



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas e
ópticas de cristais líquidos discóticos derivados de azo-2,3-
difenílquinoxalinas**

Welisson de Pontes Silva

João Pessoa – PB – Brasil

Julho / 2018



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos discóticos derivados de azo-2,3-difenilquinoxalinas

Welisson de Pontes Silva*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano

***Bolsista CNPQ**

João Pessoa – PB – Brasil

Julho / 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586s Silva, Welisson de Pontes.

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos discóticos derivados de azo-2,3-difenilquinoxalinas / Welisson de Pontes Silva. - João Pessoa, 2018.

182 f. : il.

Orientação: Rodrigo Cristiano.

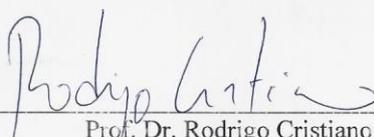
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Cristal líquido. 2. Azobenzeno. 3. Quinoxalina. I. Cristiano, Rodrigo. II. Título.

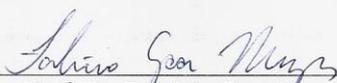
UFPB/CCEN

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos discóticos derivados de azo-2,3-difenilquinoxalinas

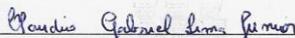
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Welisson de Pontes Silva e aprovada pela banca examinadora em 09 de julho de 2018.



Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Fabrício Gava Menezes
Examinador



Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior
Examinador

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado força, saúde e sabedoria para superar os momentos difíceis durante minha jornada.

À minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos. Em especial aos meus pais Edvaldo e Bina por todo amor e motivação que me inspiraram a continuar seguindo em frente. Aos meus irmãos Wellington e Lidijany pelo apoio incondicional em todos os momentos. Aos meus avós, tios e tias, que sempre me entendiam quando não podia ir vê-los.

Ao professor Rodrigo Cristiano, pelos diversos ensinamentos que foram de fundamental importância para minha construção profissional e realização deste trabalho.

Ao professor Hugo Gallardo pelos ensinamentos e acolhimento em seu laboratório no qual executei boa parte deste trabalho.

Ao professor Ivan Bechhold pelas análises de difração de raios-X.

Aos professores, Cláudio Gabriel, Juliana Alves e Fabrício Menezes por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora deste trabalho e por contribuírem com suas valiosas discussões.

À todos os professores que fizeram parte da minha caminhada, que contribuíram com seus ensinamentos e conselhos, meu MUITO OBRIGADO.

Às queridas Marília Gabriela e Thamires Moreira, pelas valiosas discussões e considerações e também pela valiosa amizade.

Aos amigos do Laboratório LPBS, Fernanda, Helivaldo, Genilson, Thalisson, Alan, Michele, Priscila, Isabele, Isabela, Minfú, Raquel, Emmely (Mel), Roxana, Gracielle e Jeanne pelas vários momentos divertidos. Aos amigos dos outros Laboratórios, Jandeilson, Israel, Iran, Yollanda, Geórgia, Clarissa, Jacqueline, Ferreira, Caio, Paulo, Thyago, Joaldo, Luan, João Marcos, Dariston, Elaine, Juliana, Alex, Raquel, João Marcos, Amauri

Aos amigos do laboratório de CLs da UFSC, Saúl, Marli, Edvandro, Japa, Rato, Hugo, Latino, Priscila, Nicolás, Lari, Michele, Jeniffer, prof^a Juliana, prof^a Marta.

À Suelly Fernades por todo amor e carinho e por sempre está me apoiando em todos os momentos.

Ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro. Ao programa PROCAD pelo financiamento do mestrado sanduíche na UFSC.

À UFPB e ao PPGQ, e a todos seus funcionários.

À Todos, o meu muito OBRIGADO!!!

Sumário

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ESQUEMAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XV
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XVI
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	18
1.1.1 <i>As Classes de Cristais Líquidos</i>	19
1.1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos.....	20
1.1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	23
1.1.1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos não-convencionais.....	25
1.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS	26
1.2.1 <i>CLs contendo o grupo azo</i>	28
1.2.2 <i>CLs contendo o grupo quinoxalina</i>	29
1.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES	31
1.3.1 <i>Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)</i>	31
1.3.2 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	32
1.3.3 <i>Difração de Raio-X com Temperatura Variada (DRX)</i>	32
2 OBJETIVOS	36
2.1 OBJETIVO GERAL.....	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1 PLANEJAMENTO ESTRUTURAL	38
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	41
3.2.1 <i>Síntese dos ácidos 4 e 8 contendo o grupo 2,3-difenilquinoxalina</i>	43
3.2.2 <i>Síntese dos 4-(4-substituídosbenzenodiazó)fenóis</i>	46
3.2.3 <i>Síntese dos 4-(4-substituídosbenzenodiazó) contendo bromo terminal</i>	49
3.2.4 <i>Síntese dos compostos finais da série 1a-e e 2a-e sem o grupo espaçador</i>	51
3.2.5 <i>Síntese dos compostos finais da série 3a-e e 4a-e contendo espaçador de 6 carbonos</i> ...	54
3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	56
3.3.1 <i>Compostos da série 1a-e</i>	56
3.3.2 <i>Compostos da série 2a-e</i>	61
3.3.3 <i>Compostos da série 3a-e</i>	73

3.3.4 Compostos da série 4a-e	76
3.4 PROPRIEDADES ÓTICAS	87
3.4.1 Compostos da série 1a-e	88
3.4.2 Compostos da série 2a-e	90
3.4.3 Compostos de série 3a-e	91
3.4.4 Compostos da série 4a-e	94
3.5 ESTUDOS DE FOTO-ISOMERIZAÇÃO	96
3.5.1 Estudos foto-isomerização em Solução – UV-Vis.....	96
3.5.2 Estudo de foto-isomerização na mesofase – MOLP e DRX.....	101
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	105
5. SEÇÃO EXPERIMENTAL	108
5.1 PROCEDIMENTOS GERAIS	108
5.2 SÍNTESES	108
5.2.1. Compostos Intermediários	109
5.2.2. Compostos Finais.....	118
REFERÊNCIAS.....	134
APÊNDICES.....	142

Resumo

Título: Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos discóticos derivados de azo-2,3-difenilquinoxalinas

Cristais líquidos (CLs) constituem importantes materiais com propriedades de ordem e fluidez. O controle das características de auto-organização e automontagem pode ser realizado pela introdução de um interruptor ótico, como o sistema azobenzeno. Propriedades luminescentes e de transporte de carga podem ser agregadas pela incorporação do centro quinoxalina. Neste contexto, esta dissertação apresenta a síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de quatro séries de compostos derivados do azobenzeno 1,4-dissubstituídos ligados ao centro quinoxalina. As moléculas são constituídas pelo centro rígido central azobenzeno, onde, em uma das extremidades foram introduzidos grupos com polaridades, tamanhos e propriedades eletrônicas diferentes, como grupos $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, NO_2 , Cl , OCH_3 e OC_8H_{17} (cadeia alcóxi ramificada). Na outra extremidade, tem-se o centro quinoxalina substituído nas posições 2,3 com grupos metoxifenil ou dodeciloifenil. Para ligar o sistema azobenzeno à quinoxalina foi utilizado o grupo éster, que pode ser diretamente ou utilizando um espaçador de seis carbonos. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas. As propriedades mesomórficas foram investigadas por Microscopia Ótica Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura e difratometria de raios-X (DRX) em temperatura variada. Os resultados mostraram que os grupos dodeciloifenil na porção quinoxalínica e grupos compactos elétrons retiradores no sistema azobenzeno favoreceram a estabilização da mesofase colunar enquanto que os grupos metoxifenil na porção quinoxalínica foi determinante na geração de materiais que não apresentam cristalização no resfriamento, mantendo-se como um sólido vítreo. Os compostos apresentaram fraca luminescência na região do azul com maiores intensidades para os compostos com o grupo espaçador de seis carbonos devido a maior distância intramolecular dos cromóforos azobenzeno e quinoxalina. Os compostos apresentaram foto-isomerização reversível em solução e também na mesofase sendo avaliado por MOLP e DRX.

Palavras-chave: Cristal líquido, azobenzeno, quinoxalina.

Abstract

Title: Synthesis, characterization and evaluation of the thermal and optical properties of discotic liquid crystals derivatives of azo-2,3-diphenylquinoxalines

Liquid crystals (LCs) are important materials with properties of order and fluidity. The control of self-organization and self-assembly characteristics can be performed by the introduction of optical switch, such as an azobenzene system. Luminescent and charge-carrying properties can be aggregated by the incorporation of the quinoxaline center. In this context, this dissertation presents the synthesis and characterization of the mesomorphic and optical properties of four series of 1,4-disubstituted azobenzene-derived compounds connected to the quinoxaline center. The molecules are constituted by the azobenzene rigid center, where groups with different polarities, sizes and electronic properties, such as $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, NO_2 , Cl , OCH_3 and OC_8H_{17} (branched alkoxy chain) groups were introduced at one end. At the other end, the quinoxaline center is substituted at the 2,3-positions with methoxyphenyl or dodecyloxyphenyl groups. To link the azobenzene system to quinoxaline the ester group was used, which can be directly or using a six carbon spacer group. The compounds were characterized by infrared spectroscopy, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. The mesomorphic properties were investigated by Polarized Optical Light Microscopy (MOLP), Differential Scanning Calorimetry and X-ray diffractometry (XRD) at different temperatures. The results showed that the dodecyloxyphenyl groups in the quinoxaline moiety and compact electron withdrawing groups in the azobenzene system favored the stabilization of the columnar mesophase while the methoxyphenyl groups in quinoxaline moiety were determinant in generation of materials that do not present crystallization in cooling, remaining as a solid isotropic glass. The compounds presented low luminescence in the blue region with higher intensities for the compounds with the six carbon spacer group. The compounds presented low luminescence in the blue region with higher intensities for the compounds with the six carbon spacer group due to the greater intramolecular distance of the azobenzene and quinoxaline chromophores. The compounds showed reversible photoisomerization in solution and also in mesophase evaluated by MOLP and XRD.

Keywords: Liquid crystal, azobenzene, quinoxaline.

Lista de Figuras

Figura 1 – a) Representação esquemática da anisotropia geométrica para cristais líquidos calamíticos evidenciando a elevada anisometria molecular ($a \gg b, c$), similar a um bastão. b) exemplo de uma molécula que apresenta propriedade líquido cristalina e se enquadra na classe dos CLTs calamíticos.	20
Figura 2 – Representação esquemática da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do vetor unitário n diretor.	21
Figura 3 – Ilustração dos arranjos moleculares das fases SmA (direção das moléculas n diretor paralelo ao eixo z) e SmC (n diretor inclina-se de um ângulo θ em relação ao eixo z).....	22
Figura 4 – Representação do arranjo das moléculas durante as transições de fase.	22
Figura 5 – Moléculas que apresentam mesofases típicas de CLTCs.....	23
Figura 6 – Exemplo de uma molécula de cristal líquido que apresenta forma similar a um disco.....	24
Figura 7 – Principais fases formadas por moléculas discóticas classificadas de acordo com o grau de ordem dos mesógenos dentro da coluna.	25
Figura 8 – Estruturas de moléculas de CLs não convencionais. a) tipo banana; b) em forma de V; c) em forma de borboleta; d) dimérico.	26
Figura 9 – Esquema mostrando a foto-isomerização de azo compostos.	28
Figura 10 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azo compostos.....	29
Figura 11 – a) Estrutura da quinoxalina simples; b) estrutura 2,3-difenilquinoxalina	30
Figura 12 – Moléculas contendo grupo quinoxalina que apresentam mesofase colunar (a) e mesofase esméctica e nemática (b).	30
Figura 13 – a) Representação esquemática de alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase colunar hexagonal; b) representação do parâmetro de cela (a); c) picos do padrão de difração de raio-X da mesofase Col _h	34
Figura 14 – Estrutura química das moléculas alvo proposta para o trabalho.	39
Figura 15 – Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) do composto 4 em DMSO- <i>d</i> ₆ , com ampliação na região do sistema aromático.	44
Figura 16 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) em CDCl ₃ do composto 8.	46
Figura 17 – Espectros de RMN ¹ H em CDCl ₃ dos compostos 13a-d	50

Figura 18 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 1a em CDCl_3 com respectivas atribuições.	52
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto 1a	54
Figura 20 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 4b em CDCl_3	56
Figura 21 – Termogramas obtidos por TGA em atmosfera de N_2 para os compostos 1a-e	57
Figura 22 - Fotomicrografias obtidas por MOLP durante o resfriamento (taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). a) textura <i>Schlieren</i> de mesofase N a $141,5^\circ\text{C}$ (20x) do composto 1a ; b) textura <i>Schlieren</i> de mesofase N a $158,1^\circ\text{C}$ (10x) do composto 1b	58
Figura 23 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos 1b no primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2	59
Figura 24 – Termograma obtido por DSC dos compostos 1c e 1e no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2	60
Figura 25 – Termograma obtido por DSC dos composto 1a e 1d no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2	60
Figura 26 – Fotomicrografias obtidas por MOLP durante o resfriamento (taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). a) textura pseudo focal cônica de mesofase Col_h do composto 2a a $55,0^\circ\text{C}$; b) textura pseudo focal cônica de mesofase Col_h do composto 2e a $35,1^\circ\text{C}$	62
Figura 27 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ mostrando o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento. a) composto 2a ; b) composto 2e	62
Figura 28 – Difratograma do composto 2a em fase Col_h ($T = 45^\circ\text{C}$)	64
Figura 29 – Difratograma do composto 2e a uma temperatura de 50°C em escala logarítmica.	64
Figura 30 – Fotomicrografias obtidas por MOLP no resfriamento do composto 2b . a) $104,2^\circ\text{C}$; b) $32,4^\circ\text{C}$	65
Figura 31 – Termogramas obtidos por DSC no aquecimento/resfriamento do composto 2b a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ no. a) 1° ciclo; b) 2° ciclo.	66
Figura 32 – Difratograma do composto 2b em 100°C	67
Figura 33 – Fotomicrografias obtidos por MOLP no resfriamento a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. a) Composto 2c a $67,8^\circ\text{C}$ exibindo textura pseudo focal-cônica; b) composto 2c a $70,0^\circ\text{C}$ com polarizadores levemente descruzados; c) Composto 2d a uma temperatura de $50,1^\circ\text{C}$ exibindo textura pseudo focal-cônica.	67

Figura 34 – Termogramas obtidos por DSC a uma taxa de 10°C/min no segundo ciclo de aquecimento/refriamento. a) composto 2c ; b) composto 2d	68
Figura 35 – Difratoograma do composto 2c a uma temperatura de 25 °C em escala logarítmica.	69
Figura 36 – Proposta de arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal. Onde a é o parâmetro de cela.	72
Figura 37 – Fotomicrografia obtida por MOLP (10x) no resfriamento em 42,1°C do composto 3a exibindo textura de mesofase esmética não identificada.	74
Figura 38 – Termograma obtido por DSC do composto 3a no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10°C/min.	74
Figura 39 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos 3b-d a uma taxa 10°C/min. 1° ciclo de aquecimento resfriamento à esquerda e 2° ciclo à direita. Tg: estado vítreo; Cr: Cristal; Iso: líquido isotrópico.	75
Figura 40 – Termograma obtido por DSC do composto 3e exibindo primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10°C/min.	76
Figura 41 – Fotomicrografia obtida por MOLP a uma taxa de 5 °C/min do composto 4a exibindo textura pseudo focal-cônica a uma temperatura de 50,2 °C.	77
Figura 42 – Termograma obtido por DSC exibindo primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento do composto 4a a uma taxa de 10°C/min.	78
Figura 43 – Difratoograma do composto 4a a 45°C.	79
Figura 44 – Fotomicrografia obtida por MOLP do composto 4b exibindo textura pseudo focal cônica a uma tempera de 38,9 °C.	79
Figura 45 - Termograma obtido por DSC do composto 4b exibindo o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.	80
Figura 46 – Fotomicrografia obtida por MOLP a uma taxa de 5 °C/min do composto 4c exibindo textura pseudo focal cônica a uma temperatura de 42,3 °C.	81
Figura 47 – Termograma obtido por DSC a uma taxa de 10 °C/min do composto 4c mostrando primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento.	82
Figura 48 – Difratoograma do composto 4c em fase Col_h (T = 40°C).	82
Figura 49 – Fotomicrografia obtida por MOLP do composto 4d. a temperatura ambiente.	83
Figura 50 –Termograma obtido por DSC mostrado o primeiro e segundo ciclo a uma taxa de 10 °C/min do composto 4d.	84

Figura 51 – Fotomicrografia obtida por MOLP a uma taxa de 2 °C/min do composto 4e exibindo textura pseudo focal-cônica de mesofase Col_h	84
Figura 52 – Termograma obtido por DSC no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento do composto 4e a uma taxa de 10 °C/min.	85
Figura 53 - Espectros de absorção para os compostos 1a-e e o padrão sulfato de quinina, absorvância ajustada para 0,5.....	87
Figura 54 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série 1a-e	89
Figura 55 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série 2a-e	91
Figura 56 – Espectros de absorção no UV-Vis (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série 3a-e	92
Figura 57 – Espectros de absorção no UV-Vis dos compostos 4 , 13a e 3a em solução de CHCl ₃ 1 x 10 ⁻⁵ M.....	93
Figura 58 – Espectros de absorção no UV-Vis (a) e emissão de fluorescência (b) do composto 3a variando o solvente.....	94
Figura 59 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos 4a-e	96
Figura 60 –Espectros de absorção no UV-Vis do composto 2c . a) com diferentes tempos de irradiação com luz UV b) com a solução mantida no escuro.	98
Figura 61 – Espectros de absorção no UV-Vis do composto 4c ; a) com diferentes tempos de irradiação com luz UV; b) com a solução mantida no escuro.	99
Figura 62 – Espectros de absorção no UV-Vis do composto 3a ; a) com diferentes tempos de irradiação com luz UV; b) com a solução mantida no escuro.	100
Figura 63 – Fotomicrografias do composto 2c durante a fotoisomerização na mesofase Col_h a 70 °C. a) 0 min; b) 5 min; c) 10 min.....	101
Figura 64 – Difratoograma de DRX do composto 2c a 70 °C. Em preto, sem exposição a luz UV; e em vermelho, com exposição a luz UV por 1 min).....	102
Figura 65 – Fotomicrografias obtidas por MOLP do composto 3a a uma temperatura de 48 °C. a) sem exposição a luz UV; b) após exposição a luz UV por 10 min.	103

Lista de Esquemas

Esquema 1 – Proposta de análise retro-sintética das moléculas alvo projetadas. ...	40
Esquema 2 – Rota sintética para obtenção dos intermediários e moléculas finais. .	42
Esquema 3 – Síntese do ácido contendo o grupo quinoxalina com grupo metoxi compacto terminal (4).....	43
Esquema 4 – Síntese do ácido contendo o grupo quinoxalina com longas cadeias alquílicas terminais (8).	45
Esquema 5 – Síntese das anilinas <i>p</i> -substituídas 11a e 11e.	46
Esquema 6 – Síntese do 4-(4-substituídosbenzenodiazó)-fenóis (12a-e)	47
Esquema 7 – Proposta de mecanismo para obtenção dos compostos 12a-e.....	48
Esquema 8 – Síntese das moléculas contendo bromo terminal (13a-e)	50
Esquema 9 – Síntese das moléculas finais 1a-e e 2a-e.....	52
Esquema 10 – Síntese das moléculas finais da série 3a-e e 4a-e.	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Rendimentos isolados e pontos de fusão apresentados pelos compostos 12a-e.	48
Tabela 2 - Transições térmicas dos compostos da série 1a-e.	57
Tabela 3 – Transições térmicas dos compostos da série 2a-e.	61
Tabela 4 – Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos que apresentam mesomorfismo.	70
Tabela 5 – Número de molécula por unidade de disco para os compostos da série 2a-e.	72
Tabela 6 – Transições térmicas dos compostos da série 3a-e.	73
Tabela 7 – Transições térmicas dos compostos da série 4a-e.	76
Tabela 8 – Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos que apresentam mesomorfismo da série 4a-e.	86
Tabela 9 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série 1a-e determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).	88
Tabela 10 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série 2a-e determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).	90
Tabela 11 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série 3a-e determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).	91
Tabela 12 – Momentos dipolares dos solventes utilizados.	94
Tabela 13 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série 4a-e determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).	95

Listas de Abreviaturas e Siglas

δ	Deslocamento químico
$\epsilon_{\text{máx}}$	Absortividade molar máxima
λ	Comprimento de onda
$\lambda_{\text{abs.máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção
$\lambda_{\text{emi.máx}}$	Comprimento de onda de máximo de emissão
CLs	Cristais líquidos
CLIs	Cristais líquidos iônicos
CLLs	Cristais líquidos liotrópicos
CLTs	Cristais líquidos termotrópicos
Cr	Cristal
Col	Fase colunar
Col _r	Fase colunar retangular
Col _h	Fase colunar hexagonal
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difratometria de raio-X
Iso	Líquido Isotrópico
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
J	Constante de acoplamento
LC	Líquido Cristalina
MOLP	Microscopia Ótica de Luz Polarizada
N	Fase nemática
N _D	Fase nemática discótica
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
Sm	Fase esmética
SmA	Fase esmética A
SmC	Fase esmética C
S _N 2	Substituição nucleofílica bimolecular
S _N Ac	Substituição nucleofílica no grupo acila
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

Capítulo 1:

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O interesse pela síntese de novas moléculas com funcionalidades e propriedades de automontagem e auto-organização vem crescendo devido à grande aplicabilidade tecnológica. Materiais que sofrem tais processos fascinam a comunidade científica na busca pela compreensão dos sistemas naturais e na tentativa de sintetizar e aplicar novos materiais nos mais diversos sistemas.

