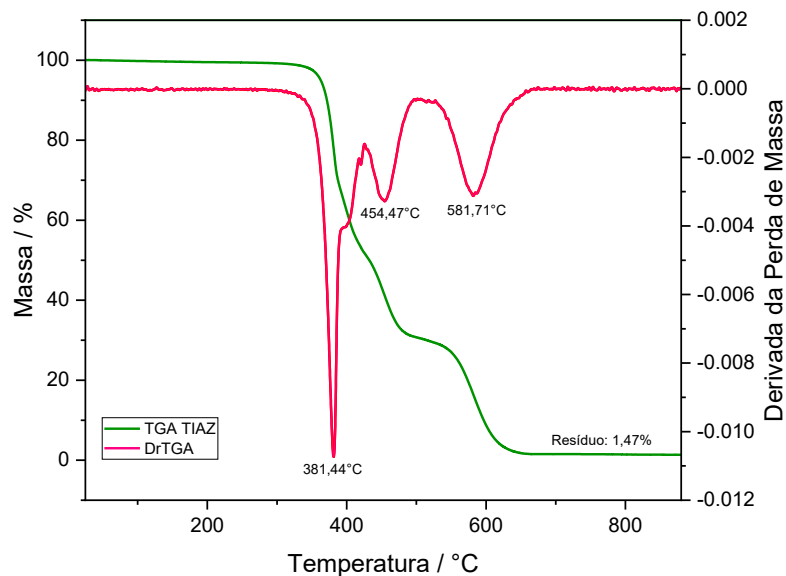
5 Análises de TGA, MOLP, DSC e DRX foram realizadas a fim de avaliar e comparar o
6 comportamento térmico e mesomórfico dos materiais sintetizados (**TIAZ** e **TZAZ**).

7 Inicialmente, foram realizadas análises de TGA com o objetivo de determinar as
8 temperaturas de decomposição dos materiais. Essa etapa é necessária para definir as condições
9 adequadas das análises térmicas subsequentes, evitando a decomposição dos compostos durante
10 os demais experimentos.

11 A molécula **TIAZ** exibiu quatro eventos de decomposição térmica, conforme ilustrado
12 pelo termograma de TGA na Figura 19. O primeiro evento teve início a 368 °C, resultando em
13 uma perda de massa de 34%. Um segundo evento começou a 395 °C, com uma perda adicional
14 de 13%. O terceiro evento, iniciado a 439 °C, levou à perda de mais 21% da massa. Finalmente,
15 a última etapa de decomposição começou a 556 °C, resultando em uma perda de 28% e

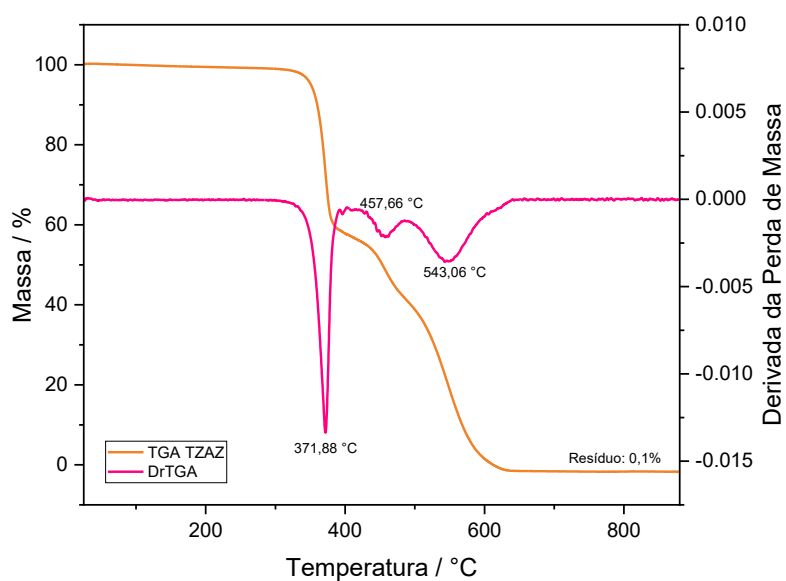
1 deixando um resíduo final de 1,47%. A análise demonstrou que o material sofre decomposição
 2 em temperaturas elevadas, revelando uma boa estabilidade térmica.

3 **Figura 18.** Termograma de TGA do composto **TIAZ**.



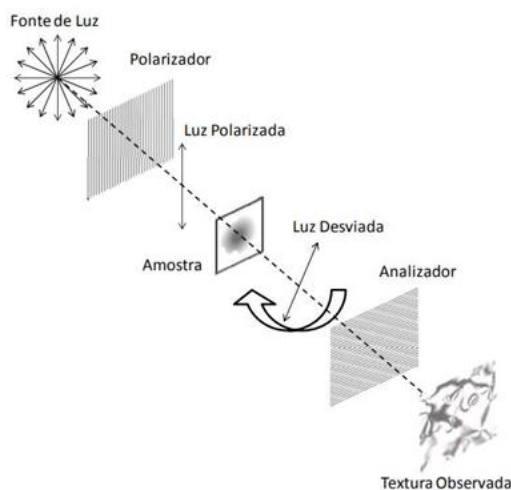
5 A molécula **TZAZ** apresentou três etapas distintas de perda de massa, conforme
 6 ilustrado na Figura 20. A primeira etapa inicia-se a aproximadamente 359 °C, correspondendo
 7 a uma perda de 41% da massa. A segunda ocorre a partir de 439 °C, com uma perda adicional
 8 de 16%, enquanto a terceira inicia-se em 519 °C, resultando em uma perda de 42% da massa
 9 remanescente. Esses resultados indicam que o material sofre decomposição apenas em
 10 temperaturas elevadas, evidenciando, portanto, uma boa estabilidade térmica.

11 **Figura 19.** Termograma de TGA do composto **TZAZ**.



1 Por serem materiais anisotrópicos, os cristais líquidos apresentam o fenômeno da
 2 birrefringência, característica que permite suas análises pelo Microscópio Ótico de Luz
 3 Polarizada (MOLP). O MOLP é composto por dois polarizadores, chamados de *polarizador* e
 4 *analisador* (Figura 14), que podem ser cruzados 90° entre si, e que cuja amostra é posicionada
 5 entre ambos.

6 **Figura 20.** Funcionamento básico de um Microscópio Ótico de Luz Polarizada



7
 8 **Fonte:** Santos, G. 2019³³

9 A luz, que é linearmente polarizada pelo primeiro polarizador, sofre rotações que
 10 dependem da organização molecular do material e dos seus respectivos defeitos de organização,
 11 permitindo sua passagem pelo segundo polarizador cruzado em relação ao primeiro. Isso gera
 12 um padrão característico de imagens e cores visíveis ao observador, que são chamadas de
 13 texturas, e permitem uma atribuição do tipo de mesofase apresentado pelo material.³⁴

14 Quando o MOLP é acoplado à um sistema de controle de temperatura, é possível
 15 observar as transições de fases dos mesógenos, uma vez que cada mesofase está diretamente
 16 relacionada com o tipo de textura formada.

17 As investigações de microscopia óptica de luz polarizada dos dois compostos indicaram
 18 a formação de mesofases enantiotrópicas, ou seja, o mesomorfismo é observado em ambos os
 19 ciclos térmicos (aquecimento e resfriamento).

20 As texturas das mesofases são melhor observadas no resfriamento, o que facilita sua
 21 visualização e interpretação. Assim, apenas estes dados serão explorados aqui. Durante o
 22 resfriamento do composto **TIAZ** a partir do estado líquido, em 285°C inicialmente uma textura
 23 do tipo *Schlieren* (Figura 21a) com grandes regiões homeotrópicas é observada. Isto sugere a
 24 formação de uma mesofases nemática (N), com as moléculas apresentando uma grande

1 facilidade em se orientar de forma homeotrópicas, ou seja, com os longos eixos moleculares
 2 perpendiculares às lâminas de vidro. Neste alinhamento específico, a luz polarizada não é
 3 desviada pelo material, sendo então extinta pelo segundo polarizador, perpendicular em relação
 4 ao primeiro.

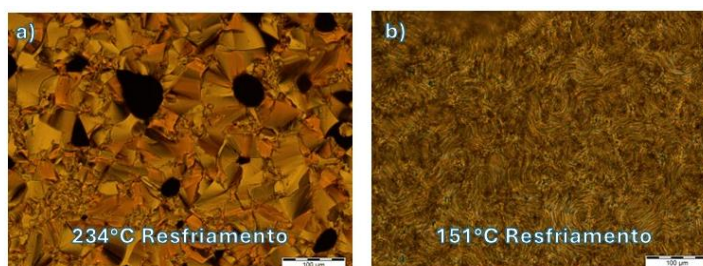
5 Com o posterior resfriamento, em 275 °C, uma transição de fase é observada com a
 6 alteração das texturas para uma mistura de *Schlieren* e leque quebrado (broken fan-shaped), o
 7 que evidencia uma mesofase do tipo SmC (Figura 21b).³⁴ Essa diferença nas texturas das duas
 8 regiões é decorrente da forma de alinhamento das moléculas em cada domínio, com a textura
 9 *Schlieren* (esquerda) ocorrendo nas regiões de alinhamento homeotrópico, enquanto a outra
 10 textura (direita) nas regiões de alinhamento planar. Por fim, com o resfriamento contínuo, em
 11 torno de 115 °C (Figura 21c), observou-se a formação de uma textura do tipo mosaico
 12 (esquerda) e uma textura granulada (direita), indicando a cristalização do material.

13 **Figura 21.** Caracterização das mesofases do composto **TIAZ** por MOLP. a) Transição do líquido
 14 isotópico para a fase nemática em 285 °C; b) Fase SmC com alinhamentos paralelos e perpendiculares das
 15 moléculas a 190 °C; c) Estado cristalino em 85 °C.



16
 17 Para o composto **TZAZ**, o resfriamento a partir da fase líquida isotrópica resultou na
 18 primeira transição de fase, a 234 °C, originando uma mesofase do tipo SmC, identificada pela
 19 textura característica broken fan-shaped (Figura 22a). A segunda transição, a 159 °C,
 20 corresponde a cristalização do material conforme evidenciado pela textura granulada mostrada
 21 na Figura 22b.

22 **Figura 22.** Caracterização das mesofases do composto **TZAZ** por MOLP. a) Transição do líquido
 23 isotópico para a mesofase esméctica C a 234 °C; b) Estado cristalino em 151 °C.



24
 25 Para comprovar o comportamento líquido-cristalino dos compostos **TIAZ** e **TZAZ**,
 26 além da observação por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), realizou-se análise por

1 calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os termogramas obtidos estão apresentados na
2 Figura 23 e os dados de temperatura, entalpias de transição de fase e os valores de decomposição
3 térmicas obtidos com a análise de TGA encontram-se sumarizados na Tabela 1.

4 O princípio da DSC baseia-se no monitoramento contínuo das diferenças de fluxo de
5 calor entre a amostra e uma referência inerte, submetidas a um programa controlado de
6 aquecimento ou resfriamento.

7 No caso de mesógenos, mais de uma transição de fase é observada em comparação com
8 sólidos ordinários, indicando transições do cristal para a mesofase, e da mesofase para o líquido
9 isotrópico, durante o ciclo térmico de aquecimento de um cristal líquido, por exemplo. Além
10 disso, o DSC também fornece as entalpias dos processos de transição de fase, o que corrobora
11 para a caracterização dos cristais líquidos, uma vez que as entalpias de transições do cristal para
12 o líquido costumam serem altas (20~100 kJ mol⁻¹) enquanto transições da mesofase para a fase
13 isotrópica são mais baixas (1~10 kJ mol⁻¹).³⁵

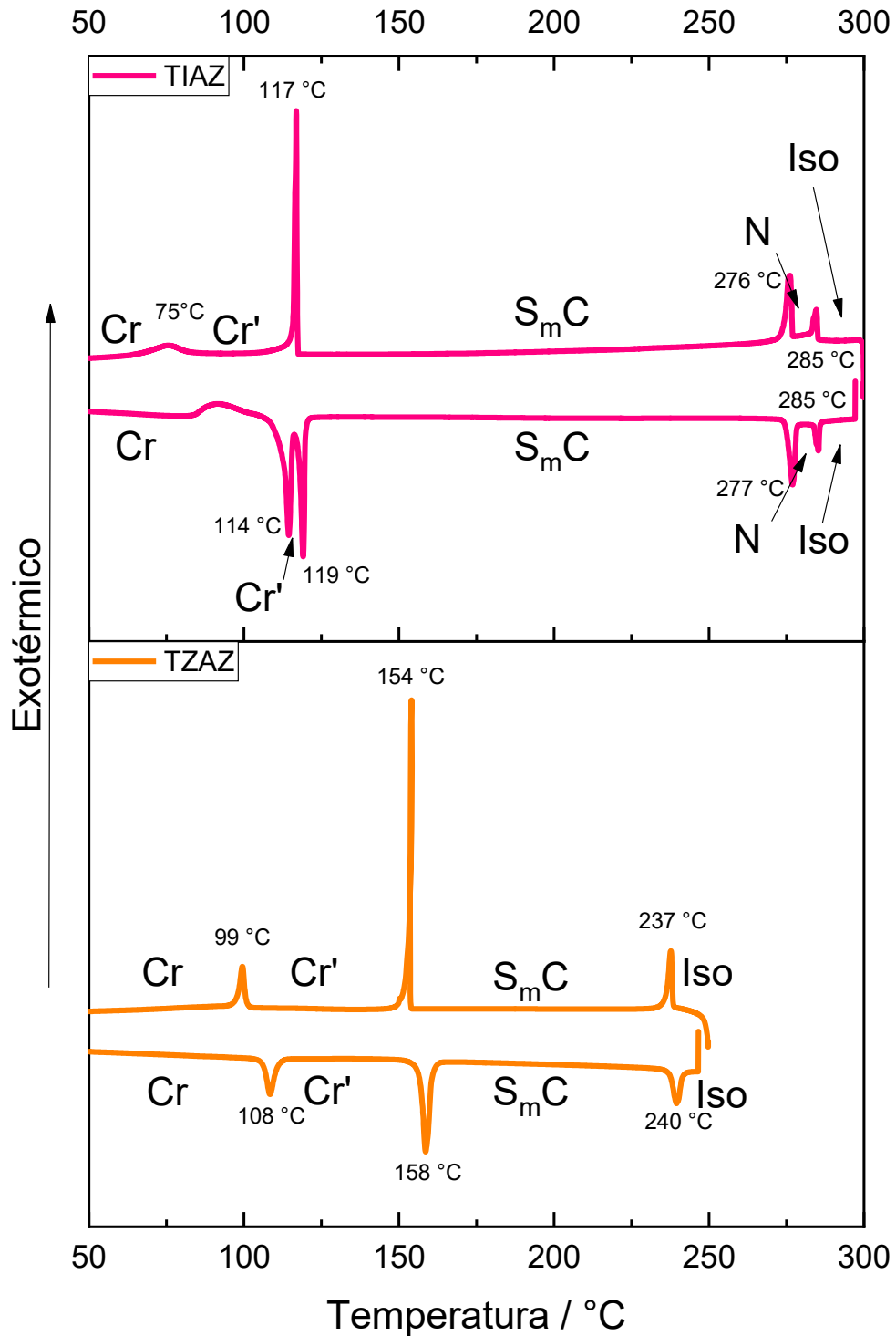
14 Para o composto **TIAZ**, duas mesofases distintas foram identificadas nos ciclos
15 térmicos. No aquecimento a partir da temperatura ambiente, a fusão do material ocorre em
16 119 °C com a formação da mesofase S_mC, que perdura em uma ampla faixa de temperatura
17 (158 °C). Com consequente aquecimento, uma segunda transição para a mesofase nemática é
18 obtida em 277 °C. Essa mesofase é menos estável, e sua faixa térmica é de apenas 8 °C, com o
19 ponto de clareamento sendo obtido em 285 °C. Já no ciclo de resfriamento, a histerese térmica
20 de formação das mesofases N e S_mC são extremamente baixas, 0 e 1 °C, respectivamente,
21 indicando transições de fase entre sistemas fluidos e a alta pureza dos materiais.

22 Uma vez que a fase nemática é a menos organizada, exibindo apenas ordem
23 orientacional de longo alcance, suas entalpias de transição são inferiores às associadas à
24 formação da fase S_mC. Logo, a sequência de transição N → S_mC observada no resfriamento é
25 coerente e condiz com as texturas obtidas na técnica de MOLP, permitindo a determinação das
26 mesofases.

27 Para o mesógeno **TZAZ**, o ponto de fusão obtido foi de 158 °C, levando diretamente à
28 formação da mesofase SmC, conforme identificado pela textura característica observada na
29 microscopia de luz polarizada. Notavelmente, esta fase apresenta uma ampla faixa de
30 estabilidade térmica de 82 °C, persistindo desde a sua formação até o ponto de clareamento,
31 observado a 240 °C. A existência de uma única mesofase altamente estável, em contraste com
32 a sequência dupla observada para o análogo **TIAZ**, sugere que a substituição do núcleo central
33 de 1,3,4-tiadiazol por 1,2,3-triazol impacta significativamente o comportamento de auto-

1 organização molecular, favorecendo a formação exclusiva da fase S_mC e suprimindo a fase
 2 nemática.

3 **Figura 23.** Termogramas de DSC das moléculas **TIAZ** e **TZAZ**.



4

5 As maiores temperaturas de transição observadas para o **TIAZ**, assim como a maior
 6 estabilidade da mesofase está em concordância com a diferença nos ângulos de curvatura dos

1 materiais preparados, sendo este maior para o heterociclo 1,3,4-tiadiazol (161,8°) do que para
 2 o 1,2,3-triazol (150°). Quanto maior o ângulo de curvatura, maior a linearidade estrutural do
 3 material, o que promove um melhor empacotamento molecular e maiores forças
 4 intermoleculares, resultando por consequência em mesofases mais estáveis e maiores
 5 temperaturas para o ponto de clareamento.

7 **Tabela 1.** Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos mesógenos.

Composto	Transições ^a - T/°C [ΔH /kJ.mol ⁻¹]	T _{Dec} ^b / °C
TIAZ	Cr – 114[10,3] – Cr' – 119[10,9] – SmC – 277[5,1] – N – 285[1,4] – Iso Iso – 285[1,5] – N – 276[8,9] – SmC – 117[10,9] – Cr' – 75 [2,4] – Cr	368
TZAZ	Cr – 108[7,6] – Cr' – 158[19,3] – SmC – 240[5,2] – Iso Iso – 237[7,7] – SmC – 154[21,9] – Cr' – 99[6,2] – Cr	359

8 Cr e Cr' = fase cristalina; SmC = mesofase esméctica C; N = mesofase nemática; Iso = líquido isotrópico.

9 ^aTransições determinadas por DSC (temperaturas dos picos) durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento,
 10 utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹;

11 ^bDeterminado por medidas de TGA sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.
 12 Os valores referem-se ao início da perda de massa, que é relacionada à decomposição do material.

14 Para contribuir com as análises de DSC e MOLP, os compostos **TIAZ** e **TZAZ** tiveram
 15 suas organizações moleculares investigadas através da técnica de raios X de baixo e amplo
 16 ângulos, uni- e bidimensionais.

17 O DRX é uma técnica que determina o padrão da organização atômica ou molecular de
 18 uma dada amostra. A técnica se baseia na aplicação da Lei de Bragg (Equação 1), em que θ
 19 corresponde ao ângulo de incidência dos raios X; a variável “d” se refere à distância entre
 20 camadas atômicas em um cristal; o termo “ λ ” é o comprimento de onda do feixe de raio X
 21 incidente, e “n” é um número inteiro.