Estes materiais são designados como materiais moles (*soft materials*), onde o estado da matéria não pode ser bem definido como um líquido nem como um sólido cristalino (no qual átomos/moléculas apresentam ordenamento periódico de longo alcance) [1]. Com isso, estes materiais desempenham um papel importante no nosso cotidiano. Alguns exemplos estão presentes em sabões, detergentes, tintas, colas, nosso organismo (através das membranas, proteínas, DNA) [2], polímeros, dispersões coloidais, géis moleculares, materiais anfífilos e cristais líquidos [3]. Esses últimos, que serão intensamente discutidos no presente trabalho, podem ser funcionalizados através da química orgânica sintética agregando propriedades diversas.

Neste contexto, o presente trabalho aborda o planejamento e desenvolvimento de novos materiais que apresentem características líquido cristalinas e funcionalidades como a foto-isomerização e luminescência.

1.1 Cristais Líquidos

A definição atual de Cristais Líquidos (CLs), também chamado de quarto estado da matéria, é “toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez”. Estes materiais apresentam propriedades interessantes, como a facilidade de sofrer estímulos externos (através de um campo elétrico ou magnético, por exemplo), que não são observadas em outros estados físicos [4]. Estas características, presentes apenas em determinados tipos de compostos, decorre de uma interseção simultânea dos estados sólido e líquido, contendo assim, tanto a fluidez dos líquidos quanto a organização e anisotropia ótica dos sólidos. Esta propriedade faz com que diferentemente dos líquidos, onde as propriedades são invariáveis em qualquer direção analisada, nos cristais líquidos elas são anisotrópicas, ou seja, dependem das direções nas quais são analisadas [4].

A aplicabilidade deste tipo de material não está associado unicamente a indústria de displays (dispositivo sobre o qual informações ou imagens podem ser apresentadas visualmente), mas também como sensores químicos e elétricos, dispositivos eletroluminescentes, sistemas de liberação controlada de fármacos, detergentes, músculos e peles artificiais, etc [5].

Por definição, as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas mesógenos, enquanto que as fases existentes entre a sólida e líquida são designadas por mesofases.

1.1.1 As Classes de Cristais Líquidos

Atualmente existe uma grande gama de cristais líquidos, porém, todos se enquadram em duas grandes classes: os cristais líquidos liotrópicos (CLL) e os cristais líquidos termotrópicos (CLT) [6]. Os CLL possuem como unidade fundamental a micela, constituída por agregados de moléculas anfifílicas, ou seja, uma pequena parte polar (hidrofílica) e uma grande cauda apolar (hidrofóbica) as quais tendem a segregar devido a incompatibilidades entre estas partes e o solvente. As micelas podem exibir certo grau de ordem sob condições apropriadas de temperatura, concentrações relativas dos diferentes compostos e pressão. Portanto, acima de uma determinada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), as moléculas podem se auto-organizar formando estruturas com formas, dimensões e complexidades variadas. Consequentemente, a formação das mesofases é dependente da estrutura do mesógeno, da sua concentração, do solvente utilizado e da temperatura da solução [7].

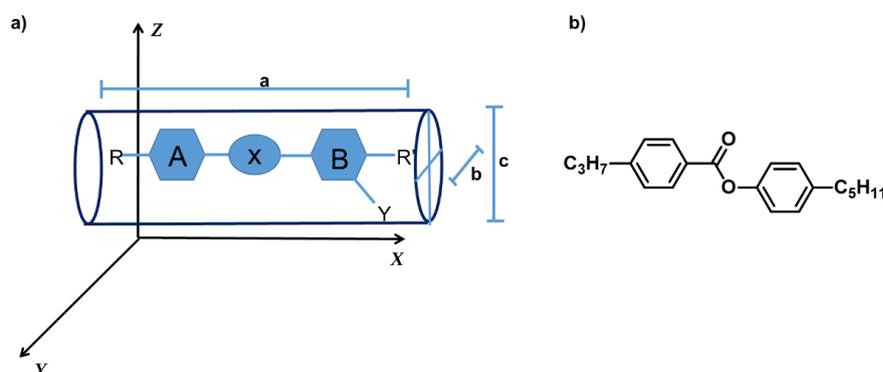
Os CLTs, onde se enquadram os materiais a serem desenvolvidos neste trabalho, possuem a formação de mesofases dependente apenas da temperatura e do próprio mesógeno. Estes, subdividem-se em vários grupos, dentre os quais, os mais conhecidos são os CLT calamíticos (forma de bastão), discóticos (forma de discos) e os não-convencionais (que possuem formas diferentes dos últimos).

Existem ainda alguns casos onde as moléculas que apresentam as propriedades líquido-cristalinas podem ser enquadradas nos dois grupos, ou seja, apresentam características liotrópicas e termotrópicas, sendo então chamados de cristais líquidos anfotrópicos.

1.1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os CLTs calamíticos são conhecidos por possuírem uma anisometria alongada que se assemelha a forma de um bastão (figura 1), onde o eixo molecular **a** que está ao longo do eixo x é muito maior que os eixos moleculares **c** e **b** ao longo dos eixos z e y, respectivamente. Isto gera uma geometria molecular similar a um bastão. A estrutura molecular é geralmente composta por núcleos rígidos (**A** e **B**) derivados do benzeno ou heterociclos que são ligados por grupos conectores (**X**), que são comumente éster (-COO-), azo (-N=N-), alquinil (-C≡C-), amida (-CONH-), imina (-CH=N-) gerando moléculas lineares com diferentes polarizabilidades. **R** e **R'** são grupos terminais variados, como longas cadeias alquílicas/alcóxi, ou grupos compactos com diferentes polaridades, como haletos, NO₂, CN, entre outros. Substituintes laterais (**Y**) podem ser empregados de formas e tamanhos variados, o que promove um alargamento molecular e conseqüentemente uma modificação no momento de dipolo molecular, causando mudanças no comportamento mesomórfico da molécula [8].

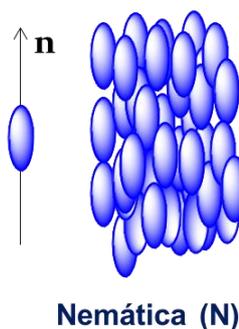
Figura 1 – a) Representação esquemática da anisotropia geométrica para cristais líquidos calamíticos evidenciando a elevada anisometria molecular ($a \gg b, c$), similar a um bastão. A e B: núcleos rígidos; X: grupo conector; Y: grupos laterais; R e R': grupos terminais; b) exemplo de uma molécula que apresenta propriedade líquido cristalina e se enquadra na classe dos CLTs calamíticos.



Fonte: (a) adaptado de CABRAL, 2013 [6].

Existe uma vasta gama de mesógenos descritos na literatura pertencentes a classe dos CLTs calamíticos, podendo apresentar vários tipos de mesofases, sendo essas classificadas de acordo com a organização molecular [9]. Esses compostos apresentam mesofase Nemática (N) e esmética (Sm). A mesofase nemática é a fase mais desordenada e apresenta fluidez similar ao estado líquido isotrópico, exibindo ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas, além de ausência de qualquer ordem posicional. As moléculas possuem livre rotação e translação em torno de seus eixos e estão orientadas em relação a um vetor \mathbf{n} diretor (figura 2). Em sistemas com presença de quiralidade, a mesofase nemática é chamada de fase colestérica ou fase nemática quiral (N^*). A mesofase N é a fase mais utilizada na maioria dos displays de CLs, sendo a mais importante do ponto de vista tecnológico nas últimas décadas. Sua maior aplicação se deve ao fato de ser uma mesofase mais fluida, sendo mais facilmente orientada por um impulso externo [10,11].

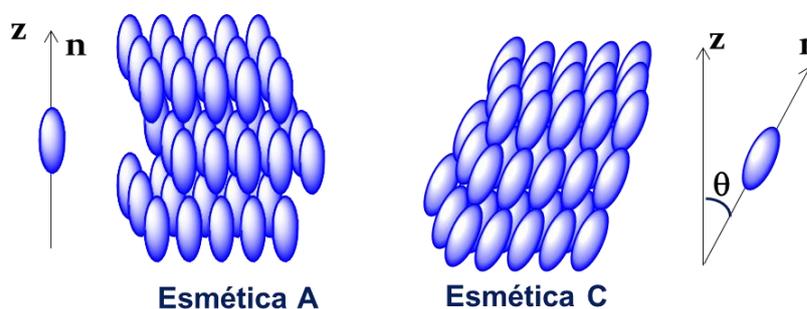
Figura 2 – Representação esquemática da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do vetor unitário \mathbf{n} diretor.



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2015 [12].

As mesofases esméticas possuem tanto ordem orientacional como posicional e são mais organizadas do que a nemática, estando arranjadas em camadas. Possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade em relação a mesofase N. Essas mesofases são designadas por letras (SmA, SmB, SmC... SmK) em relação a orientação da direção preferencial das moléculas. As mesofases mais comumente observadas em CLs são a SmA e SmC (figura 3). Na mesofase SmA, os eixos moleculares são orientados paralelamente em relação ao eixo z. Enquanto na SmC, o vetor \mathbf{n} diretor é inclinado em um ângulo θ em relação ao eixo z.

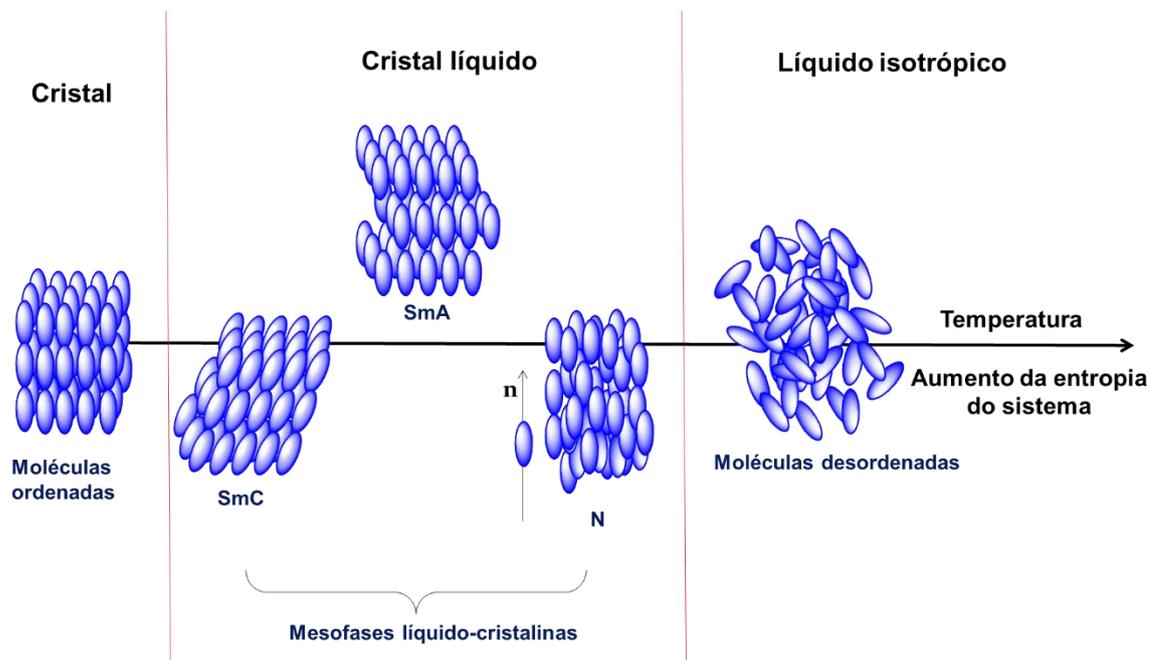
Figura 3 – Ilustração dos arranjos moleculares das fases SmA (direção das moléculas n diretor paralelo ao eixo z) e SmC (n diretor inclina-se de um ângulo θ em relação ao eixo z).



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2015 [12].

Vale ressaltar que caso exista mais de uma mesofase, a ordem delas seguirá um aumento na entropia do sistema, ou seja, durante um aquecimento, uma mesofase mais organizada como uma SmC será sucedida por uma N, por exemplo. Como podemos observar na figura 4, a mesofase mais organizada (SmC) será seguida pela SmA e N, que é mais próxima ao estado líquido.

Figura 4 – Representação do arranjo das moléculas durante as transições de fase.

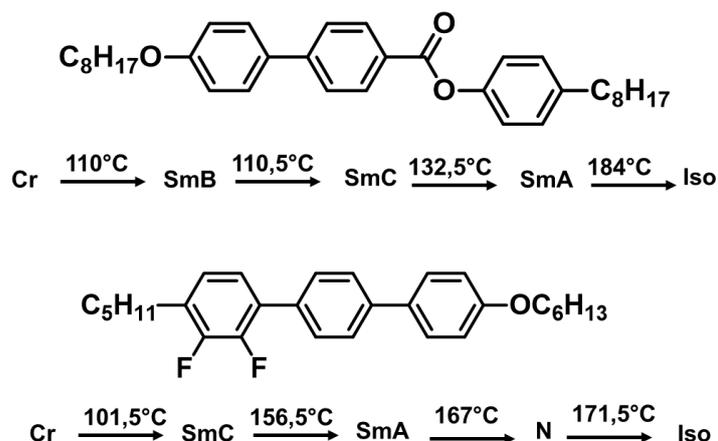


Fonte: Adaptado de CRISTIANO, 2008 [13].

Por definição, quando uma molécula de CL apresenta a mesofase no aquecimento e resfriamento esta é dita enantiotrópica. E quando apresenta a mesofase apenas no resfriamento é denominada monotrópica [14].

Quando moléculas quirais apresentam mesofases esmétricas, a simetria é reduzida, causando uma redução da simetria espacial e formação de uma organização helicoidal das moléculas na fase líquido cristalina. Essa característica faz com que algumas destas mesofases apresentem propriedades interessantes como piroeletricidade e ferroeletricidade [15]. Do ponto de vista de aplicações, as fases esmétricas não possuem muitas. A mesofase SmC quiral (designada fase SmC*), devido suas propriedades ferroelétricas, é a mais importante para aplicação em displays [16]. A Figura 5 mostra algumas moléculas que apresentam mesofases características de CLTs calamíticos e suas respectivas temperaturas de transição de fase.

Figura 5 – Moléculas que apresentam mesofases típicas de CLTCs.

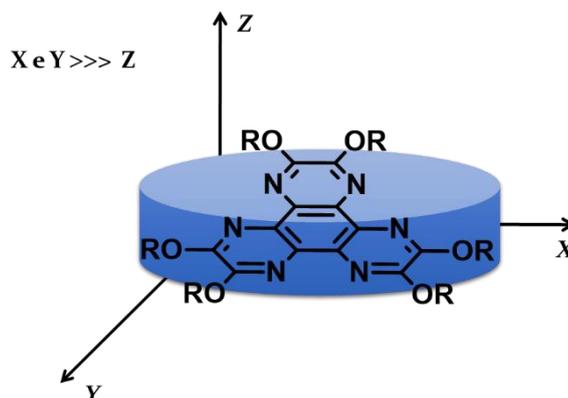


1.1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Cristais líquidos discóticos (CLD) são geralmente formados por moléculas que possuem geometrias semelhantes a um disco. Os CLDs foram reportados pela primeira vez por Chandrasekhar setenta anos depois da descoberta dos calamíticos [17]. Antes de sua descoberta, acreditava-se que a linearidade molecular era um fator essencial para a exibição da fase líquido cristalina. Um CLD típico, geralmente é constituído por um núcleo rígido central funcionalizado com cadeias periféricas

flexíveis (figura 6). Este arranjo molecular confere a molécula uma levada anisometria planar de forma onde o eixo molecular X e $Y \gg Z$ [18].

Figura 6 – Exemplo de uma molécula de cristal líquido que apresenta forma similar a um disco.



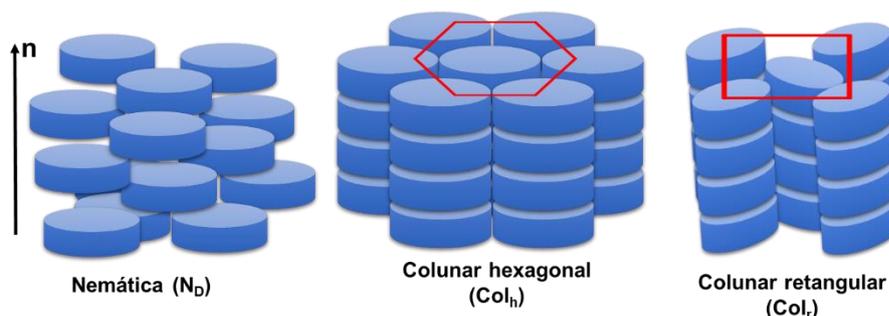
Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2011 [19].

Essas moléculas tem a propriedade de se auto organizarem em colunas através de interações π -stacking, interações dipolar e de transferência de carga, e interações de van der Waals entre as cadeias terminais. Os CLDs tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido as variadas aplicações em dispositivos orgânicos. O motivo da grande aplicação desses materiais decorre da elevada mobilidade transportadora de carga através das colunas. Onde, o transporte de carga é mais efetivo paralelo ao eixo n diretor do que perpendicular. Isso pode ser justificado devido a presença de cadeias alquílicas terminais que funcionam como isolantes e interações mais fortes dentro de uma mesma coluna que entre colunas vizinhas [20].

Os CLDs apresentam duas fases características, a fase nemática (N_D) e a fase colunar (Col). A mesofase N_D não apresenta ordem posicional, apenas ordem orientacional, assim como nos cristais líquidos calamíticos nemáticos. Já as mesofases Col apresentam ordem posicional e orientacional, com uma distância entre os centros dos mesógenos vizinhos na coluna da ordem de $3,5 \text{ \AA}$, o que leva a uma possível interação entre os orbitais π , tornando possível o transporte de carga ao longo do eixo da coluna. A fase colunar pode ser subdividida ainda em fase colunar hexagonal (Col_h) e fase colunar retangular (Col_r) de acordo com o arranjo das colunas (figura 7). Moléculas que apresentam fases colunares, geralmente são mais úteis para

aplicação na eletrônica orgânica devido ao transporte de portadores de carga que pode ocorrer no centro das colunas [21–23].

Figura 7 – Principais fases formadas por moléculas discóticas classificadas de acordo com o grau de ordem dos mesógenos dentro da coluna.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2011 [19].

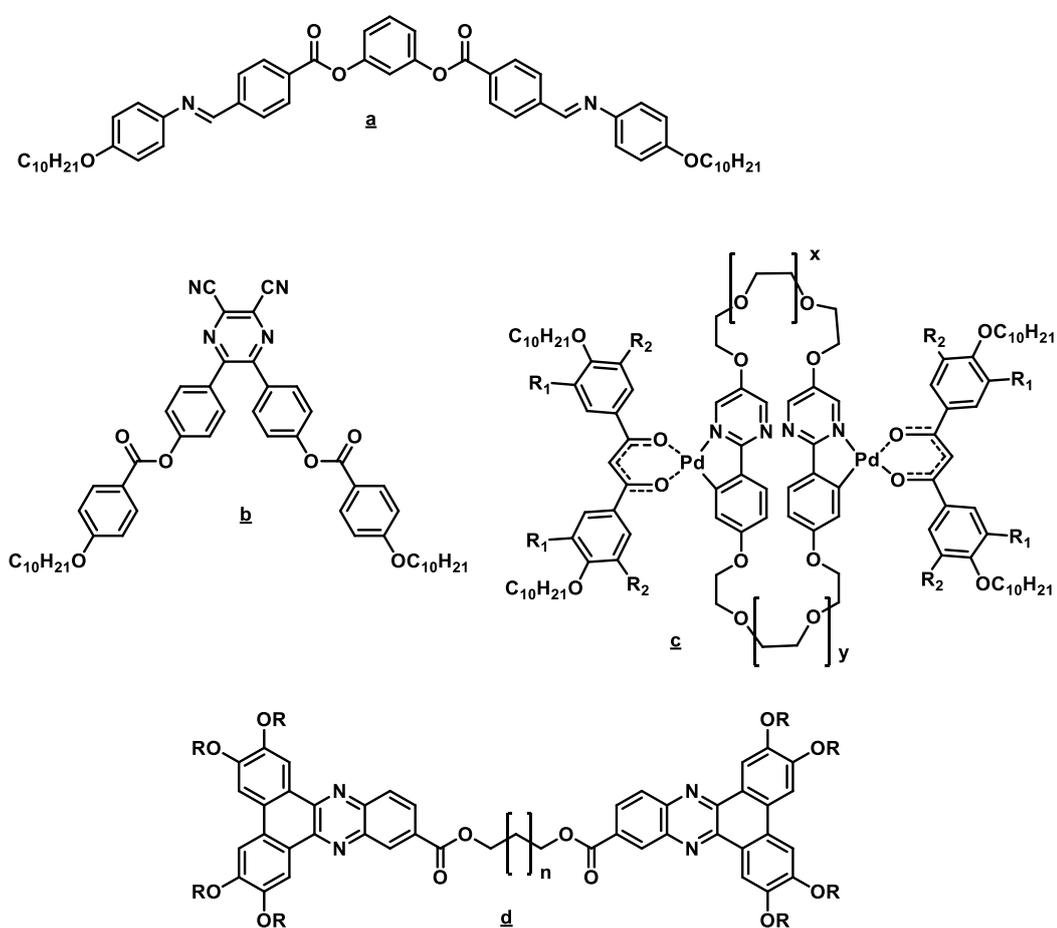
Dessa maneira, materiais que apresentam mesofases colunares vêm sendo estudados como ótimos transportadores de cargas, melhores que outros materiais orgânicos. Estes materiais podem ser comparados a pequenos nanofios moleculares, que possuem um canal condutor interno (centro rígido aromático) protegido por uma camada isolante (cadeias alquílicas periféricas). A pesquisa em torno destes materiais abre caminho para aplicações em OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz) [24], células fotovoltaicas [25], condutores unidimensionais [26], e transistores orgânicos de efeito de campo [27].