22 **Equação 1.** Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

24 Os dados obtidos incluem a intensidade da radiação espalhada em função do ângulo do
 25 detector (2θ), resultando em um difratograma. Este difratograma revela tanto o tipo quanto a
 26 intensidade dos picos observados, e a partir desses padrões é possível diferenciar as mesofases.⁸

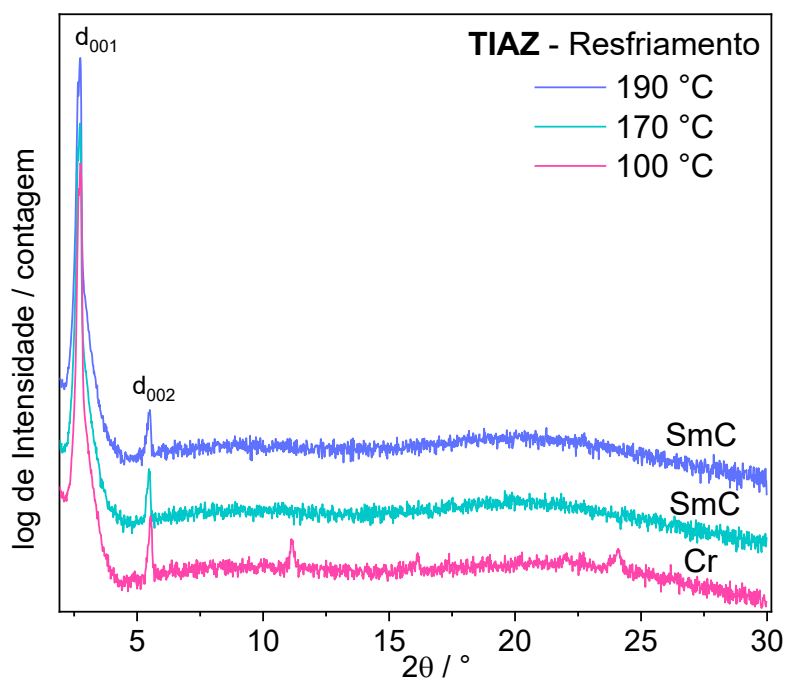
27 Nos cristais ordinários, os difratogramas de raios X apresentam diversos picos de
 28 difração bem definidos, característicos de sua alta ordem estrutural. Em contraste, na fase
 29 líquida, os picos são amplamente alargados, refletindo a ausência de periodicidade de longo
 30 alcance. Para os cristais líquidos, observa-se um comportamento intermediário: em regiões de
 31 baixo ângulo, picos relativamente bem definidos são identificados, indicando o grau de
 32 ordenamento da fase; à medida que o ângulo aumenta, esses picos tornam-se progressivamente

1 mais alargados, evidenciando a presença das longas cadeias flexíveis terminais conectadas às
2 estruturas.³⁶

3 Os difratogramas unidimensionais obtidos para a molécula **TIAZ** durante o ciclo
4 térmico de resfriamento a partir do estado isotrópico se encontra na Figura 24. A estreita faixa
5 de temperatura da mesofase N impossibilitou a coleta de seu difratograma durante o
6 resfriamento, devido às limitações no controle térmico do equipamento. Dessa forma, a
7 caracterização por raios X confirmou apenas a presença da mesofase esméctica C, identificada
8 por seus padrões de difração a 190 °C e 170 °C.

9 Conforme o padrão para moléculas calamíticas e curvadas, o primeiro pico de difração
10 de baixo ângulo (d_{001}) representa a espessura da camada (distância entre camadas moleculares),
11 enquanto o segundo pico (d_{002}) corresponde à metade desse valor, confirmando a estrutura
12 lamelar periódica. Substituindo os valores obtidos no difratograma na Equação 1 (Lei de
13 Bragg), foi possível determinar essas distâncias. O valor encontrado para d_{001} na molécula
14 **TIAZ** foi de 3,22 nm, e para d_{002} , de 1,61 nm. A razão d_{001}/d_{002} é de aproximadamente 2, o que
15 confirma a organização esméctica da fase. A 100 °C o padrão de difração com diversos picos
16 indica a cristalização do material.

17 **Figura 24.** Difratograma da molécula **TIAZ** durante resfriamento.



18

19 A comparação entre o tamanho da camada esméctica ($d_{001} = 3,22$ nm) e o comprimento
20 molecular (L) da molécula **TIAZ** em sua forma mais estendida, que foi estimado como sendo

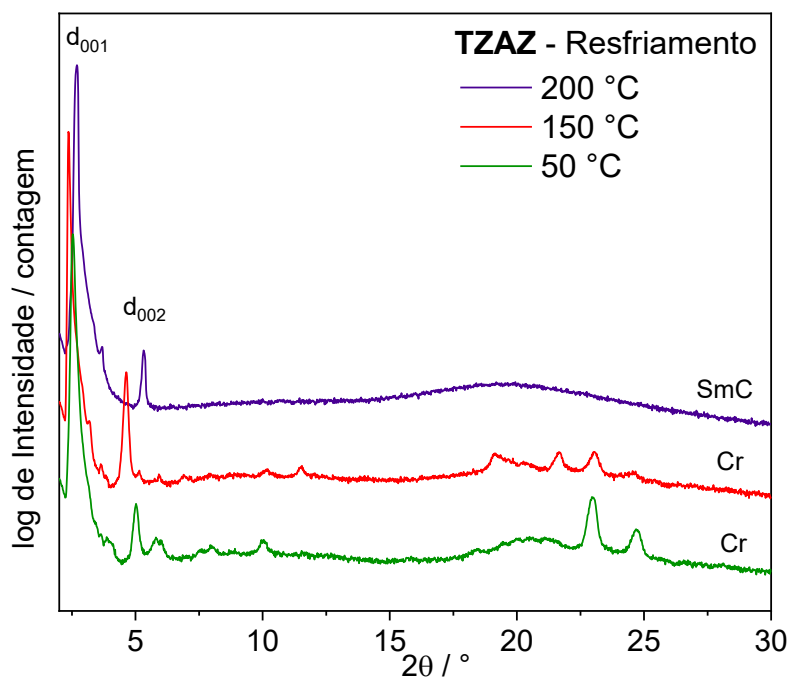
1 4,5 nm (calculado pelo software ChemBio3D), mostra que a primeira é muito menor do que a
 2 molécula mesmo. Isso indica que a molécula se apresenta inclinada dentro da camada, o que
 3 confirma o padrão de organização do tipo SmC. Além disso, a partir do tamanho medido para
 4 a camada, o comprimento molecular estimado e uma relação trigonométrica (Equação 2), pôde-
 5 se determinar o ângulo de inclinação das moléculas na mesofase SmC, que ficou em 44,3°. Este
 6 valor, típico de fases esmélicas C (faixa de 0° a 50°), corrobora a identificação desta mesofase
 7 no material em estudo. É importante ressaltar que essa é apenas uma aproximação, pois não leva
 8 em conta dois fatores importantes, que seriam o fato de em temperaturas elevadas as cadeias
 9 não estarem em sua forma mais estendida, e também uma interdigitação das cadeias alifáticas
 10 entre camadas adjacentes.³⁷

11 **Equação 2:**

$$12 \quad \beta_{\text{inclinação}} = \cos^{-1} \left(\frac{d_{\text{obs.}}}{L_{\text{mol}}} \right) = \left(\frac{3,22}{4,50} \right) = 44,3^\circ$$

13 O difratograma do composto **TZAZ** a 200 °C (Figura 25), correspondente à mesofase
 14 SmC, exibiu reflexões (d_{001}) e (d_{002}) com valores de 3,74 nm e 1,90 nm, respectivamente. A
 15 razão d_{001}/d_{002} de aproximadamente 2 confirma a organização em camadas da estrutura
 16 esmélica. Abaixo de 150 °C, o padrão de difração evidencia a transição para uma fase cristalina.

17 **Figura 25.** Difratograma da molécula **TZAZ** durante resfriamento.



18

19 De forma semelhante ao realizado para o **TAZZ**, a partir do tamanho da camada medido
 20 por DRX ($d_{001} = 3,74$ nm), e da estimativa do comprimento molecular (L) de 4,36 nm, o ângulo

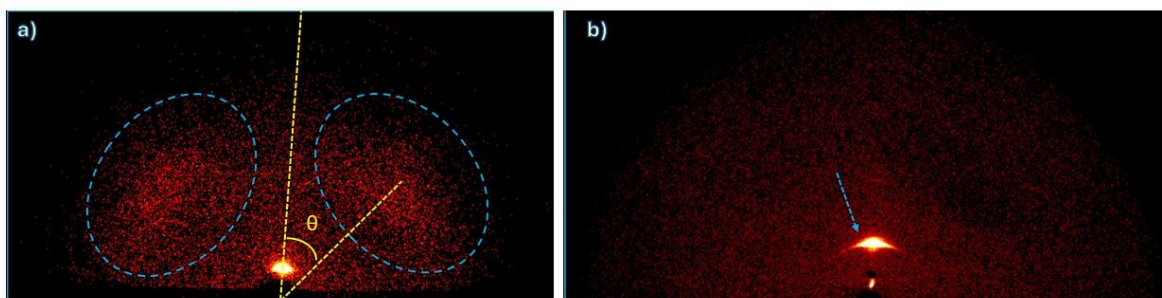
1 de inclinação característico da fase esmética C foi calculado pela Equação 2, resultando em
2 30,9°. Este valor situa-se dentro da faixa característica reportada para mesofase S_mC .

3 Adicionalmente, estudos de espalhamento de raios X bidimensionais em baixos ângulos
4 (SAXS 2D) e em altos ângulos (WAXS 2D) para as moléculas **TIAZ** e **TZAZ** foram realizadas,
5 a fim de obter maiores informações sobre o mesomorfismo e poder determinar, de forma mais
6 acurada, o ângulo de inclinação das moléculas nas camadas durante as mesofases esméticas C.

7 Diferentemente do DRX 1D convencional, que restringe a medição ao plano do
8 difratômetro, a configuração 2D não possui essa limitação espacial. O uso de um detector de
9 área (2D) permite capturar a difração em ângulos específicos quando a amostra se encontra
10 alinhada, aprimorando a análise do material e sua mesofase.³⁸

11 Para mesofases do tipo esmética, geralmente são observados dois conjuntos de arcos no
12 padrão de difração. O arco mais nítido, localizado em baixo ângulo, em região azimutal
13 (vertical), corresponde à distância entre as camadas. Como essa distância tende a ser bem
14 ordenada, o arco associado apresenta-se mais intenso e definido, conforme ilustrado na Figura
15 26b. Por outro lado, o arco mais difuso localizado em regiões de ângulos mais altos, está
16 relacionado à organização lateral das moléculas dentro das camadas.³⁸ Caso a molécula **TIAZ**
17 exibisse uma mesofase SmA , esses arcos seriam ortogonais (região difusa no equador), uma
18 vez que, nessa fase, as moléculas se organizam de forma perpendicular às camadas. Entretanto,
19 observa-se na Figura 26a que essa relação ortogonal não ocorre: o ângulo entre os arcos reflete
20 diretamente o ângulo de inclinação das moléculas nas camadas, confirmando, portanto, a
21 presença de uma mesofase esmética C (SmC) na molécula **TIAZ**. A partir do ângulo θ medido
22 entre a linha referente ao empacotamento nas camadas (vertical) e o centro da região difusa
23 relacionada ao empacotamento lateral das moléculas dentro das camadas (Figura 26a), e
24 reduzindo de 90° é possível obter diretamente o ângulo de inclinação molécula na SmC . Uma
25 forma alternativa seria medir o ângulo entre o centro da região difusa e o equador, mas neste
26 caso o gráfico teria de ser corrigido para que a reflexão das camadas ficasse perfeitamente na
27 região azimutal. O valor determinado foi de 42°, o que está de acordo com o estimado
28 anteriormente por DRX.

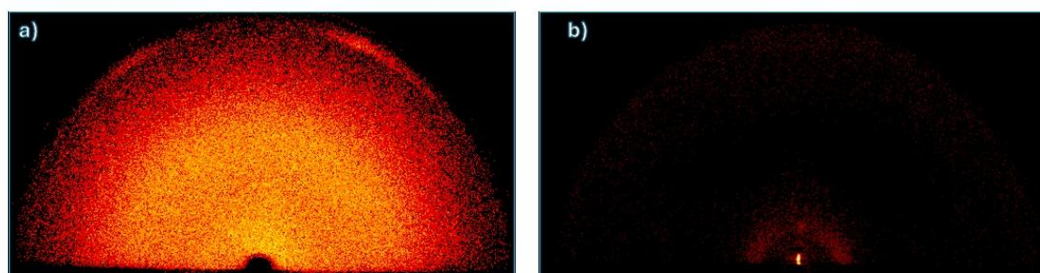
1 **Figura 26.** DRX 2D para amostra alinhada da molécula **TIAZ** a 235°C. a) WAXS; b) SAXS.



2

3 Na análise realizada a 285 °C para o **TIAZ**, observa-se um padrão de difração
 4 distinto, conforme ilustrado na Figura 27. A ausência de picos em baixos ângulos indica a falta
 5 de organização em camadas,³⁸ o que corrobora com atribuição de mesofase nemática (N)
 6 realizada inicialmente por MOLP.

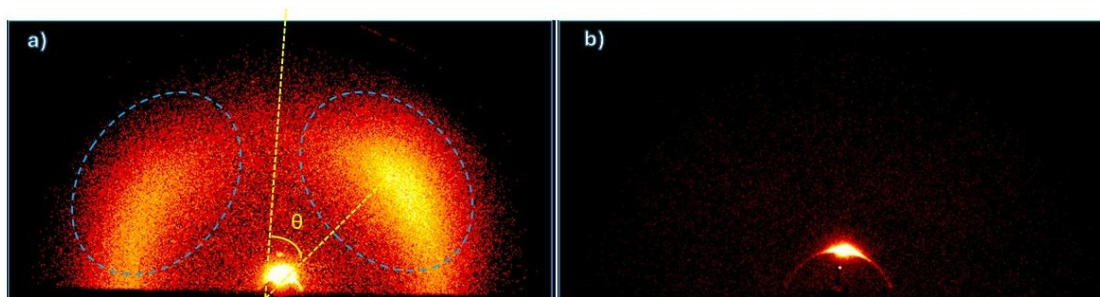
7 **Figura 27.** DRX 2D para amostra alinhada da molécula **TIAZ** a 285°C. a) WAXS; b) SAXS.



8

9 A molécula **TZAZ** exibiu comportamento mesomórfico também de S_mC no DRX 2D
 10 conforme ilustrado na Figura 28. O fato de o arco maior estar um pouco mais nítido do que a
 11 molécula análoga com o heterociclo 1,3,4-tiadiazol indica que para essa molécula as camadas
 12 estão mais bem organizadas. Através do ângulo θ formado entre a difração das camadas e do
 13 empacotamento lateral (Figura 28a), determinou-se um ângulo de 32° para as moléculas na
 14 mesofase S_mC , o que concorda com os dados estimados anteriormente.

15 **Figura 25.** DRX 2D para amostra alinhada da molécula **TZAZ**. a) WAXS; b) SAXS.



16

1 A comparação entre os ângulos de inclinação na fase esmética C, 42° para o **TIAZ** e
 2 32° para o **TZAZ**, revela que a presença do heterociclo 1,3,4-tiadiazol promove uma maior
 3 inclinação do mesógeno em relação às camadas moleculares.

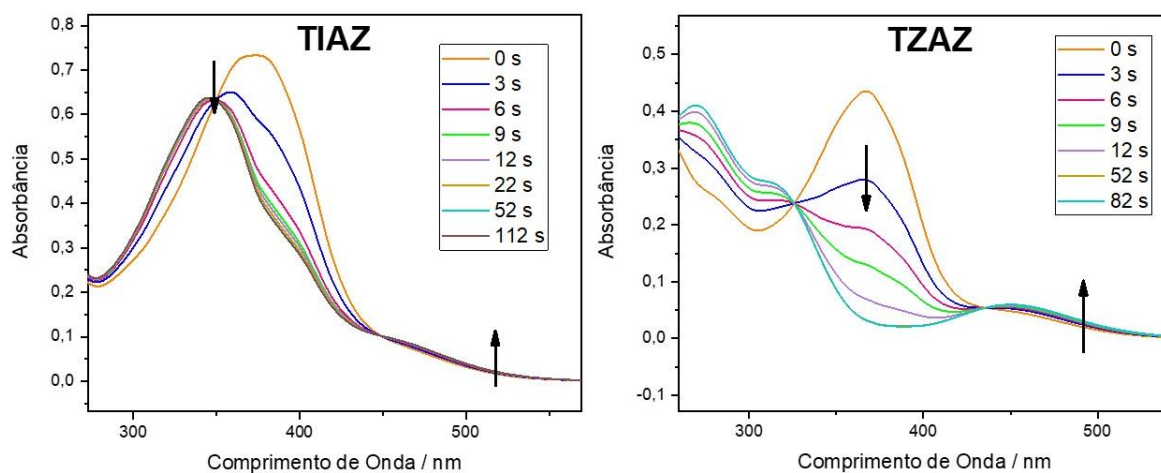
4

5 **5.4 Caracterizações Fotofísicas**

6 Com o objetivo de confirmar e caracterizar o processo de fotoisomerização associado
 7 ao grupo azo, realizaram-se medidas de absorvância na região do UV-Vis em solução de
 8 clorofórmio (10 μM) a temperatura ambiente. O procedimento consistiu na comparação dos
 9 espectros obtidos antes e após a irradiação das amostras com luz UV no comprimento de onda
 10 de 365 nm (Figura 17). A irradiação resultou em uma diminuição da absorvância na banda a
 11 360 nm, acompanhada por um aumento de intensidade na banda de 460 nm. Este
 12 comportamento é característico da transição fotoinduzida do isômero *E* para o isômero *Z*. A
 13 isomerização ocorreu de forma muito mais significativa para o heterociclo 1,2,3-triazol.

14

Figura 26. Fotoisomerização do isômero *E* para a *Z* das moléculas **TIAZ** e **TZAZ**.



15

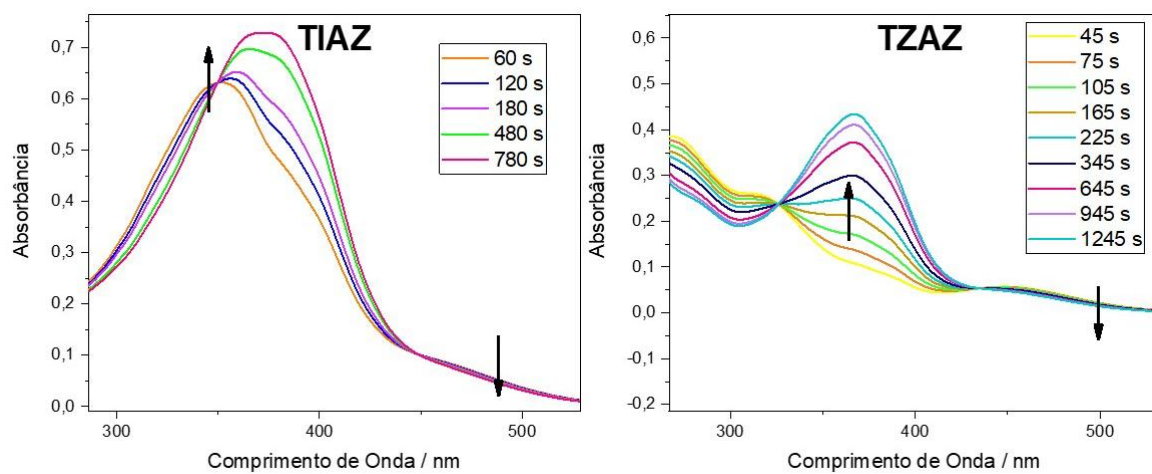
16 Após a conversão fotoinduzida para o isômero *Z*, a irradiação com laser a 532 nm
 17 promoveu a reconversão eficiente à forma *E* (Figura 30), voltando a níveis anteriores à
 18 isomerização *E-Z*, confirmando a reversibilidade do processo para ambos os materiais. Esta
 19 investigação deixa bem evidente que a mudança do heterociclo não só influenciou as
 20 propriedades térmicas e líquido-cristalinas, como também a fotofísica do material.