1.1.1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos não-convencionais

Nos últimos anos tem sido desenvolvido um grande conhecimento em relação a estrutura molecular e o comportamento mesomórfico. Moléculas com formas de bastão e discos vem sendo largamente estudados devido suas características líquido cristalinas. Porém, a literatura vem destacando atualmente que o mesomorfismo, não está restrito a apenas estas formas moleculares. Com isso, surge uma nova classe de CLs que diferem dos tradicionais, possuindo formas distorcidas dos bastões clássicos ou discos [28].

Dentro dessa classe, tem-se moléculas com geometrias variadas apresentando mesofases tanto lamelares quanto colunares, e também mesofases diferentes das demais. Dentre as várias geometrias moleculares pode-se citar os compostos do tipo banana [29], em forma de V [30], em forma de borboleta [31], diméricos [32], etc. A figura 8 apresenta algumas estruturas moleculares de moléculas de CLs não convencionais.

Figura 8 – Estruturas de moléculas de CLs não convencionais. a) tipo banana; b) em forma de V; c) em forma de borboleta; d) dimérico.



1.2 Funcionalização de Cristais Líquidos

A propriedade intrínseca de organização dos CLs já exerce um papel importante na ciência dos materiais, fazendo com que tenham uma grande aplicabilidade em OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz), células solares

orgânicas, OFETs (Transistores Orgânicos de efeito de campo), etc. O que chama mais atenção nesses materiais é a sua fácil, grandes e variadas formas de funcionalização que fazem destes uma linha de pesquisa altamente promissora para o presente e futuro. Pode-se ainda inserir diversas propriedades adicionais aos CLs como: luminescência, cargas, organogéis, foto-isomerização, semicondução, entre outras.

A inserção da luminescência em CLs é realizada basicamente pela incorporação de moléculas orgânicas com sistemas altamente conjugados [33], e/ou utilizando a complexação com íons lantanídeos [34,35], por exemplo.

A luminescência em sistemas orgânicos decorre das transições eletrônicas entre os orbitais $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$. A fotoluminescência (que subdivide-se em fluorescência e fosforescência) ocorre quando fótons são absorvidos fazendo com que um elétron de um orbital ligante no estado fundamental seja elevado a um orbital de maior energia formando um estado excitado. O retorno do elétron para o estado fundamental pode ser acompanhado pela emissão de luz. A fluorescência e fosforescência estão relacionados diretamente aos mecanismos utilizados pelo elétron para voltar ao estado fundamental. Se a transição eletrônica apresentar mesma multiplicidade de spins, tem-se o processo de fluorescência e se a transição eletrônica envolver estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spins, caracteriza-se a fosforescência [36].

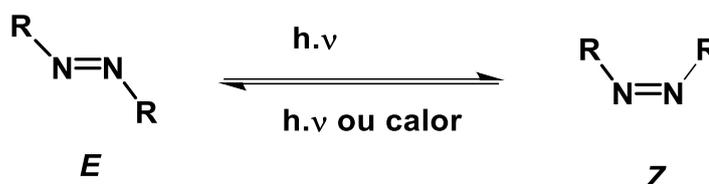
A introdução de heterociclos com heteroátomos (O, N, S, etc), também é uma estratégia adotada, e pode conferir, além da luminescência, uma mudança na geometria molecular e polarização da molécula influenciando as propriedades térmicas e óticas dos materiais [37].

Os cristais líquidos iônicos (CLIs), que são CLs que possuem cargas, também vem ganhando destaque nos últimos anos por serem materiais que acrescentam elevada estabilidade térmica as moléculas [38,39]. Propriedades de formação de géis moleculares também podem ser inseridas através de grupos funcionais na molécula que possam realizar ligação de hidrogênio [40].

A foto-isomerização, que pode ocorrer pela introdução de grupos azo (N=N) na estrutura molecular do mesógeno, torna possível o controle estrutural molecular pela reversibilidade do processo de foto-isomerização *Z-E* (figura 9). Dessa maneira, pela irradiação de luz UV é possível fazer com que o CL perca momentaneamente suas propriedades. Esta característica é interessante para aplicações na área de interruptores moleculares, como sensores químicos, interruptores foto-químicos,

catalisadores foto-reguláveis, motores moleculares, dispositivos óticos de armazenamento de dados, etc [41–43].

Figura 9 – Esquema mostrando a foto-isomerização de azo compostos.



1.2.1 Cristais Líquidos contendo o grupo azo

Os azo compostos são caracterizados por uma ligação dupla entre nitrogênios (-N=N-). Os compostos azo aromáticos (Ar-N=N-Ar) são compostos estáveis e conhecidos por suas cores intensas, o que possibilitou seu uso como corantes por mais de um século [44].

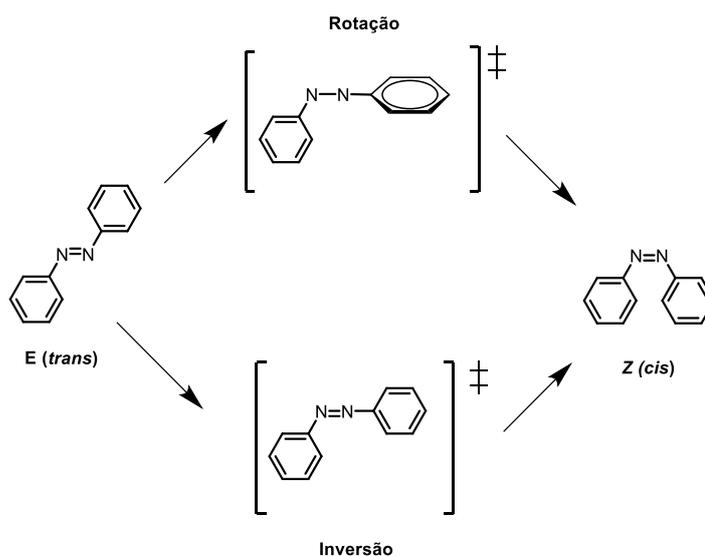
Uma das características mais interessantes desses compostos é a foto-isomerização reversível, que pode ser utilizada para aplicações em interruptores moleculares. Os azobenzenos possuem dois isômeros: a configuração **E** (*trans*), termodinamicamente mais estável que a configuração **Z** (*cis*). A irradiação com luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ocasiona a isomerização **E-Z**. O processo de retorno **Z-E** pode ocorrer termicamente, ou espontaneamente ao ser mantido no escuro [45].

Os espectros de absorção no UV-Vis estão intrinsecamente relacionados ao processo de foto-isomerização. Os compostos azo aromáticos apresentam três bandas bem definidas referentes as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ para o isômero **E** (320 – 360 nm) e para o isômero **Z** (280 – 320 nm) e ainda referente as transições eletrônicas proibidas por simetria $n-\pi^*$ em aproximadamente 440 nm com intensidade bastante inferior as demais. Esta última tem sua intensidade aumentada quando o equilíbrio **E-Z-E** está deslocado para a forma **Z** [43].

Em relação ao mecanismo de foto-isomerização, vários vem sendo propostos, onde o de rotação e o de inversão, são os mais comumente discutidos (figura 10). Na primeira proposta, ocorre uma rotação da ligação N=N, associada a quebra da ligação π , que é restabelecida após completada a rotação. No segundo caso, ocorre uma

inversão no ângulo da ligação C-N-N, no qual a hibridização de um dos nitrogênios muda de sp^2 para sp . A elucidação do mecanismo de foto-isomerização ainda não é completa, mas ocorre uma predominância na literatura que ambos os mecanismos são competitivos em função da estrutura molecular e meio reacional [46,47].

Figura 10 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azo compostos.



Fonte: Adaptado de WESTPHAL, 2009 [43].

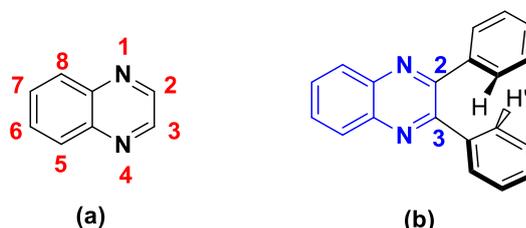
Por apresentarem um núcleo rígido e anisotrópico, fazem destes compostos excelentes candidatos a mesógenos. No qual o comportamento LC é intensamente afetado pela característica de foto-isomerização onde o isômero *E* possui uma forma de bastão que favorece a estabilização de mesofases e a configuração *Z*, com a molécula curvada, quebra a anisotropia desestabilizando a mesofase. Esta propriedade é fundamental para criar um interruptor ótico da fase líquido cristalina.

Diante disso, a incorporação da ligação azo (-N=N-) em CLs vem sendo uma alternativa bastante utilizada para um controle molecular reversível a partir da foto-isomerização. Vários trabalhos na literatura relatam o desenvolvimento de CLs contendo o grupo azobenzeno para aplicações diversas como, foto-alinhamento [48], interruptores moleculares biológicos [49], foto-controle de condutividade [50].

1.2.2 Cristais Líquidos contendo o heterociclo quinoxalina

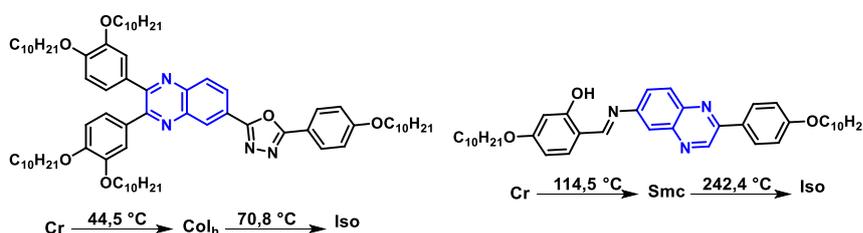
A quinoxalina (também chamado de difenilpirazina) é um heterociclo oriundo da fusão de unidades benzênicas e pirazínicas, que possui caráter aromático (figura 11a). A presença de dois átomos de nitrogênio no sistema altera a polarização das moléculas tornando as interações intermoleculares mais fortes que seus análogos hidrocarbonetos. Consequentemente, fornece mais estabilidade térmica a seus derivados [51]. Aliado a isto têm-se a capacidade de transporte de elétrons via conjugação eletrônica, fazendo com que seus derivados sejam explorados como materiais moleculares para dispositivos óticos [52,53]. Estes compostos podem ser modificados estruturalmente em várias posições. As mais utilizadas são nas posições 2,3,6 e 7 devido a simetria envolvida. A figura 11b desta a estrutura da 2,3-difenilquinoxalina evidenciando a não-planaridade dos grupos fenilas devido a impedimentos estéricos entre os hidrogênios H e H' (posições 2 e 2' dos grupos fenilas) que acarreta uma estrutura mais volumosa [30].

Figura 11 – a) Estrutura da quinoxalina simples; b) estrutura da 2,3-difenilquinoxalina destacando a não planaridade dos grupos fenilas.



Vários trabalhos na literatura reportam a utilização do centro quinoxalina como um mesógeno versátil para síntese de novos CLs, incluindo exemplos de compostos com mesofases variadas. Desta forma, tem sido reportados CLs com grupo quinoxalina apresentando mesofases esméticas, nemáticas e também colunares [37,52]. A figura 12 mostra moléculas que apresentam comportamento LC.

Figura 12 – Moléculas contendo grupo quinoxalina que apresentam mesofase colunar (a) e mesofase esmética C (b).



O centro quinoxalina, além de agregar as propriedades já citadas, é um excelente emissor de fluorescência com bons rendimentos quânticos, apresentando luminescência na região do azul [54,55].

1.3 Caracterização das Mesofases

A caracterização das mesofases líquido cristalinas é geralmente realizada através de três técnicas de análise térmica em conjunto: a microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difratometria de raio-X (DRX) em temperatura variada. A MOLP acoplada a um sistema controlador da temperatura permite a observação da sequência de transições de fase por meio das texturas apresentadas, possibilitando caracterizar o tipo de mesofase formada por comparação com padrões na literatura. [56] A técnica de DSC fornece as energias (entalpia) envolvidas nas transições de fase, bem como, as temperaturas exatas que ocorrem as transições. A DRX em temperatura variada fornece informações da organização molecular no estado líquido cristalino permitindo a caracterização das mesofases. Estas técnicas serão discutidas mais detalhadamente adiante.

1.3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

A microscopia ótica de luz polarizada é uma técnica eficiente para caracterização de cristais líquidos termotrópicos. A análise das mesofases é realizada por meio de comparações entre as imagens das texturas apresentadas pela amostra com as texturas características de cada mesofase existentes na literatura [56].

A técnica se baseia no fato de que materiais com anisotropia ótica, como cristais e cristais líquidos apresentam a propriedade de alterar o plano de polarização da luz que atravessa esses materiais. Esta característica é uma propriedade física chamada de birrefringência. A birrefringência pode interferir no caminho dos componentes da luz polarizada que atravessa a amostra exibindo texturas (defeitos) referentes aos desvios do plano de polarização da luz.

Em uma transição de fase, os CLs não exibem uma configuração totalmente homogênea, mostrando defeitos e deformações. Estas deformações e defeitos formam as texturas, as quais são indicativas dos tipos de mesofases formadas. Ainda que o MOLP seja de grande utilidade, sua utilização para caracterização de

mesofases é até certo ponto subjetiva, podendo gerar contradições. Dessa maneira, para uma completa confirmação, esta técnica deve ser usada em conjunto com as técnicas de DSC e MOLP.

1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na análise de calorimetria diferencial de varredura um recipiente é aquecido simultaneamente contendo o material a ser analisado e outro contendo um material de referência padrão. Onde, qualquer mudança química ou física em que o material absorva ou libere energia durante o processo de aquecimento ou resfriamento, é compensado pela referência para que o equilíbrio seja reestabelecido através de um deslocamento da linha de base. O aparelho analisa essa diferença no fluxo de calor gerando sinais referentes as transições endotérmicas ou exotérmicas.

A partir da técnica de DSC obtém-se informações muito importantes em relação ao comportamento mesomórfico: a temperatura em que cada transição ocorre, bem como a energia envolvida em cada transição. Quanto maior for o valor da energia envolvida em uma transição, maior será a mudança do ordenamento molecular do material durante a transição de fase. Desta forma, transições do estado sólido cristalino para uma determinada mesofase geralmente tende a ter valores de energia maiores, na ordem de 20 – 100 kJ.mol⁻¹, enquanto entre mesofases, ou ainda para o estado líquido isotrópico, a energia envolvida é menor, na ordem de 1 – 10 kJ.mol⁻¹.

Embora esta técnica não seja muito útil na caracterização do tipo de mesofase, apresenta-se muito útil quando usada em conjunto com outras técnicas, como MOLP e DRX.

1.3.3 Difração de Raio-X com Temperatura Variada (DRX)

A difração de raio-X com temperatura variada é uma técnica muito útil para caracterizações de mesofases. Esta traz informações muito importantes em relação à organização molecular na mesofase. A técnica utilizada em materiais líquido-cristalinos é semelhante à empregada em cristais, fundamentada pela lei de Bragg.

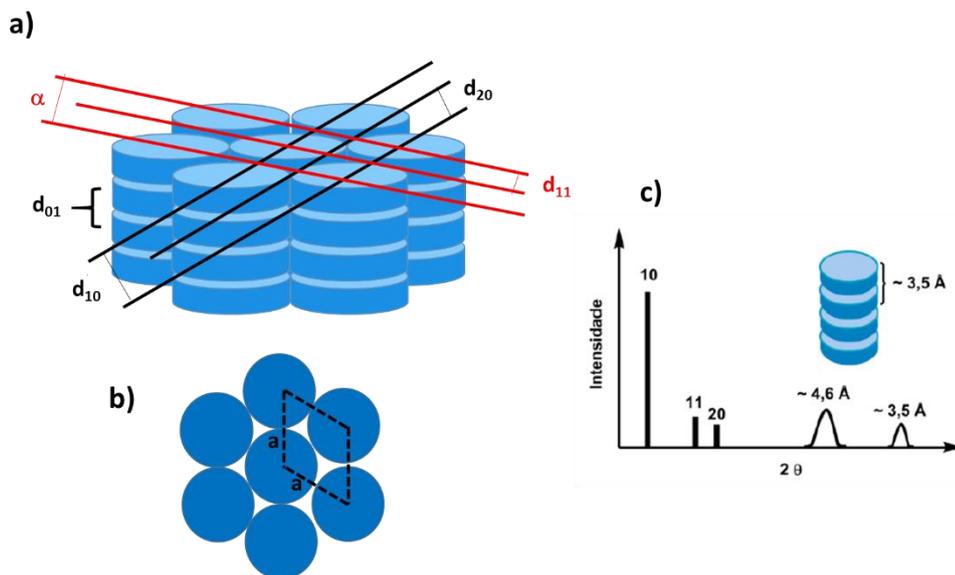
$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Esta lei afirma que quando uma amostra de um cristal é incidida por um feixe de raio-X, o feixe sofre difração, onde o ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda de raio-x e da distância periódica entre os planos atômicos do material. Esta lei é expressa matematicamente como apresentada na equação 1, onde: n é um número inteiro determinando a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raio-x; d é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento [14].

Para substâncias LCs também pode ser empregada essa técnica devido a organização molecular presente na mesofase. Ao contrário dos cristais, em que a técnica se baseia na distância entre planos atômicos periódicos, nos CLs se baseia nas distâncias entre os planos moleculares de uma mesofase lamelar, ou entre colunas em uma mesofase colunar.

Na interpretação de um difratograma de uma mesofase colunar hexagonal (Col_h), por exemplo, é típico um pico de alta intensidade na região de baixo ângulo associado ao pico de Bragg (10) correspondente a distância d_{10} na figura 13a. Os outros picos que costumam aparecer possuem relação com este pico. Observa-se que a razão entre o pico (10) e os picos (11), (20), (21) é de $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, respectivamente [20]. Estes valores são obtidos a partir de relações geométricas do hexágono. E a é definido como parâmetro de cela, que está relacionado ao diâmetro de um disco em uma mesofase colunar (figura 13b). Outro pico de Bragg importante que é referente ao espaçamento periódico entre os discos na mesma coluna é denominado (01), e está associado com as interações π -stacking entre os sistemas aromáticos, com uma distância de 3,5 Å, geralmente (figura 13c).

Figura 13 – a) Representação esquemática de alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase colunar hexagonal; b) representação do parâmetro de célula (a); c) picos do padrão de difração de raio-X da mesofase Col_h .



Fonte: Adaptado de WESTPHAL, 2009 [56].

Capítulo 2:

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, o planejamento, síntese, caracterização, estudo térmico e ótico de novos materiais moleculares com intrínseca capacidade de gerar comportamento líquido cristalino contendo unidades eletronicamente distintas, como o grupo azobenzeno fotorresponsivo, com capacidade de criar um interruptor ótico da mesofase, e o centro quinoxalina com capacidade de agregar características fluorescentes aos materiais.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Planejar e sintetizar novas moléculas baseadas na estrutura de azobenzenos 1,4-dissubstituídos, ligados ao centro quinoxalina através de um grupo éster contendo um grupo espaçador de 6 carbonos (ou sem) e variando grupos terminais com características eletrônicas e anisométricas diferenciadas.
- ✓ Caracterizar as moléculas sintetizadas utilizando técnicas espectroscópicas de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H ^{13}C e espectrometria de Massas.
- ✓ Estudar as propriedades líquido-cristalinas dos compostos finais, empregando as técnicas de Microscopia ótica de Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e difração de raio-X (DRX)
- ✓ Estudar o comportamento ótico utilizando técnicas espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e fluorescência
- ✓ Estudar processos de foto-isomerização por técnicas de UV-Vis em solução e na faixa de temperatura da mesofase por MOLP e DRX.