21

22 Em um próximo momento, estas medidas serão acompanhadas também por RMN de ^1H
 e no estado sólido, almejando o controle da mesofase empregando luz.

23

1

Figura 27. Fotoisomerização do isômero *Z* para o *E* dos compostos TIAZ e TZAZ.

2

6. CONCLUSÃO

Os compostos **TZAZ** e **TIAZ** foram sintetizados com êxito e apresentaram alto grau de pureza, conforme atestado pelas análises de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e IV. Os materiais apresentaram comportamento líquido-cristalino cujas mesofases foram caracterizadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX 1D e 2D). Os resultados demonstraram que a molécula **TIAZ** apresenta tanto fase nemática (N) quanto esméctica C (SmC), enquanto seu análogo com núcleo 1,2,3-triazol exibe exclusivamente a fase SmC.

O derivado contendo o heterociclo 1,3,4-tiadiazol (**TIAZ**) exibe uma maior linearidade maior ângulo de curvatura molecular em comparação com aquele baseado no 1,2,3-triazol (**TZAZ**). Essa diferença estrutural resulta em um empacotamento molecular mais eficiente, semelhante ao observado para cristais líquidos calamíticos. Essa conclusão é sustentada pela faixa de estabilidade de mesofase significativamente mais ampla e maior temperatura de clareamento observada para o composto **TIAZ**.

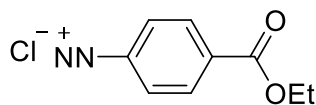
Através da técnica de DRX bidimensional, foi possível determinar o ângulo de inclinação molecular durante as mesofases SmC, sendo de 42° para o **TIAZ** e 32° para o **TZAZ**, mostrando que a presença do heterociclo 1,3,4-tiadiazol promove uma maior inclinação do mesógeno em relação às camadas moleculares.

Os estudos fotofísicos demonstraram elevada eficiência na interconversão reversível entre os isômeros *E* e *Z* para ambas as moléculas. Verificou-se que a molécula **TIAZ** apresentou uma maior amplitude de isomerização do que a **TZAZ**. Esta divergência evidencia a influência determinante do heterociclo na estabilização conformacional.

Novas moléculas com diferentes heterociclos estão em fase de desenvolvimento, bem como medidas complementares de fotoisomerização estão previstas para o futuro.

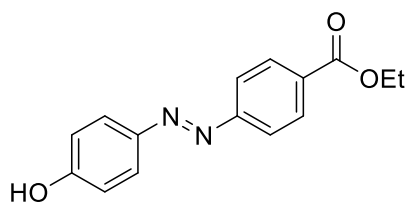
1 **7. SÍNTESES**

2 **Cloreto de 4-(etoxicarbonil)benzenodiazônio (2)**



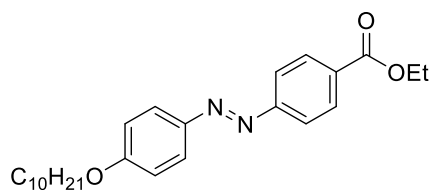
4 Em um béquer de 100 mL, adicionou-se 4,5 g do reagente comercial 4-aminobenzoato
5 de etila (165,08 g mol⁻¹, 27,2 mmol, 1 eq.) dissolvidos em 30 mL de água. A mistura foi
6 resfriada até 0 °C, seguida da adição de 10 mL de ácido clorídrico concentrado (36%, 36,5 g
7 mol⁻¹, 116 mmol, 4,3 eq.). Paralelamente, preparou-se uma solução contendo 2,35 g de nitrito
8 de sódio (69 g mol⁻¹, 34 mmol, 1,25 eq.) em 15 mL de água, a qual foi igualmente resfriada
9 antes de ser adicionada gota a gota à solução inicial. O sistema foi mantido sob agitação em
10 banho de gelo por 30 minutos. A solução resultante permaneceu resfriada e não foi
11 caracterizada partindo-se imediatamente para a próxima etapa.

12
13 **4-[(4-hidroxifenil)diazenil]benzoato de etila (3)**



15 Em um balão de 250 mL, adicionou-se 3,0 g de fenol (94,12 g mol⁻¹, 32,6 mmol, 1,2
16 eq.), 6,9 g de carbonato de potássio (138,21 g mol⁻¹, 50 mmol, 1,8 eq.) e 150 mL de água. O
17 sistema foi resfriado até 10 °C, e a solução do sal de diazônio da reação anterior foi adicionada
18 lentamente, por gotejamento, ao longo de 1 hora. Concluída a adição, a mistura reacional foi
19 mantida sob agitação à temperatura ambiente por mais 1 hora. Em seguida, a suspensão foi
20 acidificada até pH 3 com ácido clorídrico concentrado (36,5%), filtrada e o precipitado obtido
21 foi lavado com água. O sólido resultante foi purificado por recristalização em etanol/água,
22 obtendo-se um rendimento de 97%. p.f.: 161,7 – 163,3 °C. (lit.: 162 – 163 °C).³⁹

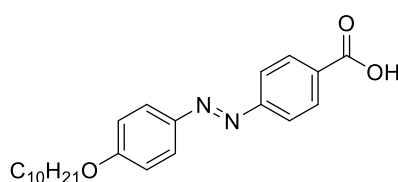
23
24 **4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoato de etila (4)**



1 Em um balão de 250 mL, adicionou-se 3,0 g do composto azo (**3**) ($270,10 \text{ g mol}^{-1}$; 11,1
 2 mmol, 1 eq.), 3,0 g de carbonato de potássio ($138,21 \text{ g mol}^{-1}$, 22,2 mmol, 2 eq.), 2,75 g de
 3 bromodecano ($221,18 \text{ g mol}^{-1}$, 13,3 mmol, 1,2 eq.) e 100 mL de butanona. A mistura reacional
 4 foi submetida a aquecimento sob refluxo, com agitação magnética, por 20 horas. Após o
 5 término da reação, a mistura foi filtrada, o filtrado lavado com THF e o solvente removido por
 6 rotaevaporação. O sólido obtido foi purificado por recristalização em etanol e não foi
 7 caracterizado pois em seguida já foi realizada a próxima etapa,

8

9 **Ácido 4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoico (5)**



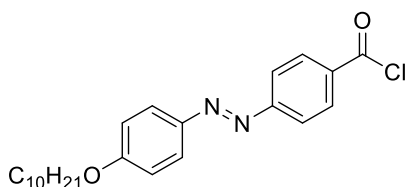
10

11 Em um balão de 250 mL, adicionou-se 4,60 g do benzoato de etila (**4**) ($410,26 \text{ g mol}^{-1}$,
 12 11,14 mmol, 1 eq.), 1,86 g de hidróxido de potássio ($56,11 \text{ g mol}^{-1}$, 33,3 mmol, 3 eq.), 70 mL
 13 de etanol, 70 mL de THF e 20 mL de água. A mistura foi aquecida a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida sob
 14 agitação por 18 horas. Após esse período, a solução foi resfriada e vertida em 150 mL de água
 15 gelada, sendo posteriormente acidificada até pH 2,0. O precipitado formado foi filtrado e lavado
 16 abundantemente com água. O sólido obtido foi recristalizado em tolueno e lavado com metanol
 17 gelado, resultando em 3,8 g de um sólido alaranjado, com rendimento de 89%.

18 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.23 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J =$
 19 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.07 (t, $J =$
 20 6.6 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90 – 1.79 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.55 – 1.22 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0.93 –
 21 0.86 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

22

23 **Cloreto de 4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoila (6)**

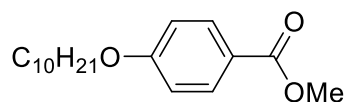


24

25 Um balão de 50 mL foi previamente purgado com gás argônio. Em seguida, adicionou-
 26 se 0,5 g do ácido (**5**) ($382,23 \text{ g mol}^{-1}$, 1,31 mmol, 1 eq.), 0,22 mL de cloreto de oxalila ($126,93$
 27 g mol^{-1} , 2,62 mmol, 2 eq.), uma gota de DMF e 10 mL de diclorometano seco. A mistura
 28 reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, o

1 solvente foi removido por rotaevaporação. A síntese foi conduzida apenas no dia de utilização
 2 do cloreto de ácido, a fim de evitar sua degradação, motivo pelo qual o produto não foi
 3 caracterizado.

5 **4-Deciloxibenzoato de metila (10)**

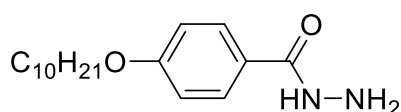


6
 7 Em um balão de 250 mL, adicionou-se 2,6 g do reagente comercial 4-hidroxibenzoato
 8 de metila (152,05 g mol⁻¹, 17 mmol, 1 eq.), 4,28 g de bromodecano (221,18 g mol⁻¹, 20,4 mmol,
 9 1,2 eq.), 4,69 g de carbonato de potássio (138,21 g mol⁻¹, 34 mmol, 2 eq.) e 100 mL de butanona.
 10 A mistura foi aquecida sob refluxo, com agitação magnética, por 20 horas. Após o término da
 11 reação, a solução foi filtrada, concentrada por rotaevaporação e o sólido obtido foi purificado
 12 por recristalização em metanol. O produto final foi obtido com rendimento de 60% p.f.: 44–45
 13 °C.

14 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,00 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 6,92 (d, *J* =
 15 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, -OCH₂-), 3,88 (s, 3H, -OCH₃), 1,80 (m, 2H, -
 16 CH₂CH₂CH₂O-) 1,28 (m, 14H, -CH₂-), 0,88 (t, *J* = 6,5 Hz, 3H, -CH₃).

17 RMN de ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 162,94, 131,52, 122,20, 114,03, 68,17,
 18 51,76, 31,84, 29,50, 29,07, 25,94, 22,63, 14,05.