Capítulo 3: Resultados e Discussão

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento Estrutural

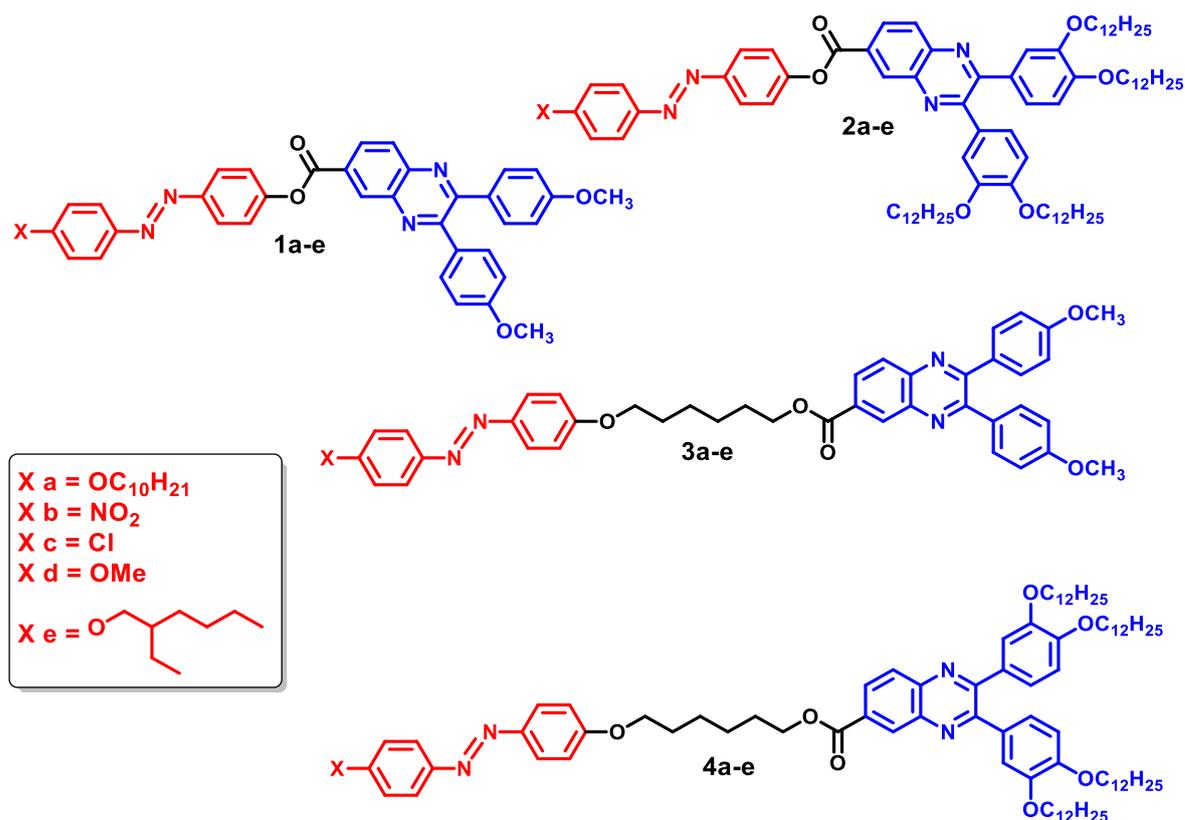
O planejamento estrutural para obtenção das propriedades desejadas se baseou nos fatores intrínsecos para obtenção de CLs com elevada conjugação π e partes eletronicamente distintas. Fatores como elevada anisotropia de forma, interações entre grupos terminais, foto-isomerização e luminescência podem ser agregados com uso racional da Síntese Orgânica.

Com isso, as moléculas finais foram projetadas para apresentarem foto-isomerização através da inserção do sistema azobenzeno 1,4-dissubstituído na estrutura molecular. A introdução de propriedades luminescentes nas moléculas se deu a partir da inserção da 2,3-difenilquinoxalina com diferentes substituintes, como um grupo metoxi compacto ou longas cadeias alcóxi com 12 carbonos.

Vale ressaltar que as moléculas baseadas em 2,3-difenilquinoxalina têm a característica de não planaridade dos anéis fenilas substituídos devido a proximidade dos hidrogênios na posição 2 e 2' conforme anteriormente mostrado através de difratometria de raio-X em uma estrutura similar na literatura 30. Essa não planaridade do sistema leva a estruturas globulares, mais volumosas, que influenciam significativamente o comportamento mesomórfico.

Para conectar o sistema azobenzeno à quinoxalina foi escolhido o grupo éster para conectar os sistemas diretamente (compostos **1a-e** e **2a-e**) ou utilizando um grupo espaçador de 6 carbonos (compostos **3a-e** e **4a-e**) que acarreta um aumento na anisometria molecular. A figura 14 destaca a estrutura química das moléculas alvo deste trabalho.

Figura 14 – Estrutura química das moléculas alvo proposta para o trabalho.



Os grupos terminais conferem à molécula polaridades e anisotropias variadas. A porção contendo a quinoxalina pode-se variar com um grupo compacto como o grupo metoxi (OCH₃) ou duas longas cadeias alcóxi (OC₁₂H₂₅). Os grupos **X**, possuem diferentes polaridades, como por exemplo, o grupo nitro (**b**) com um alto efeito retirador de elétrons por ressonância e por efeito indutivo ou um grupo metóxi (**d**) que tem característica de ser doador de elétrons por ressonância. Têm-se ainda um substituinte Cl (**c**), que possui um efeito indutivo intermediário para retirar elétrons e uma fraca doação por ressonância. A cadeia alcóxi linear (**a**) pode promover um aumento na anisotropia molecular. A inserção de uma cadeia alcóxi ramificada (**e**) pode agregar uma maior estabilidade para a mesofase. Os efeitos desses grupos na estabilização ou não da mesofase serão discutidos no decorrer desta seção.

ácido para obtenção dos compostos **1a-e** e **2a-e**. Os compostos **12a-e** que contém o sistema azobenzeno podem ser obtidos a partir de reações de diazotização das respectivas anilinas (**11a-e**) seguido do acoplamento fenólico. A desconexão do ácido **4** e **8** nos permite predizer que sua obtenção pode ser a partir do acoplamento de compostos dicarbonilados (**2** e **7**) com o ácido 3,4-diaminobenzóico. E por fim, os compostos dicarbonilados podem ser obtidos a partir de reações de condensação benzoínica dos respectivos aldeídos seguido de reações de oxidação.

Já os compostos **3a-e** e **4a-e** baseiam suas primeiras desconexões em reações de substituição nucleofílica bimolecular reagindo os ácidos **4** e **8** com os respectivos compostos azo contendo um haleto terminal (**13a-e**). Estes últimos podem ser obtidos a partir de reações de O-alkilação dos respectivos compostos azo **12a-e** com 1,6-dibromohexano.

3.2 Síntese e Caracterização

O **esquema 2** mostra a rota sintética seguida para a obtenção dos compostos intermediários e finais. As sínteses das moléculas serão discutidas no decorrer desta seção.

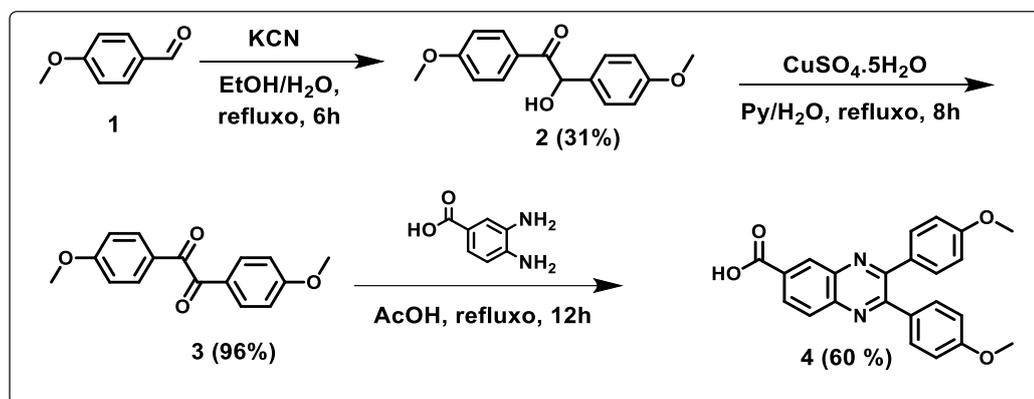
Todos os compostos finais foram caracterizados por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H) e ^{13}C (RMN ^{13}C) e espectrometria de massas. Todas as 20 moléculas finais sintetizadas são inéditas na literatura.

TBAB_{cat.}, refluxo, 24h; **vii**) KOH, EtOH/H₂O, refluxo, 24h; **viii**) **a.** HCl, NaNO₂, (0-5°C); **b.** Fenol, NaOH, (0-5°C); **ix**) **4** ou **8**, DCC, DMAP, CHCl₃, temperatura ambiente, 24h; **x**) 1,6-dibromohexano, K₂CO₃, acetona, refluxo, 24h; **xi**) **4** ou **8**, K₂CO₃, DMF, TBAB_{cat.}, refluxo, 48h.

3.2.1 Síntese dos ácidos **4** e **8** contendo o heterociclo 2,3-difenilquinoxalina

O ácido **4** contendo o heterociclo quinoxalina foi preparado seguindo método já estabelecido na literatura. A preparação desse intermediário se dá a partir da reação de um composto dicarbonilado com uma 1,2-diamina [57]. A síntese seguiu o esquema 3. Na primeira etapa tem-se uma reação de condensação benzoínica do anisaldeído utilizando KCN para fornecer o intermediário anisoína **2**. A próxima etapa consistiu na reação de oxidação do grupo hidroxila seguindo protocolo descrito na literatura [58], empregando CuSO₄.5H₂O e piridina em água fornecendo o intermediário dicarbonilado em 96% de rendimento. A seguir, foi efetuada a reação de condensação do anisil (**3**) com o ácido 3,4-diaminobenzóico na presença de ácido acético fornecendo o ácido contendo anel quinoxalina (**4**) em bons rendimentos.

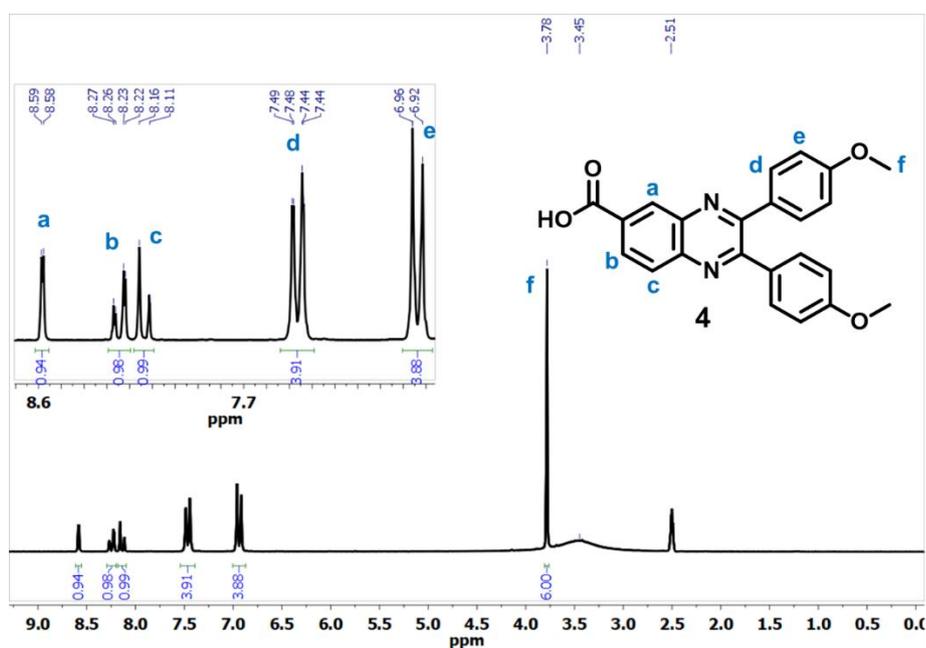
Esquema 3 – Síntese do ácido contendo o grupo quinoxalina com grupo metoxi compacto terminal (**4**).



As estruturas químicas desses intermediários foram totalmente caracterizadas por IV, RMN ¹H e ¹³C. O espectro de RMN ¹H do composto **4** confirma a estrutura química (figura 15), onde pode-se observar os sinais característicos para este sistema. Em 8,6 ppm têm-se um dubleto (⁴J = 1,7 Hz) marcado como **a** referente ao hidrogênio mais desblindado devido à proximidade da carbonila e do nitrogênio do sistema quinoxalínico que atuam com um efeito retirador de elétrons. De 8,3 a 8,1 ppm têm-se um duplo dubleto e um dubleto referentes aos hidrogênios marcados como **b** e **c**,

onde o hidrogênio **b** está em região de campo mais baixo devido a maior proximidade do grupo carbonila que tem um efeito elétron retirador maior que o nitrogênio quinoxalínico. O hidrogênio **b** ($J = 8,7$ Hz) acopla com o hidrogênio **c** ($J = 8,7$ Hz) e também acopla a quatro ligações com o hidrogênio **a** ($^4J = 1,7$ Hz) o que confirma a atribuição dos sinais do RMN a esse sistema. Os hidrogênios marcados como **d** ($J = 8,7$ Hz) e **e** ($J = 8,8$ Hz) com integração de 4H são referentes ao sistema aromático e aparecem como duplo dubleto e dubleto em 7,44 e 6,94 ppm, respectivamente. E por fim, o singleto marcado como **f** referente aos hidrogênios das duas metoxilas em 3,78 ppm com integração de 6H.

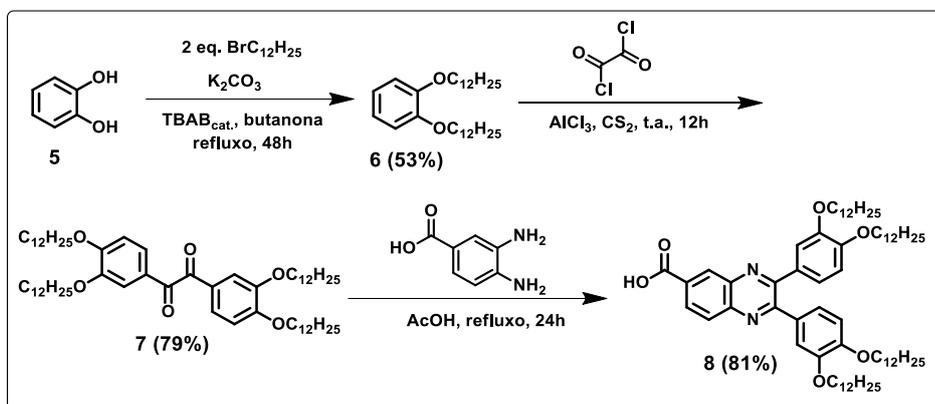
Figura 15 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **4** em $\text{DMSO-}d_6$, com ampliação na região do sistema aromático.



Para obtenção do ácido **8** seguiu-se uma rota sintética diferente à anterior (esquema 4). Partindo-se do catecol (**5**) que foi submetido a uma reação de *O*-alquilação utilizando 1-bromododecano em meio básico (K_2CO_3), e uma quantidade catalítica de TBAB para obtenção do catecol *O*-alquilado **6**. A próxima etapa envolve dupla reação de acilação de Friedel Crafts utilizando cloreto de oxalila e dois equivalentes do composto **6** na presença de cloreto de alumínio como catalisador, e sulfeto de carbono como solvente obtendo o composto dicarbonilado **7** em bons rendimentos. A síntese do ácido **8** é realizada através da reação entre o composto

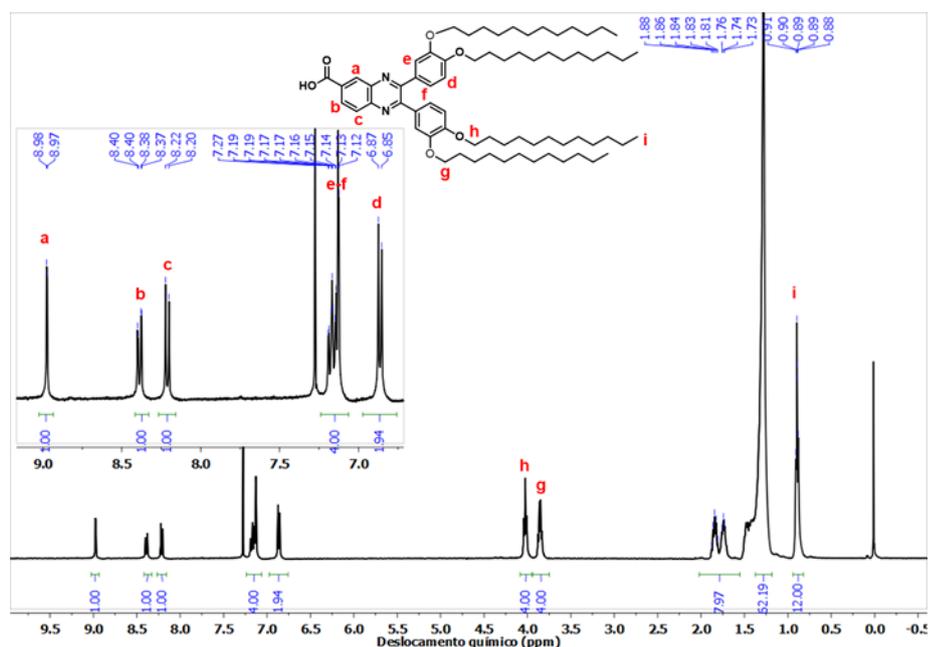
dicarbonilado com o ácido 3,4-diaminobenzóico na presença de ácido acético. Esses intermediários foram caracterizados por IV, RMN ^1H e ^{13}C .

Esquema 4 – Síntese do ácido contendo o grupo quinoxalina (**8**).



No espectro de RMN ^1H do composto **8** podemos observar a confirmação da estrutura química pelos sinais característicos para este sistema (figura 16). Este possui uma parte aromática semelhante ao composto **4**, onde os hidrogênios marcados como **a** (dubleto em 8,9 ppm), **b** (duplo dubleto em 8,3 ppm) e **c** (dubleto em 8,2 ppm) aparecem mais desblindados devido a maior proximidade do grupo carbonila. Os hidrogênios marcados como **e** e **f** aparecem com sinais sobrepostos entre 7,3 – 7,1 ppm com uma integração de 4H, onde pode-se observar a falta de planaridade desse sistema 2,3-difenilquinoxalina, pelo fato dos sinais aparecerem como um multipletto. O hidrogênio marcado como **d** em 6,8 ppm aparece como um dubleto, devido ao acoplamento com o hidrogênio **f**, e por está mais próximo do grupo doador alcóxi aparece como o hidrogênio mais blindado do sistema aromático. Na porção alquílica percebe-se dois tripletos característicos referentes aos hidrogênios em ambiente químico próximo ao oxigênio do éter em 4,02 e 3,8 ppm, marcados como **h** e **g**, respectivamente. Entre 2 – 1,7 ppm tem-se os sinais referentes aos hidrogênios metilênicos das cadeias alquílicas e um multipletto 0,9 ppm com integração de 12H referente aos hidrogênios das 4 metilas.

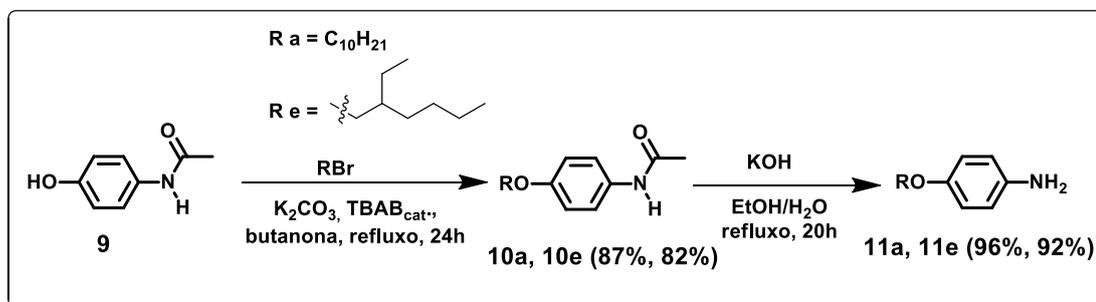
Figura 16 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **8**.



3.2.2 Síntese dos 4-(4-substituídosbenzenodiazó)fenóis (12a-e)

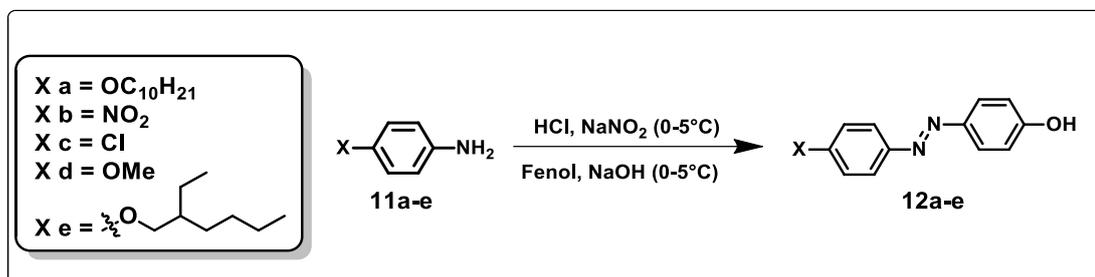
As *p*-anilinas necessárias para a síntese dos diazofenóis foram obtidas comercialmente, com exceção da *p*-deciloxianilia (**11a**) e *p*-(2-etilhexil)-anilina (**11e**) que foram obtidas após reações de *O*-alquilação do *p*-acetamidofenol (**9**) com 1-bromodecano e 1-bromo-2-etilhexano, respectivamente, seguido de hidrólise do grupo amida em meio básico (utilizando KOH) para obtenção das *p*-anilinas **11a** e **11e** em bons rendimentos (**esquema 5**).

Esquema 5 – Síntese das anilinas *p*-substituídas **11a** e **11e**.



A obtenção do centro rígido foto-isomerizável azobenzeno é realizado através de reações de diazotização (**esquema 6**), que é um exemplo clássico de reação de substituição eletrofílica no anel aromático ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$), onde o eletrófilo é o cátion diazônio.

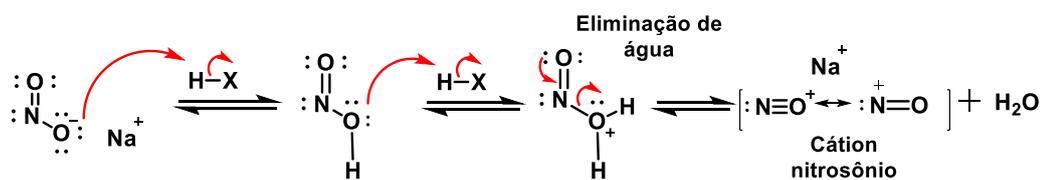
Esquema 6 – Síntese do 4-(4-substituídosbenzenodiazó)-fenóis (**12a-e**).



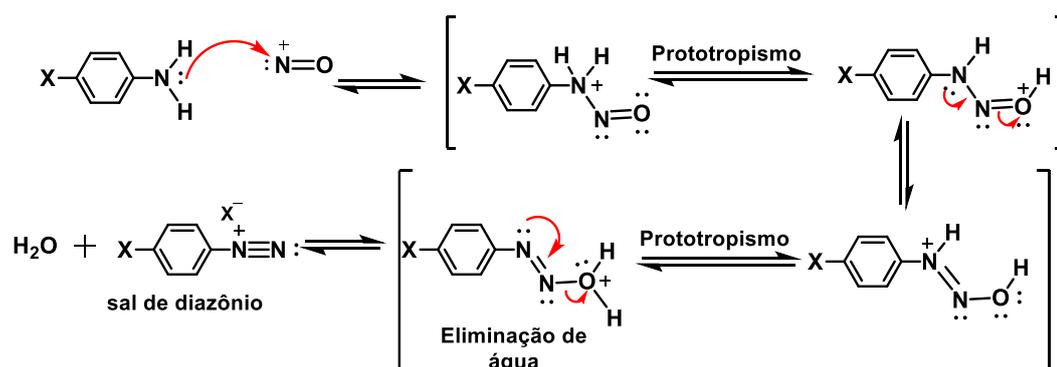
O **esquema 7** exibe uma proposta mecanística para a obtenção dos diazocompostos **12a-e**. Na primeira etapa têm-se a formação do cátion nitrosônio a partir da desidratação do ácido nitroso. A arilamina atua como nucleófilo onde o par de elétrons do nitrogênio interage com o eletrófilo, o cátion nitrosônio, para a formação do sal de diazônio após a eliminação de água (segunda etapa). A última etapa envolve o acoplamento diazo do sal de diazônio, formado anteriormente, com fenolato de sódio através de uma reação de S_EAr . O átomo de oxigênio do íon fenolato atua deslocando a densidade de carga negativa, doando o par de elétrons não-ligante para o sistema aromático tornando as posições *orto* e *para* com cargas parcialmente negativas. O ataque nucleofílico ocorre principalmente da posição *para* devido ao volume do cátion diazônio buscando diminuir impedimentos estéricos. Em sequência ocorre a desprotonação por uma base da dienona formada o que restabelece a aromaticidade formando os compostos **12a-e** após a protonação do fenolato com acidificação do meio reacional.

Esquema 7 – Proposta de mecanismo para obtenção dos compostos 12a-e.

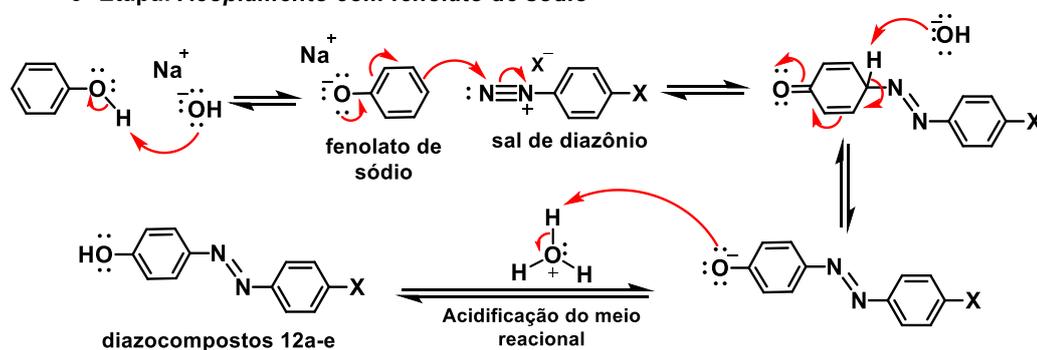
1ª Etapa: Formação do íon nitrosônio



2ª Etapa: Formação do sal do diazônio



3ª Etapa: Acoplamento com fenolato de sódio



Os rendimentos isolados dos compostos **12a-e** estão dispostos na tabela 1. Como se pode ver na tabela ocorre diferenças consideráveis nos rendimentos dos compostos em função do substituinte **X**.

Tabela 1 – Rendimentos isolados e pontos de fusão apresentados pelos compostos 12a-e.

Composto	Rendimentos (%)	Ponto de Fusão (°C)
12a X = OC ₁₀ H ₂₁	23,0	99-103
12b X = NO ₂	27,1	203-205
12c X = Cl	65,2	154-158
12d X = OCH ₃	86,4	138-142

12e	X = OC₈H₁₇ (ramificado)	28,4	89-93
------------	--	------	-------

Os compostos **12a** (contendo a cadeia alcóxi linear) e **12e** (contendo a cadeia alcóxi ramificada) apresentaram baixos rendimentos que podem ser justificados pela baixa solubilidade do sal de diazônio formado na reação. O composto **12b** (contendo o grupo nitro) apresentou também baixo rendimento que pode ser inferido ao efeito elétron retirador do grupo nitro que atua diminuindo o poder nucleofílico da amina aromática no processo de ataque ao cátion nitrosônio. Vale também ressaltar que por outro lado o grupo nitro atua aumentando a eletrofilicidade do sal diazônio formado, deixando-o mais favorável ao ataque de nucleófilos, como a água, no meio reacional, o que diminui a eficiência do diazoacoplamento. Ao contrário, o composto **12d** (contendo o grupo metóxi) apresentou o maior rendimento indicando que o efeito doador de elétron favorece o processo de diazotização devido ao aumento da nucleofilicidade da amina aromática, estabilizando o sal de diazônio, e provocando um acoplamento fenólico mais eficiente. O composto **12c** (contendo o Cl) apresentou um rendimento intermediário, que pode ser explicado pelos efeitos eletrônicos do átomo de cloro, apresentando um efeito elétron retirador por efeito indutivo e também um efeito de doação de elétron por ressonância que favorece o aumento do rendimento reacional [12].

Os compostos **12a-e** foram caracterizados através de ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho (IV). Os compostos apresentaram uma banda larga por volta de 3400 cm⁻¹ característica do estiramento O-H, e em torno de 1240 cm⁻¹ a banda de estiramento C-O. A absorção referente ao estiramento do grupo azo ocorre com bandas fracas na faixa de 1440 a 1410 cm⁻¹ [59]. E a deformação axial deste grupo no IV é proibida por efeitos de simetria e pode ser verificada por Raman [60].

3.2.3 Síntese dos 4-(4-substituídosbenzenodiazó) contendo bromo terminal (13a-e)

Os compostos contendo bromo terminal **13a-e** foram obtidos a partir da reação dos respectivos diazofenóis **12a-e** através de reações de O-alkilação, eterificação de Williamson, com excesso de 1,6-dibromohexano (esquema 8).

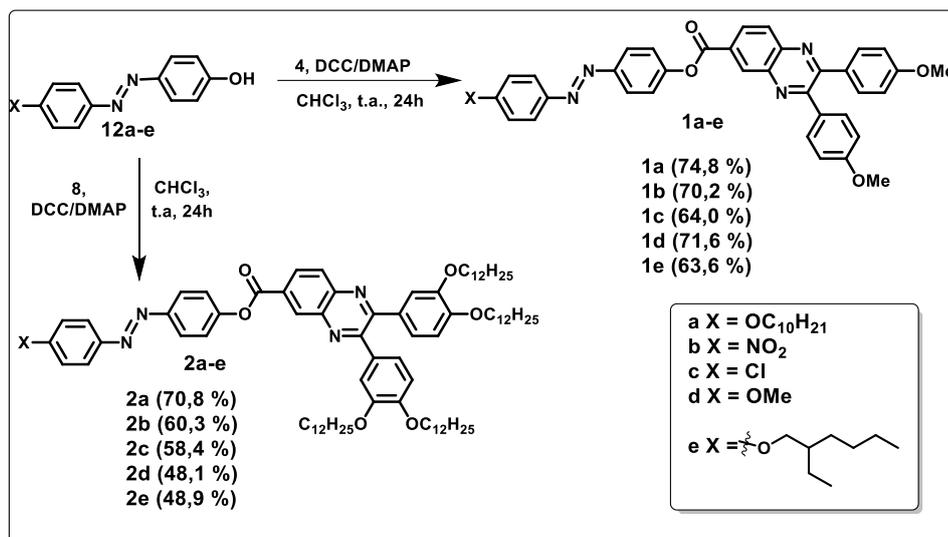
Nos espectros podemos observar que as moléculas apresentaram na região de campo alto os sinais referentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alquílica, entre 1,96 – 1,31 ppm, marcados como **g** e **h**. O composto **13a** apresenta ainda em 0,93 ppm um tripleto referente aos três hidrogênios da metila da cadeia alcóxi. Em 3,43 ppm tem-se um tripleto referente aos hidrogênios marcados como **f**, que é associado aos hidrogênios em ambiente químico próximo ao átomo de bromo. Em região de campo mais baixo tem-se os sinais referentes aos hidrogênios em ambiente químico próximo ao oxigênio do éter, marcados como **e**, que aparecem como um tripleto.

Na região aromática pode-se notar a influência significativa no deslocamento químico em relação a característica eletrônica do substituinte **X** ($\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OC}_{10}\text{H}_{21} \sim \text{OCH}_3$). O composto **13a** (cadeia alcóxi linear) e **13d** (metoxi) que apresentam grupos doadores de elétrons observa-se dois dubletos característicos em 7,87 e 6,98 ppm, referentes aos hidrogênios aromáticos em ambiente químico próximo aos nitrogênios da ligação azo e aos oxigênios etéricos, marcados como **b-c** e **a-d**, respectivamente. O grupo nitro possui um forte efeito elétron retirador deslocando os sinais dos hidrogênios marcados como **a** para 8,38 ppm. Os sinais referentes aos hidrogênios em ambiente químico próximo a ligação azo (marcado como **b-c**) também sofre influência do grupo nitro aparecendo em 7,98 ppm, em região de campo mais baixo em relação aos compostos **13a** e **13d**. Já o átomo de Cl que possui um efeito elétron retirador intermediário e um pequeno efeito doador por ressonância deslocando o sinal referente ao hidrogênio **a** para 7,45 ppm.

3.2.4 Síntese dos compostos finais da série 1a-e e 2a-e sem o grupo espaçador

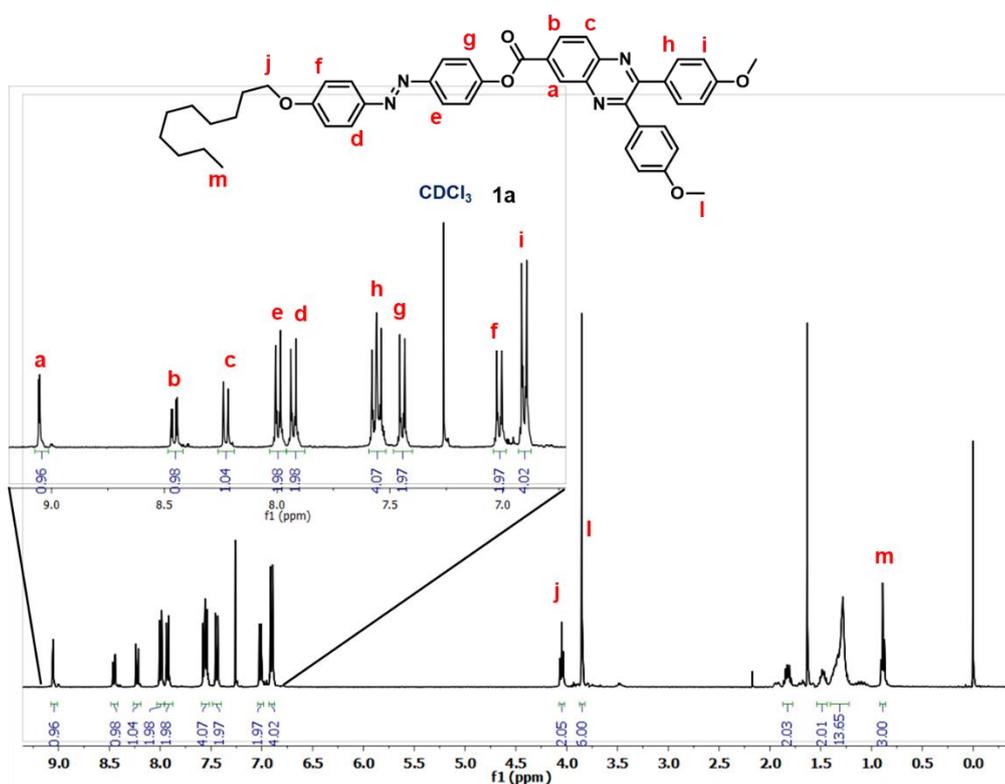
Os compostos finais **1a-e** e **2a-e** foram obtidos seguindo metodologia idêntica utilizando os respectivos diazofenóis **12a-e** em uma esterificação de Steglich com os ácidos **4** e **8**, respectivamente (esquema 9). Esta reação envolve a utilização da N,N'-Diciclohexilcarbodiimida (DCC) para ativar a carbonila, aumentando sua eletrofilicidade possibilitando o ataque nucleofílico do oxigênio fenólico. A Dimetilaminopiridina (DMAP) é uma base que tem função catalítica no meio reacional.

Esquema 9 – Síntese das moléculas finais **1a-e** e **2a-e**.



Estes compostos foram totalmente caracterizados por IV, RMN ¹H e ¹³C, e espectrometria de massas. Todos estes espectros se encontram na seção apêndice. A figura 18 apresenta o RMN ¹H da molécula **1a** onde observa-se que os sinais característicos desse tipo de sistema.

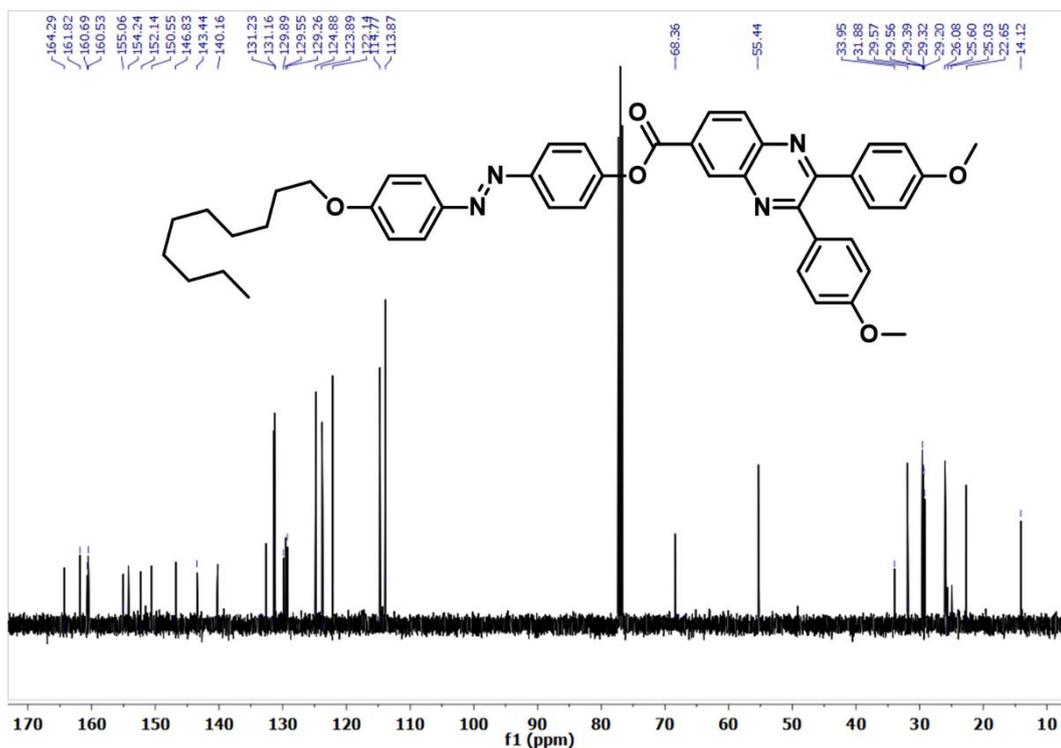
Figura 18 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) do composto **1a** em CDCl₃ com respectivas atribuições.



Na região ampliada pode-se observar que os sinais **a**, **b** e **c** em 9,05, 8,45 e 8,22 ppm, respectivamente, representam os hidrogênios próximos à carbonila do éster e aparecem em região de campo mais baixo em relação ao ácido **4**, devido ao efeito elétron retirador da carboxila que desblinda estes hidrogênios. Os hidrogênios marcados como **e** e **d**, próximo a ligação azo, aparecem como dois dubletos em 8,01 ppm ($J = 8,7$ Hz) e 7,93 ppm ($J = 8,9$ Hz), respectivamente. Os sinais **h** e **g** são referentes aos hidrogênios em ambiente químico próximo ao oxigênio da carboxila e a ligação imina na porção quinoxalina em 7,56 e 7,44 ppm, com integração de 4H e 2H, respectivamente. Vale salientar que o multipletto marcado como **h** não aparece como um dubleto devido a não planaridade do sistema 2,3-difenilquinoxalina que colocam os hidrogênios desses sistemas em ambientes químicos levemente diferentes. Os hidrogênios em campo mais alto da região aromática são os que estão próximos aos grupos doadores de elétrons, deciloxila e metoxi, como os hidrogênios **f** e **i** em 7,01 e 6,9 ppm respectivamente. Em 4,05 e 3,85 ppm tem-se um tripleto ($J = 6,4$ Hz) referente aos hidrogênios metilênicos, marcado como **j**, próximo ao oxigênio do éter e um singleto associado aos hidrogênios da metoxila, respectivamente. Na região de entre 1,87 – 1,22 ppm tem-se os sinais dos hidrogênios metilênicos da cadeia alquílica. E por fim o tripleto ($J = 6,9$ Hz) referente aos hidrogênios da metila em 0,89 ppm.

No espectro de RMN ^{13}C (figura 19) confirma-se a estrutura química do composto pelas atribuições de sinais com base em dados relevantes da literatura para sistemas contendo azobenzeno [61,62] e quinoxalina [54,63] na estrutura molecular. No espectro observa-se que os sinais no RMN ^{13}C confirmam a estrutura química com base no número de carbonos aromáticos do sistema azobenzeno e quinoxalina que aparecem na região de 165-110 ppm. Em 68,3 e 55,5 ppm tem-se os sinais dos carbonos próximo ao oxigênio etérico e metoxila, respectivamente. De 34 a 14,1 ppm tem-se os sinais dos carbonos referente a cadeia alquílica.

Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **1a**.



Os outros compostos desta série foram caracterizados da mesma forma, ocorrendo variações no deslocamento químico na região aromática em função do substituinte ligado ao sistema azobenzeno (NO_2 , Cl, OMe e cadeia alcóxi ramificada). Estes espectros estão dispostos na seção apêndice.

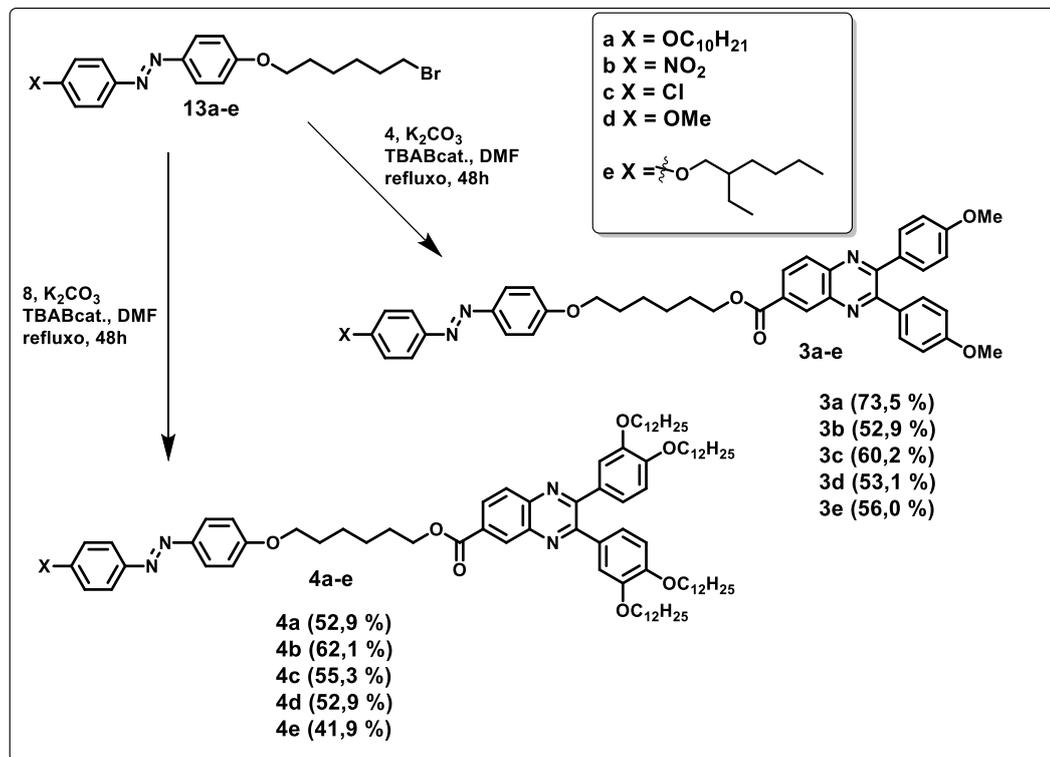
Em adição as caracterizações por RMN, os compostos finais também foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução. Os espectros estão dispostos na seção apêndice e na seção experimental está disposto o valor calculado e encontrado de m/z .