20 **4-Deciloxihidrazida (7)**

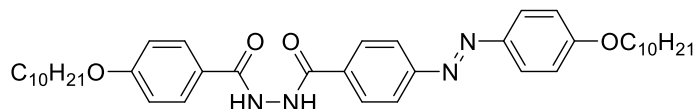


21
 22 Em um balão de 100 mL, adicionou-se 4,0 g de 4-deciloxibenzoato de metila (**10**)
 23 (292,20 g mol⁻¹, 14,21 mmol, 1 eq.), 34,4 mL de uma solução a 64% de hidrazina monoidratada
 24 (50,06 g mol⁻¹, 426,4 mmol, 30 eq.) e 40 mL de etanol. A mistura foi aquecida a 80 °C e mantida
 25 sob agitação por 36 horas. Após o resfriamento, adicionaram-se 100 mL de água, promovendo
 26 a precipitação do produto. O sólido formado foi filtrado e purificado por recristalização em
 27 etanol. O composto final foi obtido com rendimento de 74% e p.f.: 84–85 °C.

28 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,71 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,47 (s largo,
 29 1H, -CNH-), 6,91 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 3,99 (t, 2H, -OCH₂-), 1,78 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₂O-
 30), 1,28 (m, 14H, -CH₂-), 0,88 (t, *J* = 6,0 Hz, 3H, -CH₃).

1 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 168,39, 162,09, 128,58, 124,53, 114,40,
2 68,19, 31,85, 29,51, 29,31, 25,94, 22,63, 14,07.

3
4 **(E)-4-(Deciloxi)-N'-{4-[4-(deciloxifenil)diazenil]benzoil} benzohidrazida (8)**

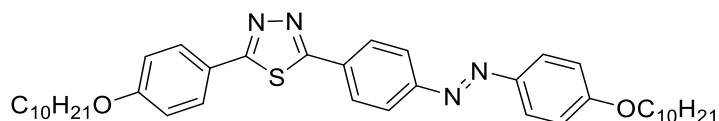


6 Em um balão de 125 mL, adicionou-se 1,5 g do intermediário cloreto de ácido (6)
7 (400,19 g mol $^{-1}$, 3,88 mmol, 1 eq.) recém-preparado, juntamente com 1,14 g da hidrazida (7)
8 (292,22 g mol $^{-1}$, 3,88 mmol, 1 eq.) e 40 mL de piridina anidra. O sistema foi conectado a um
9 tubo contendo agente dessecante, aquecido a 70 °C e mantido sob agitação por 1 hora. Em
10 seguida, a reação foi resfriada a 50 °C e mantida sob agitação por mais 20 horas nessa
11 temperatura. Após esse período, adicionou-se etanol, e a mistura foi aquecida até ebulição e
12 filtrada ainda quente. O sólido obtido foi lavado com etanol quente, resultando em 1,98 g de
13 um produto sólido alaranjado, com rendimento de 78%.

14 Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 160,2 °C SmC – 253 °C Iso.

15 RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 + gotas DMSO-d_6) δ (ppm): 10,05 (s, 1H, -CHN-NH-),
16 9,80 (s, 1H, -CHN-NH-), 8,13 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,98-7,91 (m, 6H, Ar-H), 7,03 (d, $J =$
17 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,95 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 4,07 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, -OCH $_2$), 4,02 (t, $J =$
18 6,6 Hz, 2H, -OCH $_2$), 1,87-1,78 (m, 4H, CH $_2$ CH $_2$ O-), 1,53-1,43 (m, 4H), 1,40-1,23 (s largo,
19 24H, -CH $_2$ -), 0,89 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H, -CH $_3$).

20
21 **(E)-2-[4-(deciloxi)fenil]-5-(4-{[4-(deciloxifenil)diazenil]fenol)-1,3,4-tiadiazol**
22 **(TIAZ)**



24 Em um frasco foram adicionados 0,3 g da dihidrazida (8) (656,43 g mol $^{-1}$, 0,15 mmol,
25 1 eq.) e 0,2 g do reagente de Lawesson (404,47 g mol $^{-1}$, 0,25 mmol, 1,5 eq.) e 7 mL de tolueno.
26 A reação foi realizada no microondas por 15 min à 110 °C em 150 W. Para a etapa de
27 purificação o produto foi recristalizado em hexano e depois em acetato de etila, resultando em
28 um sólido laranja com 35% de rendimento.

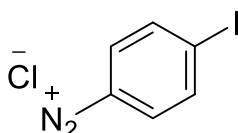
29 RMN de ^1H (400 MHz, TCE- d_2) δ (ppm): 8,12 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (d, $J =$
30 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H, Ar-H), 7,08 – 6,98 (m, 4H, Ar-H), 4,07 (t, $J = 6,6$

1 Hz, 2H, -OCH₂), 4,02 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, -OCH₂), 1,89 – 1,79 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 1,57 – 1,44
 2 (m, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-), 1,44 – 1,26 (m, 24H, -CH₂-), 0,95 – 0,88 (m, 6H, -CH₃).

3 RMN de ¹³C (100,6 MHz, TCE-d₂) δ (ppm): 168,44, 166,68, 162,49, 161,98, 154,38,
 4 147,22, 131,79, 129,67, 128,73, 125,28, 123,48, 122,77, 115,58, 115,24, 68,86, 68,73, 31,99,
 5 29,65, 29,47, 29,38, 29,35, 29,32, 26,13, 22,76, 14,20.

6

7 **Tetrafluoroborato de 4-iodobenzenodiazônio (12)**

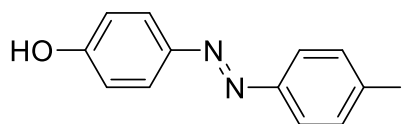


8

9 Em um béquer, 5,8 mL de uma solução a 0 °C foram preparados a partir de de 5,0 g de
 10 4-iodoanilina (219,0 g mol⁻¹, 22,8 mmol, 1,1 eq.) em HCl 37%. A essa solução foram
 11 adicionados lentamente 50 mL de uma solução de 2,13 g de NaNO₂ (69,0 g mol⁻¹, 25,08 mmol,
 12 1,0 eq.) em água e acetona (1:1), mantendo a temperatura em 0 °C por todo o tempo de adição
 13 e a agitação também. A solução do sal de diazônio formado foi diretamente utilizada para a
 14 próxima etapa.

15

16 **(E)-4-[(4-iodofenil)diazenil]fenol (13)**



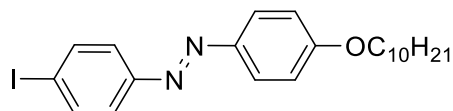
17

18 Em um béquer em banho de gelo, 2,14 g de fenol (94,11 g mol⁻¹; 22,8 mmol; 1,1 eq.) e
 19 1,18 g de NaOH (39,99 g mol⁻¹, 29,64 mmol, 1,8 eq.) foram dissolvidos em 75 mL de água. À
 20 mistura, foi adicionado lentamente a solução contendo o sal de diazônio (12) preparado na
 21 reação anterior. O sistema foi deixado sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Em
 22 seguida, foi adicionado uma pequena quantidade de HCl 37% até o pH atingir aproximadamente
 23 3, fazendo com que um precipitado se formasse. A mistura heterogênea foi então vertida em
 24 etanol e filtrada à vácuo. Em seguida, água deionizada foi adicionada ao filtrado remanescente
 25 (a água-mãe), o que provocou a precipitação de um material sólido (o produto), que foi
 26 subsequentemente filtrado, gerando um sólido rosado com um rendimento de 63%. p.f: 155 °C.
 27 (lit. 170°C)¹⁸

28 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9,93 (s, 1H, -OH), 7,83 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H,
 29 Ar-H) 7,80 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,59 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 6,93 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H,
 30 Ar-H).

1 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 160,92, 151,55, 145,25, 137,75, 124,71,
2 123,75, 115,92, 95,99.

3
4 **(E)-1-[4-(deciloxi)fenil]-2-(4-iodofenil)diazeno (14)**



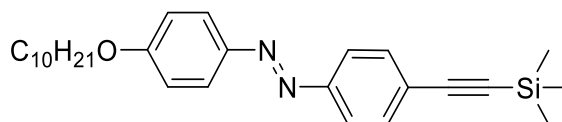
5
6 Em um balão sob refluxo foram adicionados 4,0 g do composto **(14)** ($324,12 \text{ g mol}^{-1}$,
7 12,3 mmol, 1eq.) juntamente de 5,1 g K_2CO_3 ($138,20 \text{ g mol}^{-1}$, 36,9 mmol, 3 eq.), 3,3 g de
8 bromodecano ($221,18 \text{ g mol}^{-1}$, 14,76 mmol, 1,2 eq.) e 100 mL de acetonitrila. A reação foi
9 deixada sob agitação durante 24 horas a 80°C . Após esse período, a parte sólida da mistura
10 reacional foi filtrada a vácuo e o solvente da água-mãe rotaevaporado. O material sólido
11 remanescente foi recristalizado em etanol gerando um sólido dourado com 52% de rendimento.
12 O produto apresenta propriedades líquido-cristalinas com faixa de mesofase esméctica no
13 resfriamento.

14 Temperatura de transição no resfriamento Iso – 101°C SmA – 89°C Cr

15 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,91 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,85 (d, $J =$
16 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,62 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,01 (d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J =$
17 6,6 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1,88 – 1,79 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,54 – 1,44 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$),
18 1,40 – 1,25 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,5 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

19 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 138.24, 124.93, 124.21, 114.77, 68.42,
20 31.90, 29.55, 29.38, 29.32, 29.18, 26.01, 22.68, 14.11.