3.2.5 Síntese dos compostos finais da série **3a-e** e **4a-e** contendo espaçador de 6 carbonos

Os compostos finais da série **3a-e** e **4a-e** foram obtidos seguindo metodologia idêntica utilizando os respectivos diazofenóis contendo bromo terminal (**13a-e**) em uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$ com os ácidos **4** e **8**, respectivamente (esquema 10). A reação ocorre primeiramente pela desprotonação do respectivo ácido, utilizando K_2CO_3 como base, tornando-o um nucleófilo para posterior ataque ao substrato (**13a-e**). O solvente polar aprótico DMF utilizado favorece a cinética de reações $\text{S}_{\text{N}}2$ por solvatar bem cátions,

deixando ânions (nucleófilos) mais livres, aumentando assim a energia do estado fundamental do nucleófilo. Além disso, foi utilizado TBAB (brometo de tetrabutilamônio) um conhecido catalisador de transferência de fases [64].

Esquema 10 – Síntese das moléculas finais da série **3a-e** e **4a-e**.

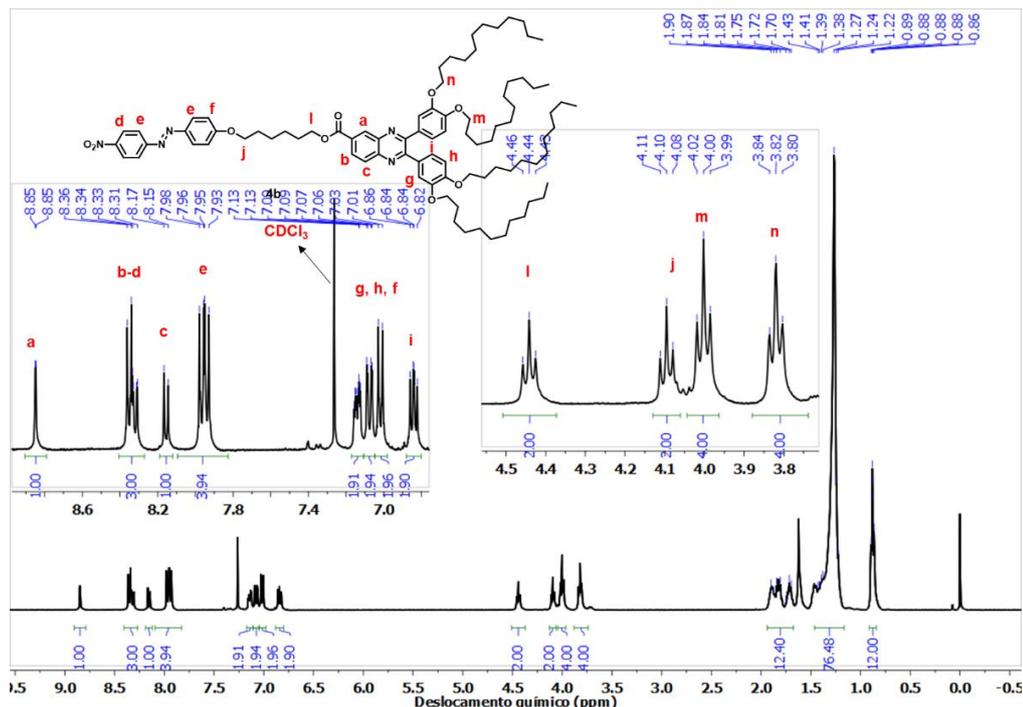


Estes compostos foram totalmente caracterizados por IV, RMN 1H e ^{13}C , e espectrometria de massas. Todos estes espectros se encontram na seção apêndice.

A figura 20 apresenta o RMN 1H da molécula **4b** onde observa-se os sinais característicos deste tipo de sistema. Na região dos aromáticos ampliada observa-se um dubleto em 8,85 ppm ($J_{ab} = 1,8$ Hz) marcado como **a** referente ao hidrogênio mais desblindado próximo a carbonila do éster. De 8,41 – 8,27 ppm tem-se um multipletto (m) referente aos hidrogênios marcados como **b** e **d** em ambiente químico próximo a carbonila do éster e ao grupo nitro respectivamente, que possuem efeito elétron retirador significativos. Em 8,16 ppm observa-se um dubleto ($J_{cb} = 8,5$ Hz) associado ao hidrogênio marcado como **c** da porção quinoxalínica. Os hidrogênios próximos a ligação azo marcados como **e** aparecem como dois dubletos sobrepostos em 7,95 ppm. Em 7,14 ppm tem-se três dubletos parcialmente sobrepostos referentes aos hidrogênios aromáticos marcados como **g**, **h** e **f** em ambiente químico próximos aos oxigênios dos éteres. O hidrogênio aromático marcado como **i** aparece como um dd

em 6,8 ppm ($J = 8,3, 6,6$ Hz) acoplando com hidrogênio **h** e **g**. Na região ampliada entre 4,5 – 3,78 ppm tem-se quatro tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos próximo aos oxigênios dos éteres. De 1,9 – 1,2 ppm tem-se os sinais dos hidrogênios metilênicos das longas cadeias alquílicas. E por fim, com integração de 12H observa-se em 0,89 ppm um multiplete associado aos hidrogênios das quatro metilas.

Figura 20 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **4b** em CDCl_3 .



Todos os compostos desta série foram caracterizados da mesma forma, e tem seus espectros de RMN ^1H e ^{13}C apresentados na seção apêndice, bem como a lista com os sinais na seção experimental. Na seção apêndice também se encontra os espectros de massas de alta resolução que confirmam a estrutura, bem como na seção experimental, os valores encontrado e calculado de m/z para todos os compostos finais.

3.3 Propriedades térmicas

3.3.1 Compostos da série 1a-e

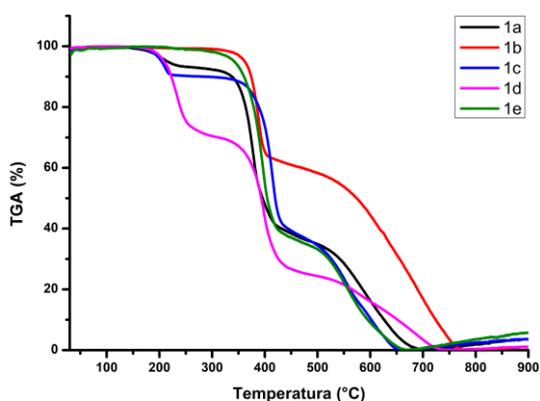
Os resultados de DSC e MOLP estão apresentados resumidamente na tabela 2, e serão discutidos no decorrer desta seção.

Tabela 2 - Transições térmicas dos compostos da série **1a-e**.

Compostos	Transições de Fase ^a		
	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)	T _{Dec} / °C
	Aquecimento	Resfriamento	
1a	Cr 156,6 (37,05) Iso	Iso 139,4 (6,55) N 128,6 (13,92) Cr' 114,2 (4,53) Cr	228
1b	Cr 224,5 (38,25) Iso	Iso 169,4 (0,32) N 134,6 (7,27) ss	366
1c	Cr 210,7 (51,34) Iso	Iso ^c	216
1d	Cr 204,4 (46,13) N 214,2 (8,52) Iso	Iso 146,3 (13,48) N 123,8 (12,36) Cr	224
1e	Cr 115,9 (7,75) Iso	Iso ^c	357

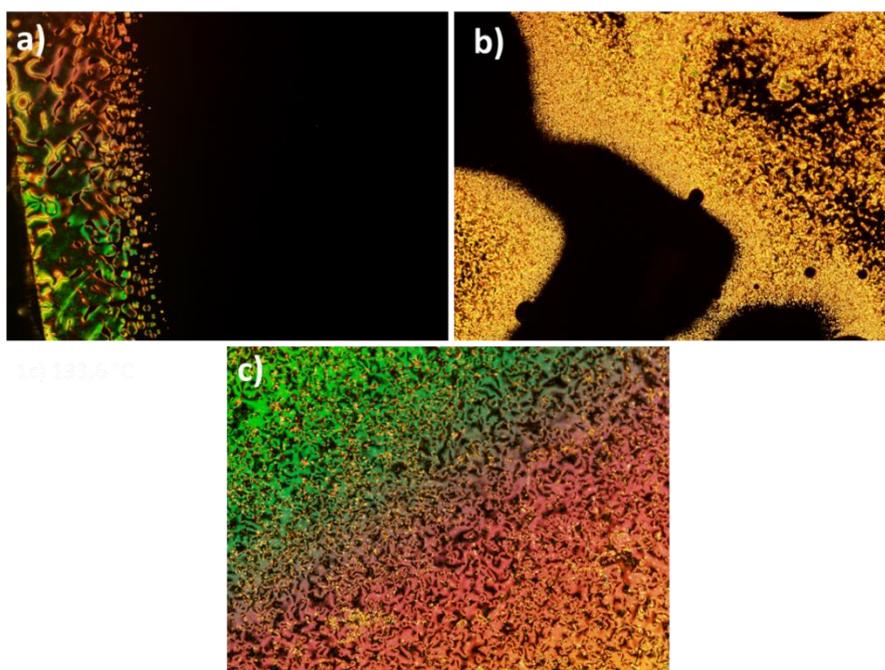
^a Transições de fase obtidas por DSC (10°C / min, primeiro *scan rate*) sob atmosfera de N₂. ^b Transições obtidas por MOLP (10°C / min). ^c não foi observado cristalização no DSC. **Cr** = Cristal; **N** = Nemática; **Iso** = Isotrópico. T_{Dec} = temperatura de decomposição obtida por TGA em atmosfera de N₂. **ss** = *soft solid* (sólido macio). **Tg** = estado vítreo.

A estabilidade térmica dos materiais variou entre 216 – 366 °C. A figura 21 mostra as curvas de análise termogravimétrica dos compostos desta série. Observa-se que os compostos **1a**, **1c** e **1d** apresentaram baixas temperaturas de decomposição (216 – 228 °C) em relação aos compostos **1b** e **1e** (357 – 366 °C). Esta observação indica que o grupo elétron retirador (nitro) e a cadeia alcóxi ramificada favoreceram a estabilidade térmica dos compostos.

Figura 21 – Termogramas obtidos por TGA em atmosfera de N₂ para os compostos **1a-e**.

Os compostos **1a**, **1b** e **1d** apresentaram comportamento líquido cristalino. As texturas obtidas por MOLP foram decisivas para identificação das mesofases apresentadas pelos compostos. Esses compostos apresentaram mesofase do tipo nemática (N), que foi caracterizado pela típica textura *Schlieren* característica desta mesofase (figura 22).

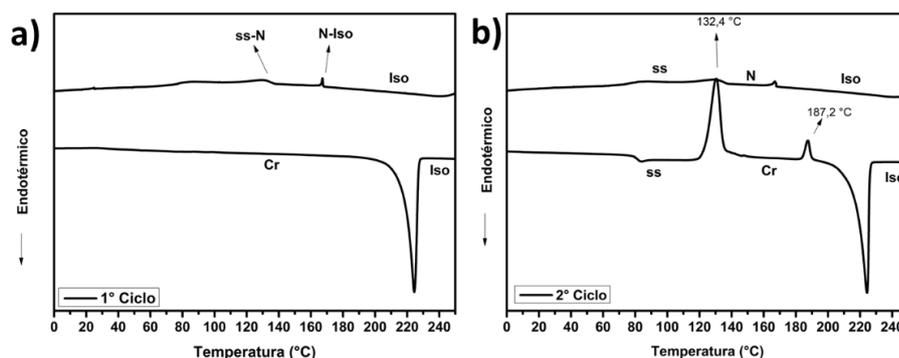
Figura 22 - Fotomicrografias obtidas por MOLP durante o resfriamento (taxa de 5°C/min). a) textura *Schlieren* de mesofase N a 141,5°C (20x) do composto **1a**; b) textura *Schlieren* de mesofase N a 158,1°C (10x) do composto **1b**; c) textura *Schlieren* de mesofase N a 176,2°C (10x) do composto **1d**.



A figura 23 exibe o termograma obtido por DSC do composto **1b** evidenciando o primeiro e segundo ciclo. Podemos observar no primeiro ciclo (figura 23a) que o material funde em 224,3 °C ($\Delta H = 38,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e no resfriamento a partir do líquido isotrópico observa-se um pequeno pico em 166,7 °C envolvendo uma baixa energia ($\Delta H = 0,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) referente a entrada na mesofase **N** e em 130,5 °C observa-se um ombro bastante largo indicando uma transição *soft solid* (sólido macio) envolvendo uma energia de $7,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sem a observação na sequência de um pico que indique um processo de cristalização da amostra. No segundo ciclo (figura 23b) observa-se um processo de cristalização no aquecimento em 132,4 °C seguido de uma transição do tipo **Cr-Cr** em 187,2 °C. No resfriamento a partir do líquido isotrópico observa-se

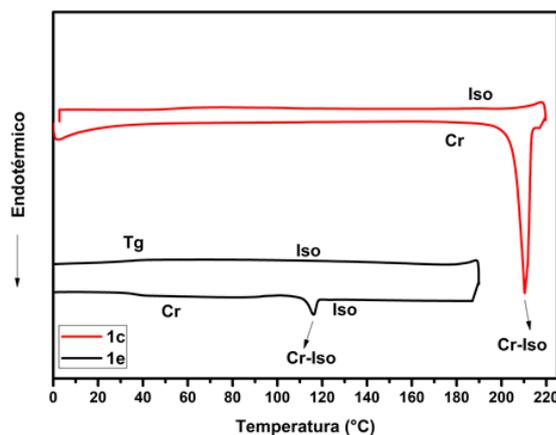
novamente a mesofase **N** seguido da transição para um sólido macio na mesma temperatura em que ocorre a cristalização no aquecimento.

Figura 23 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos **1b** no primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de N₂.



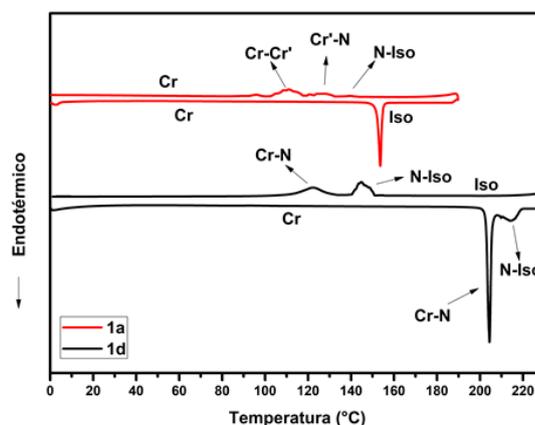
Para os compostos **1c** e **1e** observa-se um comportamento similar no DSC, sem a observação de um pico que indique a cristalização da amostra. A figura 24 exibe o DSC no primeiro ciclo para estes dois compostos. Para **1c** observa-se apenas um pico no aquecimento referente a fusão do material e no resfriamento nenhum pico é observado indicando que o material permanece em um estado vítreo. Já o composto **1e** exibe um pico em 116,6 °C referente a fusão do material e também não observa-se nenhum pico que indique cristalização da amostra no resfriamento. Porém observa-se em torno de 40 °C uma pequena queda da linha base no DSC indicando que o material passa para um estado vítreo. Estas observações corroboram os dados de MOLP onde também não foi observado cristalização da amostra. Vale ressaltar que o composto **1c** exibiu uma temperatura de fusão (210,7 °C) muito próxima da temperatura de decomposição (216 °C) da amostra, dessa forma o comportamento térmico apresentado pode ser relacionado a um processo de degradação da amostra.

Figura 24 – Termograma obtido por DSC dos compostos **1c** e **1e** no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de N₂.



Os compostos **1a** e **1d** tem seus termogramas de DSC apresentados na figura 25. Pode-se observar que o composto **1a** apresenta mesofase **N** com comportamento monotrópico. Já o composto **1d** apresenta mesofase **N** enantiotrópica, porém sua temperatura de fusão é alta (214,2 °C) que é bem próxima da temperatura de decomposição do material (224 °C). Logo a mesofase apresentada pelo composto **1d** pode está sendo influenciada pela decomposição do material.

Figura 25 – Termograma obtido por DSC dos composto **1a** e **1d** no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de N₂.



Apenas **1d** (com grupo metoxi) apresentou comportamento enantiotrópico, indicando que grupos doadores de elétrons favorecem a estabilização da mesofase para esses sistemas. Enquanto grupos compactos retiradores de elétrons como **1b** (NO₂) induziram mesofases mais instáveis com comportamento monotrópico. Os

compostos com grupos alcóxi **1a** (cadeia alcóxi linear) e **1e** (cadeia alcóxi ramificada) apresentaram comportamentos diferentes, onde **1a** apresentou mesofase monotrópica, apenas no processo de resfriamento e **1e** não apresentou mesomorfismo, indicando que longas cadeias alquílicas não favorecem a estabilização das mesofases.

3.3.2 Compostos da série 2a-e

Os resultados de DSC e MOLP estão apresentados resumidamente na tabela 3, e serão discutidos no decorrer desta seção.

Tabela 3 – Transições térmicas dos compostos da série **2a-e**.

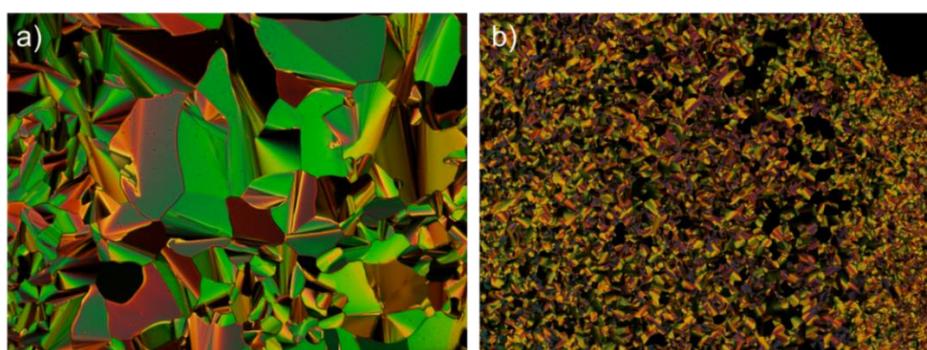
Compostos	Transições de Fase ^a				T _{Dec}
	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)		T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)		
	Aquecimento		Resfriamento		
2a	Cr 29,7 (8,42) Col_h 55,1 (2,94) Iso	Iso 50,4 (3,45) Col_h 27,6 (12,9) Cr			348
2b	Cr 53,6 (4,39) Col_r 106,3 (2,57) Iso	Iso 104,6 (2,66) Col_r			305
2c	Cr 23,7 (12,89) Col_h 73,2 (2,35) Iso	Iso 68,5 (3,68) Col_h 24,2 (12,67) Cr			345
2d	Cr 51,2 (26,9) Cr' (40,03) Iso	Iso 57,8 Col_h 43,3 Cr			368
2e	Cr 23,4 (11,06) Cr' (1,36) 30,2 Col_h 67,8 (3,98) Iso	Iso 61,8 (4,34) Col_h 27,6 (2,42) Cr' 19,8 (8,93) Cr			341

^a Transições de fase obtidas por DSC (10°C / min, segundo *scan rate*). ^b Transições obtidas por MOLP (10°C / min). **Cr** = Cristal; **N** = Nemática; **Col_h** = mesofase colunar hexagonal; **Col_r** = mesofase colunar retangular; **Iso** = Isotrópico; T_{Dec} = temperatura de decomposição obtida por TGA em atmosfera de N₂.

Todos os compostos desta série apresentaram comportamento líquido cristalino. As mesofases colunares foram caracterizadas pelas texturas típicas e também com base nos dados de DRX. Os compostos exibiram boa estabilidade térmica, com temperaturas de decomposição de 305-368°C.