21
22 **(E)-1-[4-(deciloxi)fenil]-2-{4-[(trimetilsilil)etnil]fenil}diazeno (15)**



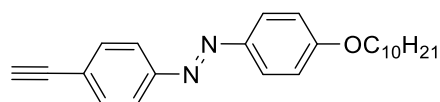
23
24 Em um frasco Schlenk equipado com condensador e funil de adição, e sob fluxo de
25 argônio, foram adicionados 1,3 g do composto **(15)** ($464,40 \text{ g mol}^{-1}$, 2,79 mmol, 1 eq.) 0,073 g
26 de trifetilfosfina ($262,30 \text{ g mol}^{-1}$, 0,28 mmol, 10 mol%) e 0,196 g do catalisador dicloreto de
27 bis(trifenilfosfina)paládio ($701,90 \text{ g mol}^{-1}$, 0,140 mmol, 5 mol%), juntamente de 30 mL de
28 trietilamina (TEA) anidra e 10 mL de THF anidro. Após a quase total solubilização do conteúdo
29 do frasco foi adicionado 0,027g ($190,50 \text{ g mol}^{-1}$, 0,280 mmol, 10 mol%) de iodeto de cobre.
30 Pelo funil de adição foi gotejado lentamente sob agitação uma solução de 1,56 mL ($98,2 \text{ g mol}^{-1}$,
31 5,59 mmol, 2 eq.) do etniltrimetilsilano em 5 mL de TEA anidra. A mistura reacional foi

1 agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi filtrada em
 2 celite e rotaevaporada para remoção do solvente. Para a etapa de purificação foi realizada uma
 3 coluna em hexano/diclorometano (80:20) gerando um sólido laranja com 87% de rendimento.
 4 p.f.: 96 °C.

5 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,92 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar- H), 7,83 (d, $J =$
 6 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,60 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J =$
 7 6,6 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1,83 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,49 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,46 – 1,23
 8 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,90 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0,29 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

9 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161,99, 152,13, 146,88, 132,76, 124,95,
 10 124,90, 122,45, 114,76, 104,83, 96,54, 68,42, 31,89, 29,56, 29,38, 29,31, 29,19, 26,01, 22,68,
 11 14,11.

12
 13 **(E)-1-[4-(deciloxi)fenil]-2-(4-etinilfenil)diazeno (16)**



15 Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 0,9 g do composto **(16)** ($434,74$
 16 g mol^{-1} , 2,07 mmol, 2,5 eq.), 0,11 de K_2CO_3 ($138,20 \text{ g mol}^{-1}$, 0,8 mmol, 1 eq.) juntamente de
 17 30 mL de metanol e 5 mL de THF. A reação foi deixada sob agitação a temperatura ambiente
 18 por 3 horas. Logo após, os solventes foram rotaevaporados e foi realizado uma coluna
 19 cromatográfica em hexano/diclorometano (70:30), originando um sólido laranja com 90% de
 20 rendimento.

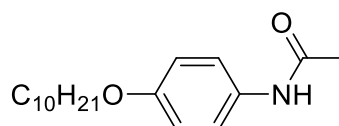
21 Temperatura de transição aquecimento Cr – 94 °C S_{mA} – 100 °C Iso.

22 Temperatura de transição resfriamento: Iso – 99 °C N – 90 °C S_{mC} – 75 °C Cr.

23 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,92 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,85 (d, $J =$
 24 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,63 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 4,06 (t, $J =$
 25 6,6 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3,22 (s, 1H $\text{CHC}-$), 1,82 (m, 2H), 1,48 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,42 –
 26 1,23 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

27 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ : 132.94, 124.96, 122.51, 114.77, 79.03, 68.43,
 28 31.90, 29.56, 29.38, 29.32, 29.18, 26.01, 22.68, 14.11.

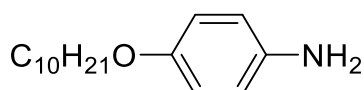
29
 30 **N-[4-(deciloxi)fenil]acetamida (19)**



1 Em um balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um sistema de refluxo, foram
 2 adicionados 3,0 g de N-(4-hidroxifenil)etanamida (**19**) ($151,17 \text{ g mol}^{-1}$, 19,84 mmol, 1 eq.),
 3 6,5 g de bromodecano ($221,18 \text{ g mol}^{-1}$, 29,80 mmol, 1,5 eq.) e 5,5 g de K_2CO_3 ($138,20 \text{ g mol}^{-1}$,
 4 39,70 mmol, 2 eq.) juntamente de uma quantidade catalítica de brometo de tetra-N-
 5 butilamônio (TBAB) e 60 mL de butanona. A reação foi aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitada por 24
 6 horas. Após esse período, a reação foi filtrada para a remoção do K_2CO_3 e o solvente foi
 7 rotaevaporado. A purificação foi feita através de recristalização em etanol gerando um sólido
 8 branco com 89% de rendimento. p.f.: $90,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (lit. $90 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁹

9 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,37 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6,84 (d, $J =$
 10 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 3,91 (t, $J = 6,6 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 2,15 (s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 1,75 (m, 2H, -
 11 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,48 – 1,1 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,34 – 1,24 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,5$
 12 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

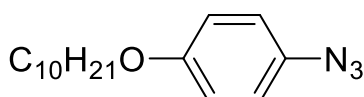
14 **4-(Deciloxi)anilina (20)**



16 A um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 5,00 g do composto (**20**)
 17 ($291,47 \text{ g mol}^{-1}$, 17,15 mmol, 1 eq.), 25 mL de HCl 37% e 50 mL de água destilada. A reação
 18 foi refluxada por 24 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, a mistura reacional foi neutralizada
 19 com uma solução de NaOH 10% até pH aproximadamente 10. O precipitado formado foi
 20 filtrado, o sólido dissolvido em éter etílico e seco com sulfato de sódio. A solução foi então
 21 filtrada e o solvente rotaevaporado, resultando em um material sólido cinza de rendimento de
 22 98%. p.f.: $52 \text{ }^\circ\text{C}$. (lit. $53 \text{ }^\circ\text{C}$)²⁰

23 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6,73 (d, $J = 8,9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6,64 (d, $J =$
 24 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 3,87 (t, $J = 6,5 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,73 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,48 – 1,40
 25 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,36 – 1,24 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

27 **1-azido-4-(deciloxi)benzeno (17)**



29 Em um balão sob banho de gelo foram adicionados 4,0 g do composto (**21**) ($249,39 \text{ g}$
 30 mol^{-1} ; 16,04 mmol; 1 eq.), 40 mL de diclorometano e 40 mL de acetanilida. Com a temperatura
 31 estabilizada à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ foi adicionado lentamente 3,34 mL de terc-butilnitrito ($103,12 \text{ g mol}^{-1}$, 28,87

1 mmol, 2 eq.) e deixado agitação no banho de gelo por mais 10 minutos. Após esse período, 3,8
 2 mL de trimetilsilil azida ($115,21 \text{ g mol}^{-1}$, 28,87 mmol, 2 eq.) foram gotejados e deixada sob
 3 agitação inicialmente em banho de gelo por 30 minutos, e depois a temperatura ambiente por 1
 4 hora. O solvente foi então rotaevaporado e a purificação do composto foi feita através uma
 5 coluna cromatográfica em hexano/diclorometano (90:10), resultando em um óleo amarelado
 6 com rendimento de 90%.

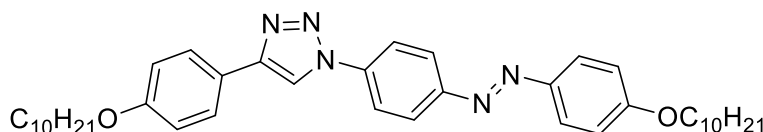
7 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6,96 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6,89 (d, $J =$
 8 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 3,87 (t, $J = 6,5 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,73 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,48 – 1,40
 9 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,36 – 1,24 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

10 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 156,58, 132,09, 119,94, 115,74, 68,42,
 11 31,94, 29,68, 29,59, 29,40, 29,37, 29,26 26,03, 22,81, 22,71.

12

13 **(E)-4-[4-(deciloxi)fenil]-1-(4-{[4-(deciloxi)fenil]diazetil}fenil)-1H-1,2,3-triazol**
 14 **(TZAZ)**

15



16 Em um balão de 100 mL, foram adicionados 0,4 g do composto (E)-1-[4-
 17 (deciloxi)fenil]-2-(4-etinilfenil)diazeno (**17**) ($362,44 \text{ g mol}^{-1}$, 1,10 mmol, 1 eq.), juntamente
 18 com 10 mL de etanol, 10 mL de água, 0,016 mL de trietilamina ($101,191 \text{ g mol}^{-1}$, 0,12 mmol,
 19 0,1 eq.) e 0,0022 g de iodeto de cobre ($190,45 \text{ g mol}^{-1}$, 0,04 mmol, 0,1 eq.). A mistura reacional
 20 foi agitada por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 0,74 g do
 21 composto 1-azido-4-(deciloxi)benzeno (**18**) ($275,40 \text{ g mol}^{-1}$, 2,69 mmol, 2,4 eq.), e o sistema
 22 foi mantido sob agitação por mais 24 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o resfriamento em banho de gelo, o
 23 sólido formado foi filtrado e macerado em hexano para remover o excesso de 1-azido-4-
 24 (deciloxi)benzeno. Por fim, o produto foi purificado por recristalização em hexano e depois em
 25 acetato de etila, resultando em um sólido amarelo com rendimento de 50%.

26 RMN de ^1H (400 MHz, TCE-d_2 , $100 \text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): 8,14 (s, 1H, N-CH=C), 8,03 (d, $J =$
 27 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,98 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,93 (d, $J = 8,9 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,67 (d, $J =$
 28 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,11 – 6,98 (m, 4H, Ar-H), 4,13 – 4,01 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1,84 (m, 4H, -
 29 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,56 – 1,45 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,45 – 1,27 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0,96 – 0,88
 30 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

1 RMN de ^{13}C (100,6 MHz, TCE- d_2 , 100 °C) δ (ppm): 162,14, 159,97, 152,97, 147,69,
2 147,42, 132,42, 130,58, 126,60, 124,94, 123,39, 122,43, 118,49, 115,99, 115,29, 99,99, 69,10,
3 68,92, 31,96, 29,61, 29,36, 26,12, 22,70, 14,08.