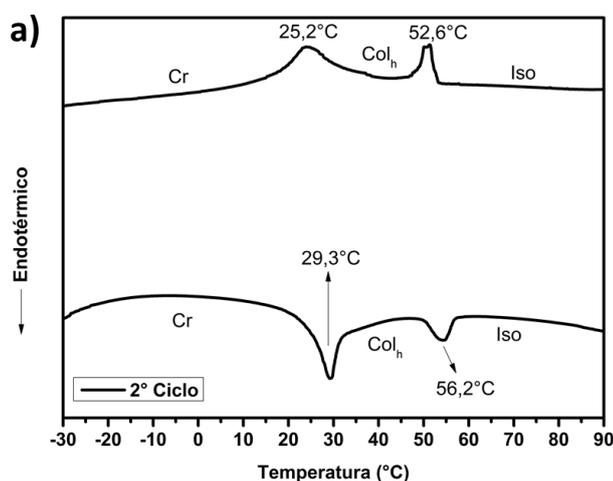
Os compostos com as cadeias alcóxi linear (**2a**) e ramificada (**2e**) apresentaram mesofases Col_h com largas faixas de transição e próximos a temperatura ambiente. O que é uma característica importante para que esses materiais possam ser aplicados na eletrônica orgânica mais facilmente. As fotomicrografias obtidas por MOLP foram importantes para identificação da mesofase colunar pelas típicas texturas da mesofase colunar hexagonal (figura 26).

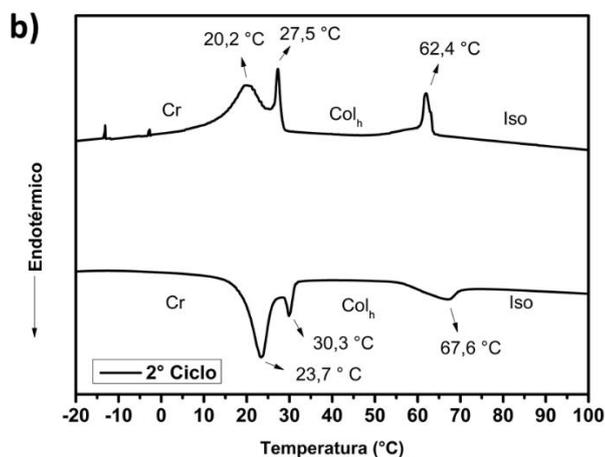
Figura 26 – Fotomicrografias obtidas por MOLP durante o resfriamento (taxa de 5°C/min). a) textura pseudo focal cônica de mesofase Col_h do composto **2a** a 55,0°C; b) textura pseudo focal cônica de mesofase Col_h do composto **2e** a 35,1°C.



Os termogramas de DSC evidenciam as temperaturas que as transições ocorrem e as energias envolvidas nas transições, ressaltando que os compostos **2a** e **2e** possuem a mesofase Col_h próximo a temperatura ambiente (figura 27).

Figura 27 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos a uma taxa de 10°C/min mostrando o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento. a) composto **2a**; b) composto **2e**.

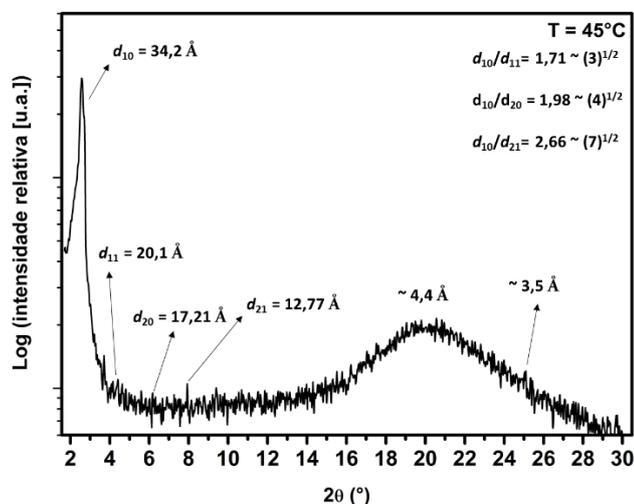




No termograma observa-se que o composto **2a** (cadeia alcóxi linear) apresentou uma temperatura de clareamento (temperatura na qual o material passa do estado líquido cristalino para o estado líquido isotrópico) mais baixa que o composto **2e** (cadeia alcóxi ramificada). Porém, o composto **2e** apresentou uma faixa de transição mais ampla, evidenciando que a cadeia alcóxi ramificada é mais eficiente na estabilização da mesofase em relação a cadeia linear, enquanto esta atua mais fortemente no abaixamento da temperatura de clareamento.

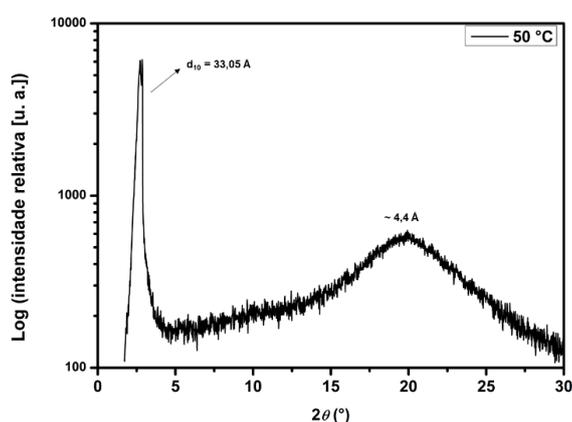
Para confirmar a mesofase Col_h apresentada pelos compostos **2a** e **2e**, também foi realizado análises de DRX na faixa de temperatura da mesofase. O difratograma do composto **2a**, ver figura 28, apresenta um arranjo característico de mesofase colunar hexagonal, onde os picos de reflexão na região de baixo ângulo são atribuídos como (10) ($d = 34,2 \text{ \AA}$), (11) ($d = 20,14$), (20) ($d = 17, 21$), (21) ($d = 12,77$) com uma razão entre os picos de $1: \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7}$, respectivamente. Este padrão de difração é característico de mesofase Col_h. Também observa-se um halo em $3,6 \text{ \AA}$ que está relacionado a distância de empilhamento (h) dos centros aromáticos, o qual é coerente com as interações π -stacking entre os mesógenos vizinhos dentro de uma mesma coluna. Isso pode indicar uma mesofase ordenada, ou seja, deve ocorrer periodicidade de longo alcance ao longo das colunas da estrutura hexagonal.

Figura 28 – Difratoograma do composto **2a** em fase Col_h (T = 45 °C)



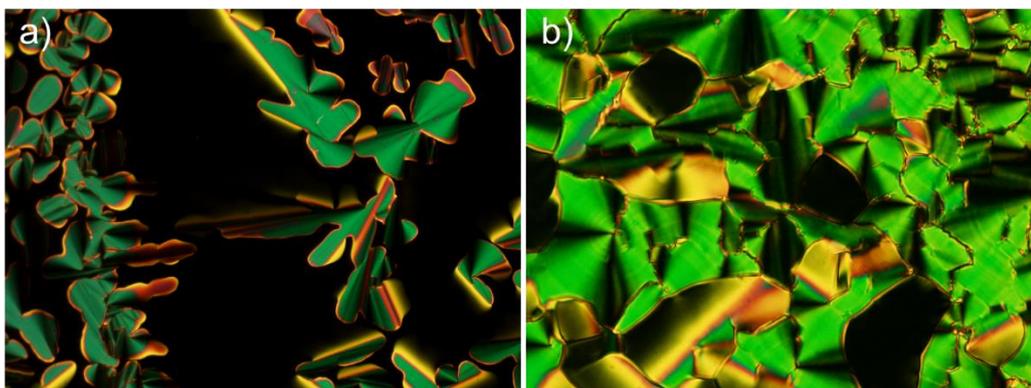
Já para o composto **2e** (figura 29) observa-se o pico de Bragg (10) ($d = 33,05$ Å) e a ausência do halo referente a distância de empilhamento (h) indicando que tem-se uma mesofase Col_h mais desorganizada com fraca interação π -stacking. Dessa forma, o número de reflexões observadas no difratograma pode variar para cada composto, por exemplo, o composto **2e** apresenta apenas uma reflexão (10) ($d = 33,05$ Å). Para mesofases colunares hexagonais é bastante comum aparecer apenas um pico de Bragg (10) bem definido e de alta intensidade na região de baixo ângulo [27]. Vale ressaltar também que os compostos **2a** e **2e** apresentaram um halo em torno de $4,5$ Å que é associado ao espaçamento periódico entre as cadeias alcóxi flexíveis.

Figura 29 – Difratoograma do composto **2e** a uma temperatura de 50 °C.



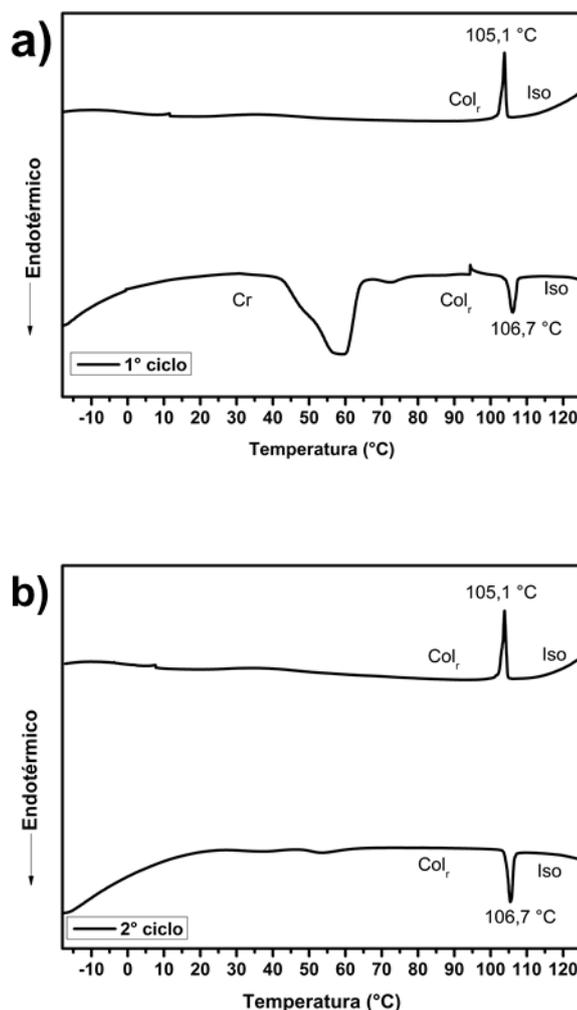
O composto **2b** também apresentou mesofase colunar, porém com arranjo retangular, que foi caracterizada com o auxílio do MOLP pelas texturas típicas desta mesofase e ratificadas pelas análises de DRX. A figura 30 ilustra fotomicrografias obtidas por MOLP do composto **2b**. Observa-se a presença de domínios característicos de mesofases colunares, com regiões homeotrópicas (indicando que as colunas se alinham perpendicularmente ao plano). Este tipo de propriedade é importante para aplicação em OLEDs, onde necessita-se de um alinhamento preferencial nas colunas para que a condução de portadores de carga pelos centros das colunas seja mais eficiente.

Figura 30 – Fotomicrografias obtidas por MOLP no resfriamento do composto **2b**. a) 104,2 °C; b) 32,4 °C.



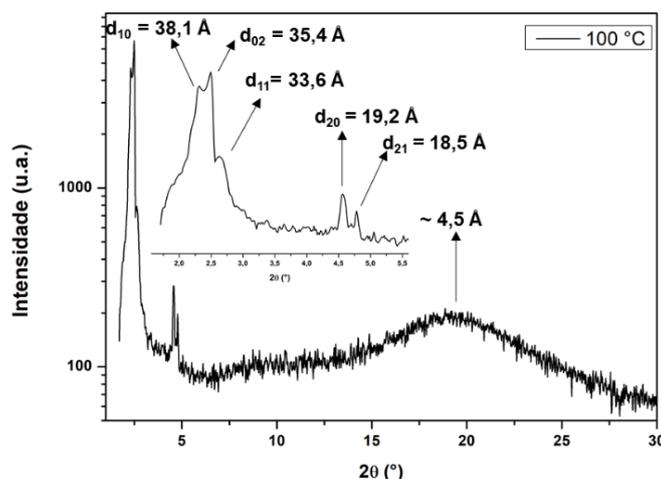
O termograma obtido por DSC do composto **2b** também evidenciou que o composto apresenta mesofase a temperatura ambiente. No primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento (figura 31a) observa-se que o material passa do estado cristalino para mesofase Col_r em torno de 60,3 °C e se mantém na mesofase até a temperatura de 106,7 °C na qual passa para o estado líquido isotrópico. No resfriamento o material entra na mesofase colunar em 105,1 °C e se mantém na mesofase com a diminuição da temperatura, sem a observação de um pico que indique algum processo de cristalização. Este processo se repete no primeiro e segundo ciclo indicando que têm-se uma mesofase estável.

Figura 31 – Termogramas obtidos por DSC no aquecimento/resfriamento do composto **2b** a uma taxa de 10°C/min no. a) 1° ciclo; b) 2° ciclo.



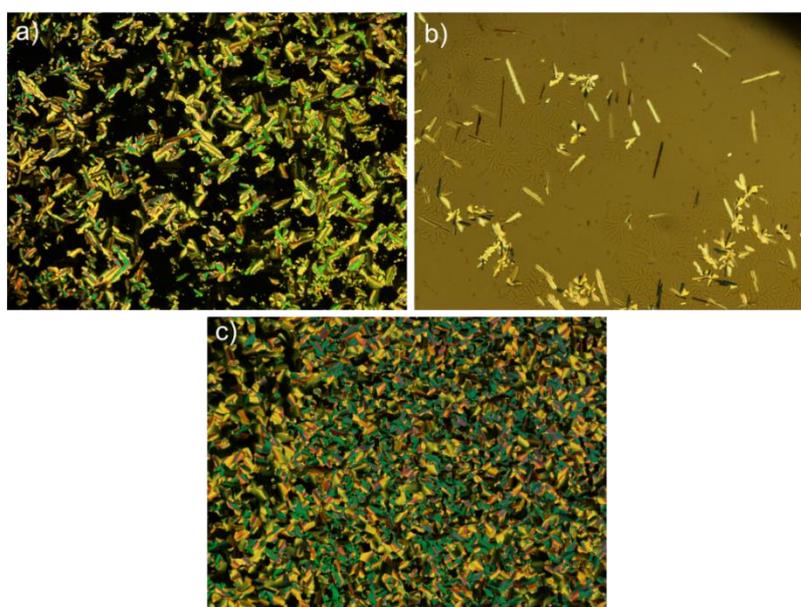
A confirmação do arranjo colunar retangular se deu pela análise de DRX. As mesofases colunares retangulares apresentam um padrão de difração que é diferente das mesofases colunares hexagonais. Esta mesofase aparece em temperaturas abaixo da mesofase Col_h, e apresentam dois picos intensos na região de baixo ângulo ver figura 32. O pico menos intenso corresponde a reflexão (10) ($d = 38,1 \text{ \AA}$), e o mais intenso (02) ($d = 35,4 \text{ \AA}$) é associado com duas reflexões (11 e 11') de igual intensidade [65]. Estas duas reflexões derivam da reflexão (10) da mesofase Col_h. Observa-se também os picos (11) ($d = 33,6 \text{ \AA}$), (20) ($d = 19,2 \text{ \AA}$), (21) ($d = 18,5 \text{ \AA}$). Este tipo de padrão de difração é característico de mesofase Col_r [65]. O halo em torno de $4,5 \text{ \AA}$ também é observado, que está relacionado ao espaçamento periódico entre as cadeias alcóxi terminais.

Figura 32 – Difratoograma do composto **2b** em 100 °C.



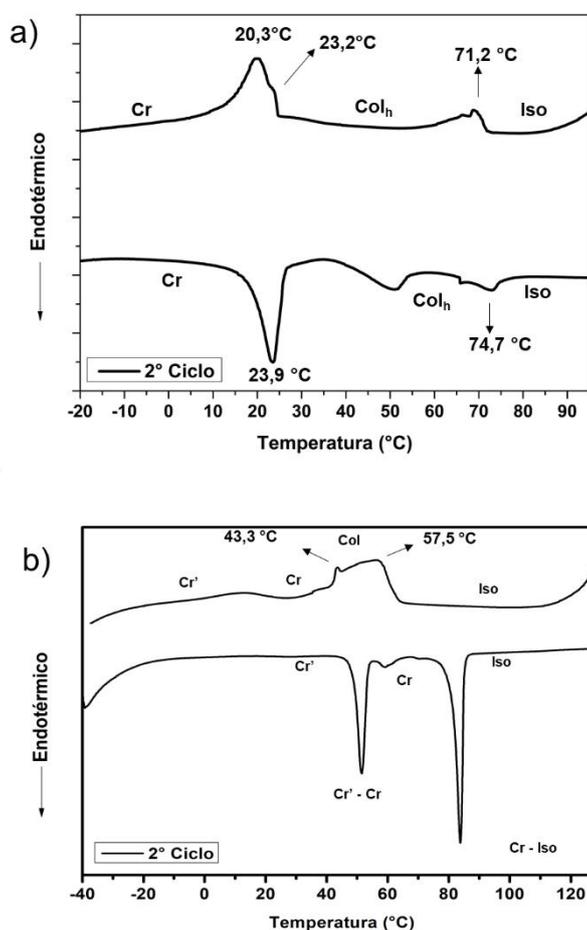
Os compostos **2c** e **2d** apresentaram mesofase Col_h e tiveram suas mesofases caracterizadas com o auxílio do MOLP (figura 33). O composto **2c** apresentou uma mesofase estável próximo a temperatura ambiente. A figura 33a destaca que o composto **2c** apresentou domínios homeotrópicos indicando que as colunas formadas estão alinhadas de maneira perpendicular ao plano. As texturas pseudo focal-cônica é um indicativo de mesofase do tipo Col_h que será elucidado pelos difratogramas de DRX.

Figura 33 – Fotomicrografias obtidos por MOLP a uma taxa de 5 °C/ min. a) Composto **2c** a 67,8 °C; b) composto **2c** a 70,0 °C com polarizadores levemente descruzados; c) Composto **2d** a uma temperatura de 50,1°C exibindo textura pseudo focal-cônica.



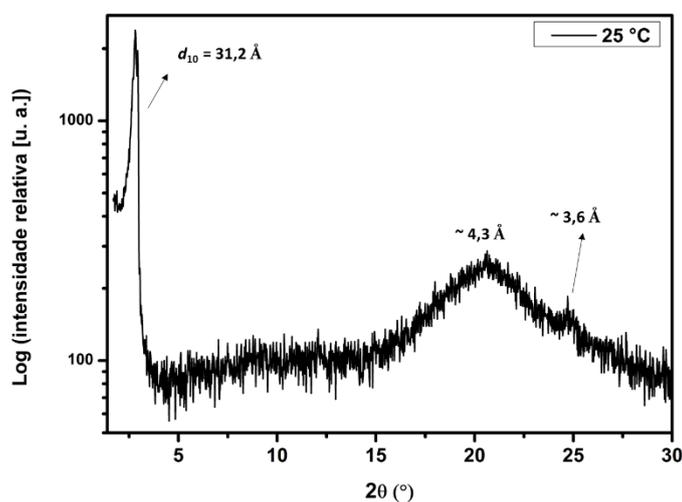
Os termogramas de DSC dos compostos **2c** e **2d** são apresentados na figura 34. Podemos observar que o composto **2c** apresenta um comportamento enantiotrópico com a mesofase a temperatura ambiente o que é interessante do ponto de vista de aplicações futuras na eletrônica orgânica. No processo de aquecimento observa-se em 51,1 °C um pequeno ombro indicando um processo de transição de fase, porém não observa-se mudança de textura no MOLP indicando que pode se tratar apenas de uma reorganização da mesofase. A energia envolvida nesse processo é muito baixa (0,87 kJ.mol⁻¹) corroborando os dados de MOLP. No resfriamento este pequeno ombro não é mais observado, mostrando a estabilidade da mesofase Col_h no processo de resfriamento. Já, o composto **2d** apresentou uma mesofase muito instável (com comportamento monotrópico), onde no processo de resfriamento a mesofase é observada como um ombro largo cristalizando na própria mesofase.

Figura 34 – Termogramas obtidos por DSC a uma taxa de 10°C/min no segundo ciclo de aquecimento/refriamento. a) composto **2c**; b) composto **2d**.



A análise de DRX do composto **2c** (figura 35), na temperatura de 25 °C, confirma o arranjo colunar hexagonal da mesofase. Onde, na região de baixo ângulo, observa-se o pico (10) ($d = 31,2 \text{ \AA}$). Bem como a distância de empilhamento (h) em $3,6 \text{ \AA}$ que está relacionado as interações π -stacking e o halo em torno de $4,6 \text{ \AA}$ associado ao espaçamento periódico das cadeias alquílicas flexíveis. A análise de DRX para o composto **2d** não foi possível ser realizada devida a instabilidade da mesofase.

Figura 35 – Difrátograma do composto **2c** a uma temperatura de 25 °C em escala logarítmica.



Os compostos **2a-e** apresentaram resultados bastante interessantes. Foi observado que os grupos terminais ligados ao sistema azobenzeno (cadeia alcóxi linear (**2a**) e ramificada (**2e**), grupos compactos como nitro (**2b**), cloro (**2c**) e metoxi (**2d**) influenciaram de maneira significativa o comportamento mesomórfico. Como também as longas cadeias alquílicas na parte quinoxalínica foram decisivas para exibição de comportamento líquido cristalino. O que fica evidente se compararmos a série anterior **1a-e** que possuía apenas o grupo metoxi na parte quinoxalínica que apresentou mesofases nemáticas instáveis.