4 5 **8. REFERÊNCIAS**

- 6 1. COLLINGS, Peter J, Hird & Michael. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and*
7 *Physics*, 2009
- 8 2. BISOYI, Hari Krishna; LI, Quan. *Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft*
9 *Materials*. **Chemical Reviews**, V. 122, N. 5, P. 4887-4926, 2021.
- 10 3. DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G. W., SPIESS, H. W. & Vill, V. *Handbook of Liquid*
11 *Crystals Set*, **1998**.
- 12 4. VERTOGEN, G. & de Jeu, W. H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. vol. 45,
13 1988.
- 14 5. XIN, Haiming; CHEN, Hui; SONG, Pengfei; SUN, Qilin. *Alignment control of*
15 *thermotropic liquid crystals by topography and chemical functionality of a surface: a*
16 *review*. **Materials Today Communications**, v. 36, p. 106680, ago. 2023.
- 17 6. ABATTI, P. *Síntese de Compostos Curvados Contendo Derivados de Enxofre Como*
18 *Grupos Espaçadores*. (Trabalho de Conclusão de Curso), UFSC, 2015.
- 19 7. CASTILLO-VALLÉS, Martín; MARTÍNEZ-BUENO, Alejandro; GIMÉNEZ, Raquel;
20 SIERRA, Teresa; ROS, M. Blanca. *Beyond liquid crystals: new research trends for*
21 *mesogenic molecules in liquids*. **Journal Of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 46, p. 14454-
22 14470, 2019.
- 23 8. WÖHRLE, Tobias; WURZBACH, Iris; KIRRES, Jochen; KOSTIDOU, Antonia;
24 KAPERNAUM, Nadia; LITTERSCHEIDT, Juri; HAENLE, Johannes Christian;
25 STAFFELD, Peter; BARO, Angelika; GIESSELMANN, Frank. *Discotic Liquid*
26 *Crystals*. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139-1241, 20 out. 2015.
- 27 9. TING, Tang Xin; SARJADI, Mohd Sani; RAHMAN, Md Lutfor. *Influences of Central*
28 *Units and Terminal Chains on the Banana-Shaped Liquid Crystals*. **Crystals**, v. 10, n. 10,
29 p. 857, 2020.
- 30 10. Scutaru, D. *et al.* Bent-Core Liquid Crystals: Structures and Mesomorphic Properties in
31 *Liquid Crystals - Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications*,
32 2019.
- 33 11. Khan, R. K.; Turlapati, S.; Rao, N. V. S.; Pratibha, R.; Drzewinski, W.; Dabrowski, R.;
34 Ghosh, S.. *Novel Achiral Four-Ring Bent-Shaped Nematic Liquid Crystals With*

- 1 *Trifluoromethyl And Methyl Substituents In The Central Molecular Core: An Unusually*
2 *Large Kerr Constant In Blue Phase Of Nematic-Chiral Dopant Mixture. Journal Of*
3 **Materials Chemistry C**, V. 5, N. 27, P. 6729-6737, 2017.
- 4 12. Niori, T., Sekine, " T, Watanabe,' J, Furukawab, T. & Takezoeb, H. *Distinct Ferroelectric*
5 *Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. Materials*
6 **Chemistry Communications**, 1996.
- 7 13. KUMAR, S. & GOWDA, A. N. *The chemistry of bent-core molecules forming nematic*
8 *liquid crystals. Liquid Crystals Reviews* vol. 3 99–145, 2015.
- 9 14. REDDY, R. Amaranatha; TSCHIERSKE, Carsten. *Bent-core liquid crystals: polar order,*
10 *superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. J.*
11 **Mater. Chem.**, v. 16, n. 10, p. 907-961, 2006.
- 12 15. WESTPHAL, E. *Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados contendo o Heterociclo*
13 *1,3,4-oxadiazol.* (Tese de Doutorado), UFSC, **2014**.
- 14 16. Poppe, Marco; Alaasar, Mohamed; Lehmann, Anne; Poppe, Silvio; Tamba, Maria-
15 Gabriela; Kurachkina, Marharyta; Eremin, Alexey; Nagaraj, Mamatha; Vij, Jagdish K.; Cai,
16 Xiaoqian. Controlling The Formation Of Heliconical Smectic Phases By Molecular Design
17 Of Achiral Bent-Core Molecules. **Journal Of Materials Chemistry C**, V. 8, N. 10, P.
18 3316-3336, 2020.
- 19 17. Taher, S.R., Hamad, W.M., Omer, R.A. *Et Al.* Potential Of Heterocyclic Liquid Crystals: A
20 Comprehensive Review Of Their Mesomorphic Properties. **Rend. Fis. Acc. Lincei**, 2025.
- 21 18. CRISTIANO, Rodrigo; ECCHER, Juliana; BECHTOLD, Ivan H.; TIRONI, Catarina N.;
22 VIEIRA, André A.; MOLIN, Fernando; GALLARDO, Hugo. *Luminescent Columnar*
23 *Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine. Langmuir*, [S.L.], v. 28, n. 31, p. 11590-
24 11598, 26 jul. 2012.
- 25 19. Gallardo, H. & Westphal, E. Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid
26 Crystals. *Curr Org Synth* **12**, 806–821 (2015)
- 27 20. Zhang, Tong; Liang, Fanghua; Lin, Hongfei; Li, Xurui; Chen, Ran; Chen, Pei; Chen,
28 Xinbing; An, Zhongwei. Benzoxazole-Terminated Liquid Crystals With Large
29 Birefringence And Negative Dielectric Anisotropy. **Journal Of Molecular Liquids**, V.
30 389, P. 122859, 2023.
- 31 21. CARROLL, Gregory T.; LEE, Kyung Min; MCCONNEY, Michael E.; HALL, Harris
32 *J.Optical control of alignment and patterning in an azobenzene liquid crystal*
33 *photoresist. Journal Of Materials Chemistry C*, v. 11, n. 6, p. 2177-2185, 2023.

- 1 22. Santos, G. S. dos & Westphal, E. Photoisomerizable azobenzene star-shaped liquid crystals:
2 bypassing the absence of hydrogen bonding. *New Journal of Chemistry* 46, 7334–7345
3 (2022)
- 4 23. CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G. On
5 the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene:
6 S₀, S₁ and T₁. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 3234–3243, 2004.
- 7 24. MARIA, P.D.; FONTANA, A.; GASBARRI, C.; SIANI, G.; ZANIRATO, P. Kinetics of
8 the Z-E isomerization of monosubstituted azobenzenes in polar organic and aqueous
9 micellar solvents. *ARKIVOC*, 16-29, 2009
- 10 25. SUNIL, B.N.; SRINATHA, M.K.; SHANKER, G.; HEGDE, Gurumurthy; ALAASAR, M.;
11 TSCHERSKE, C.. Effective tuning of optical storage devices using photosensitive bent-
12 core liquid crystals. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 304, p. 112719, abr. 2020.
- 13 26. MANICKASUNDARAM, S.; KANNAN, P.; HASSAN, Q. M. A.; PALANISAMY, P. K..
14 Azo dye based poly(alkyloxymethacrylate)s and their spacer effect on optical data
15 storage. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 19, n. 11, p.
16 1045-1053, 2007.
- 17 27. SARAVANAN, Chinnusamy; SENTHIL, Sengodan; KANNAN, Palaninathan. *Click*
18 *chemistry-assisted triazole-substituted azobenzene and fulgimide units in the pendant-*
19 *based copoly(decyloxymethacrylate)s for dual-mode optical switches*. **Journal Of Polymer**
20 **Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 23, p. 7843-7860, 2008.
- 21 28. KHATOON, Hena; ABDULMALEK, Emilia. A Focused Review of Synthetic Applications
22 of Lawesson's Reagent in Organic Synthesis. **Molecules**, v. 26, n. 22, p. 6937, 2021.
- 23 29. KO, Inseok; PARK, Soojin; LEE, Goeun; KIM, Hakwon. An efficient one-pot synthesis of
24 2,5-disubstituted-1,3,4-thiadiazoles from aldehydes and hydrazides using Lawesson's
25 reagent. *Arkivoc*, v. 2019, n. 3, p. 67-78, 2019.
- 26 30. Kolb, H.C., Finn, M.G. and Sharpless, K.B., *Click Chemistry: Diverse Chemical Function*
27 *from a Few Good Reactions*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2004-2021, 2001.
- 28 31. SAHU, Adarsh. *Advance Synthetic Approaches to 1,2,3-triazole Derived Compounds: state*
29 *of the art 2004-2020*. **Current Organocatalysis**, v. 8, n. 3, p. 271-288, 2021.
- 30 32. Conte, G. *Síntese Regiosseletiva De Cristais Líquidos Quirais Contendo O Heterociclo*
31 *[1,2,3]-Triazol* (Dissertação de Mestrado, UFSC, 2005)
- 32 33. SANTOS, G. S. *Azocompostos Discóticos: Propriedades Mesomórficas E Fotoresponsivas*
33 (Dissertação de Mestrado, UFPR, 2019)
- 34 34. DIERKING, I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003

- 1 35. RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.;
2 GONCALVES, P. F. B.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. "Novel selenoesters
3 fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism".*Journal of Materials*
4 *Chemistry*, 20(4), 715-722, 2010.
- 5 36. LU, Huanjun; SHI, Xinhao; HAMAGUCHI, Kazuma; UCHIDA, Junya; KATO, Takashi;
6 UNGAR, Goran. X-ray diffraction on smectic liquid crystals: determining molecular
7 arrangement from diffraction intensities. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 423, p.
8 126866, abr. 2025.
- 9 37. WESTPHAL, Eduard; SILVA, Danilo Henrique da; MOLIN, Fernando; GALLARDO,
10 Hugo. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and
11 photophysical systematic investigation. **Rsc Advances**, v. 3, n. 18, p. 6442, 2013.
- 12 38. AGRAWAL, Aditya; BARRON, Andrew R. *Wide Angle X-ray Diffraction Studies of*
13 *Liquid Crystals*. Version 1.2, 26 Apr. 2013. OpenStax-CNX. Disponível em:
14 <http://cnx.org/content/m46154/1.2/>. Acesso em: 30 out. 2025.
- 15 39. XIE, J.; ZHU, G.; TANG, Y.; WANG, Y. Synthesis and characterization of reactive liquid
16 crystals containing an azo group. *Liquid Crystals*. 2014, 41, 36-43.