Os compostos **2b** e **2c** com grupos compactos elétron retiradores tiveram suas mesofases mais estáveis que o composto **2d** com o grupo metóxi doador de elétron. Este fato indica que esses sistemas são altamente influenciados pela característica eletrônica da molécula, onde o empacotamento em colunas é favorecido por grupos

elétron retiradores. Os compostos **2a** e **2e** apresentaram mesofases estáveis apesar de possuir um grupo doador de elétron no sistema azobenzeno, que em relação ao grupo metoxi, também deveria desestabilizar a mesofase. Porém, não ocorreu devido a fatores anisotrópicos que se sobressaírem em relação aos eletrônicos. Onde o aumento da anisotropia molecular favoreceu a estabilização da mesofase de maneira mais intensa.

Os dados obtidos a partir dos difratogramas de DRX são apresentados na tabela 4. Os valores observados (d , obs) foram determinados através da aplicação da lei de Bragg aos ângulos difratados θ e os valores calculados (d , calc), constante de rede (a , e b) também são apresentados.

Tabela 4 – Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos que apresentam mesomorfismo.

Comp.	Mesofase, T (°C)	Índices de Miller	d , obs (Å)	d , calc (Å)	Constante de rede (Å)	L^a , calc (Å)
2a	Col _h , 45	10	34,2	34,2	$a = 39,9$ $h = 3,5$	56,6
		11	20,14	19,75		
		20	17,21	17,10		
		21	12,77	12,92		
			4,4 (halo)			
			3,5 (halo)			
2b	Col _r , 100	10	38,1	38,1	$a = 38,1$ $b = 70,8$	43,8
		02	35,4	35,4		
		11	33,6	33,55		
		20	19,2	19,05		
		21	18,5	14,40		
			4,6 (halo)	4,6 (halo)		
	3,5 (halo)	3,5 (halo)				
2c	Col _h , 25	10	31,2	31,2	$a = 36,0$ $h = 3,6$	43,0
			4,3 (halo)			
			3,6 (halo)			

2e	Colh, 50	10	33,05	33,05	$a = 38,1$	50,7
4,4 (halo)						

^a Comprimento para as estruturas propostas considerando as moléculas na conformação estendida, estimado por ChemiBio3D Ultra Software, versão 11.0.1.

A partir do pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo (10) é possível calcular a constante de rede a , a qual corresponde a distância entre os centros de duas colunas vizinhas (equação 2):

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + \sqrt{4}d_{20} + \sqrt{7}d_{21}) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde n é o número de picos de Bragg utilizados na equação. Dessa forma, o número de reflexões observadas no difratograma pode variar para cada composto, por exemplo, os compostos **2c** e **2e** apresentam apenas uma reflexão.

A partir das distâncias de empilhamento (h) é possível estimar o número de moléculas por unidade de disco (em cada célula unitária) na fase colunar, definido pelo parâmetro Z , o qual pode ser calculado pela equação 3. Esse parâmetro, desta forma, está relacionado com o número de Avogadro (N_A), o volume da célula (V_{cel}), a densidade (ρ) e a massa molar (MM). A densidade (ρ) para esses compostos orgânicos pode ser considerado como $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ [66].

$$Z = \frac{N_A \cdot V_{cel} \cdot \rho}{MM} \quad (\text{Equação 3})$$

O volume da célula unitária (Å^3) que está relacionado com a constante de rede (a) e a h , pode ser calculado pela equação 4.

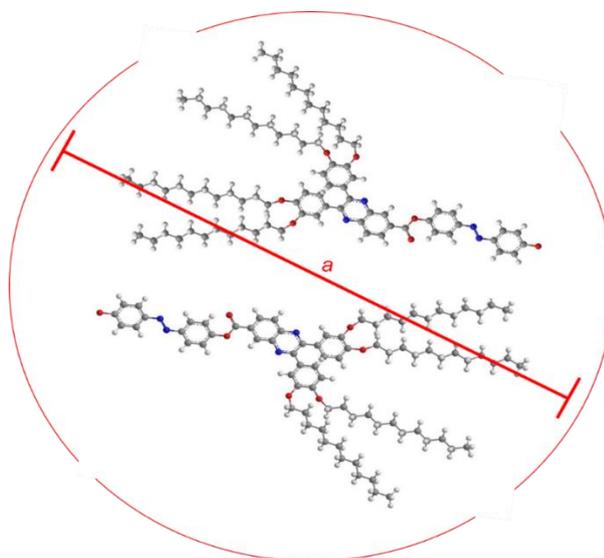
$$V_{cel} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h \cdot 10^{-24} \quad (\text{Equação 4})$$

A tabela 5 exibe os valores obtidos para o volume da célula unitária (V_{cel}), bem como os valores obtidos do número de moléculas por unidade de disco (Z) para os compostos **2a-e**.

Tabela 5 – Número de molécula por unidade de disco para os compostos da série **2a-e**.

Comp.	Constante de rede (Å)	MM (g mol ⁻¹)	V _{cel} (Å ³)	Z
2a	a = 39,5	1400,0920	4,79x10 ⁻²¹	2,06
2b	a = 38,1 b = 70,8	1288,8514	4,66x10 ⁻²¹	2,13
2c	a = 36,03	1278,2719	4,04x10 ⁻²¹	1,94
2e	a = 38,1	1371,0253	-	-

Para os compostos que não apresentam o pico referente a distância de empilhamento h (composto **2e**) torna-se difícil o cálculo do valor de **Z**. Os cálculos envolvendo este tipo de sistema não serão abordados neste trabalho devido à dificuldade de estimar o número de moléculas por unidade de disco sem a presença do pico referente ao π -stacking. Para os compostos desta série observa-se que têm-se em média duas moléculas por unidades de disco com base nos dados de DRX. A figura 36 exibe uma proposta do arranjo das moléculas na mesofase colunar hexagonal. Onde o parâmetro de cela **a**, está associado ao diâmetro do disco na mesofase colunar.

Figura 36 – Proposta de arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal. Onde **a** é o parâmetro de cela.

3.3.3 Compostos da série 3a-e

Os resultados de DSC, MOLP e TGA para os compostos 3a-e estão apresentados resumidamente na tabela 6, e serão discutidos no decorrer desta seção.

Tabela 6 – Transições térmicas dos compostos da série **3a-e**.

Compostos	Transições de Fase ^a			T _{Dec}
	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)		T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)	
	Aquecimento		Resfriamento	
3a	Cr 53,1 (10,76) Sm 113,9 (63,2) Iso		Iso 48,8 (9,87) Sm 33,6 Cr	263
3b	Cr 137,15 (38,42) Iso		Iso 56,7 Tg ^c	331
3c	Cr 118,7 (9,46) Cr' (41,47)143,6 Iso		Iso 52,6 Tg ^c	275
3d	Cr 139,1 (53,27) Iso		Iso 57Tg ^c	349
3e	Cr 52,9 (2,01) Cr' 86,1 (40,1) Isso		Iso 51 Tg ^c	274

^a Transições de fase obtidas por DSC (10°C / min, segundo *scan rate*). ^b Transições obtidas por MOLP (10°C / min). **Cr** = Cristal; **N** = Nemática; **SmC** = mesofase esmética C; **Iso** = Isotrópico; **Tg** = estado vítreo. ^c Não observa-se cristalização do material mesmo resfriando a -40°C. T_{Dec}: temperatura de decomposição.

Os compostos apresentaram boa estabilidade térmica com temperaturas de decomposição de 263 a 349°C, onde foi observado diferenças na estabilidade a partir da mudança do substituinte no sistema azobenzeno. Os compostos com grupos compactos nitro (**3b**) e metoxi (**3d**) apresentaram as maiores temperaturas de decomposição e os compostos com as cadeias alcóxi linear (**3a**) e ramificada (**3e**) as menores.

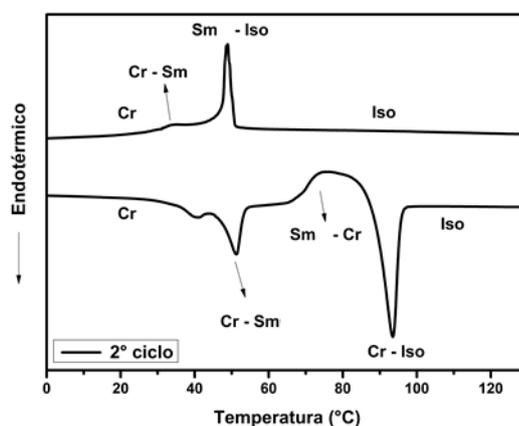
Os compostos da série **3a-e** não apresentaram comportamento líquido cristalino, com exceção de **3a**, que apresentou mesofase esmética (**Sm**) com comportamento enantiotrópico. A caracterização da mesofase esmética não foi possível por DRX, devido à instabilidade e pequena faixa de transição. A figura 37 exhibe fotomicrografia obtida por MOLP para este material.

Figura 37 – Fotomicrografia obtida por MOLP (10x) no resfriamento em 42,1°C do composto **3a** exibindo textura de mesofase esmética não identificada.



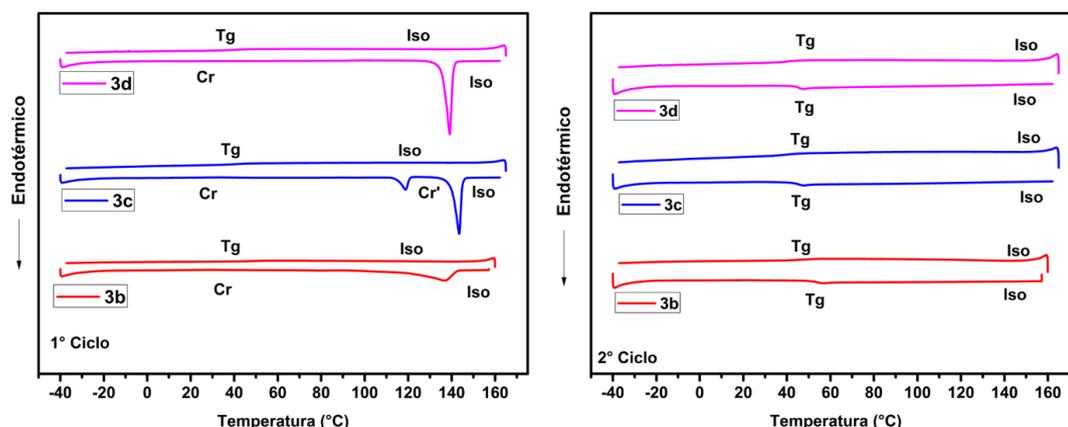
O termograma obtido por DSC no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento evidencia o comportamento enantiotrópico do composto **3a** (figura 38). Podemos observar no aquecimento um pico endotérmico referente a transição **Cr-Sm** seguido de um ombro largo indicando um processo exotérmico de cristalização no aquecimento (**Sm-Cr**). Este fenômeno evidencia que no primeiro resfriamento a cristalização do material não foi total, necessitando absorver energia para induzir a cristalização do material. No resfriamento a partir do estado líquido isotrópico observa-se novamente a mesofase **Sm** que em seguida cristaliza exibindo um pequeno ombro, destacando novamente que a cristalização é lenta e parcial.

Figura 38 – Termograma obtido por DSC do composto **3a** no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10°C/min.



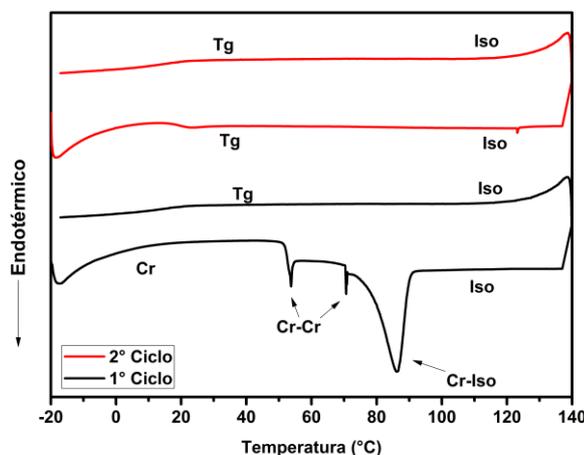
Para os compostos **3b-d** (figura 39), não foi observado a cristalização do material (observado por MOLP e DSC). No termograma de DSC do primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento observa-se apenas o pico referente a transição **Cr-Iso** no primeiro aquecimento e no processo de resfriamento não foi observado nenhum pico referente a um processo de cristalização, indicando que o material permanece em um estado vítreo ou estado super-resfriado. No segundo ciclo de aquecimento/resfriamento também observa-se um comportamento semelhante ao primeiro. Onde não foi observado nenhuma transição no aquecimento (já que o material não cristalizou no primeiro ciclo) nem no resfriamento. Os dados de MOLP também corroboram os resultados de DSC não apresentando uma textura que caracterize uma cristalização dos materiais.

Figura 39 – Termogramas obtidos por DSC dos compostos **3b-d** a uma taxa 10°C/min. 1° ciclo de aquecimento/resfriamento à esquerda e 2° ciclo à direita. **Tg**: estado vítreo; **Cr**: Cristal; **Iso**: líquido isotrópico.



O composto **3e** apresentou um comportamento similar aos compostos **3b-d**. No termograma obtido por DSC (figura 40) observa-se que no processo de aquecimento do primeiro ciclo tem-se transições do tipo cristal-cristal, seguido da transição para o estado líquido isotrópico. No processo de resfriamento não foi observado pico referente a cristalização do material indicando que este apresenta um estado vítreo. No segundo ciclo também observa-se comportamento similar onde o DSC do composto não apresenta picos no aquecimento e resfriamento. No MOLP também apresenta comportamento semelhante, sem a presença da cristalização do material.

Figura 40 – Termograma obtido por DSC do composto **3e** exibindo primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10°C/min.



Para os compostos desta série, apesar de não apresentarem comportamento líquido cristalino (com exceção de **3a**), mostrou características interessantes. O fato de o composto não cristalizar, indica uma boa estabilidade térmica do material e tratamentos térmicos podem ser utilizados para induzir alinhamentos preferenciais das moléculas para aplicações em dispositivos eletro-óticos.

3.3.4 Compostos da série 4a-e

Os resultados de DSC, MOLP e TGA são apresentados resumidamente na tabela 7 e serão discutidos no decorrer desta seção.

Tabela 7 – Transições térmicas dos compostos da série **4a-e**.

Compostos	Transições de Fase ^a		
	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)	T / °C (ΔH , kJ.mol ⁻¹)	T _{Dec}
	Aquecimento	Resfriamento	
4a	Cr 53,9 (46,73) Iso	Iso 52,2 (2,66) Col_h 35,0 (35,13) Cr	352
4b	Cr 28,7 (13,77) Col_h 73,9 (12,27) Iso	Iso 57,4 ^b Col_h 28,5 (12,08) Cr	328
4c	Col_h 52,1 (4,8) Iso	Iso 50,2 (4,46) Col_h	358

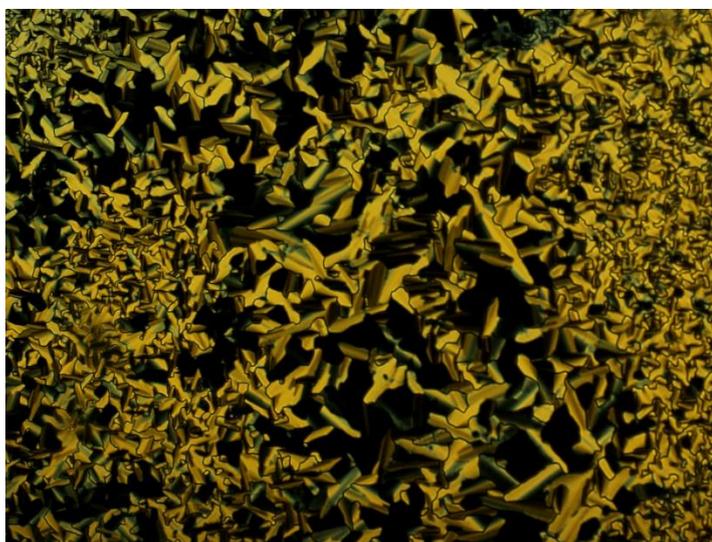
4d	Cr 71,5 (26,41) Cr' 77,2 (59,05) Iso	Iso 22,3 (2,4) Mx	363
4e	Cr 33,9 (7,39) Col_h 39,4 (3,76) Iso	Iso 35,44 (2,25) Col_h 24,3 (5,12) Cr	345

^aTransições de fase obtidas por DSC (10°C / min, segundo *scan rate*). ^bTransições obtidas por MOLP (10°C / min). **Cr** = Cristal; **N** = Nemática; **Col_h** = mesofase colunar hexagonal; **Col_r** = mesofase colunar retangular; **Iso** = Isotrópico; T_{Dec}: temperatura de decomposição.

Todos os compostos da série **4a-e** apresentaram comportamento líquido cristalino. As mesofases colunares foram identificadas com base nas texturas de MOLP e ratificadas pelas análises de DRX.

O composto **4a** apresentou mesofase colunar hexagonal, que foi identificada primeiramente pelas análises no MOLP. A textura pseudo focal cônica evidenciou o comportamento colunar deste composto como mostra a figura 41.

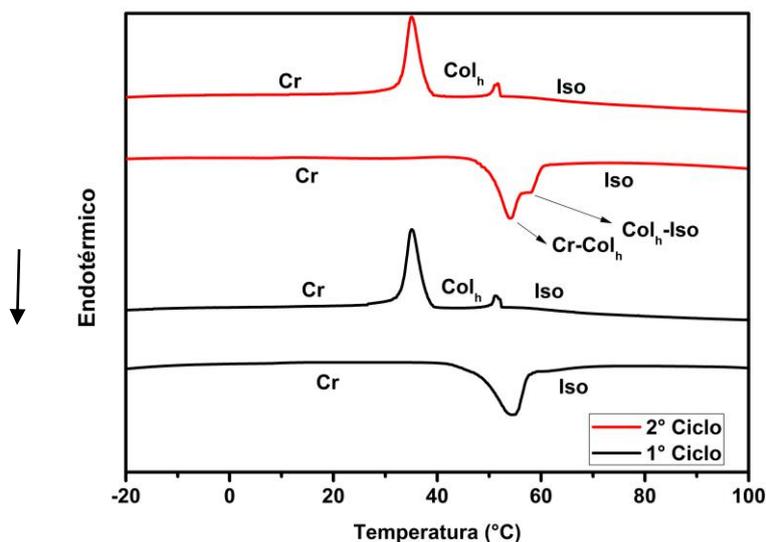
Figura 41 – Fotomicrografia obtida por MOLP no resfriamento a uma taxa de 5 °C/min do composto **4a** exibindo textura pseudo focal-cônica de mesofase Col_h a uma temperatura de 50,2 °C.



Os termogramas obtidos por DSC do composto **4a** (figura 42) evidenciam o comportamento monotrópico no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento. No primeiro aquecimento têm-se apenas um pico largo referente a fusão do material em 53,9 °C envolvendo uma entalpia de transição relativamente alta da ordem de 46,7 kJ.mol⁻¹. E no processo de resfriamento a entrada na mesofase Col_h a partir do estado

líquido isotrópico envolvendo uma baixa entalpia de transição ($2,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) seguido da cristalização do material em $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma entalpia de $35,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Porém, no segundo ciclo observa-se um pequeno ombro no aquecimento que pode indicar a entrada do composto na mesofase Col_h o que tornaria o comportamento enantiotrópico. Nas análises de MOLP não foi observado a mesofase no aquecimento indicando um processo muito instável que logo passa para o estado líquido isotrópico. É interessante também destacar a baixa temperatura de fusão deste material, mostrando que a inserção do espaçador de 6 carbonos nesses sistemas reduz significativamente a temperatura de fusão do material comparado a série **2a-e**.

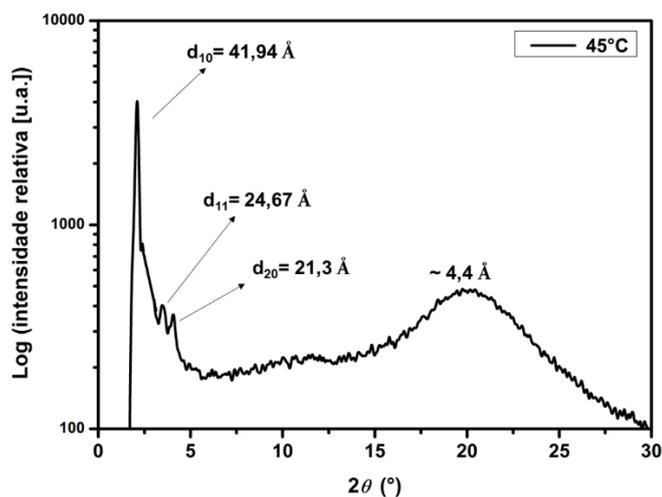
Figura 42 – Termograma obtido por DSC exibindo primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento do composto **4a** a uma taxa de 10°C/min .



O difratograma do composto **4a** na faixa de temperatura da mesofase (ver figura 43) apresentou um arranjo característico de mesofase Col_h , onde os picos de reflexão na região de baixo ângulo são atribuídos como (10) ($d = 41,94 \text{ \AA}$), (11) ($d = 24,67 \text{ \AA}$), (20) ($d = 21,32$) com uma razão $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$, respectivamente. O difratograma apresentou um halo na região de alto ângulo referente ao espaçamento periódico entre as cadeias alcóxi flexíveis em $4,4 \text{ \AA}$. A ausência do halo referente ao π -stacking que ocorre geralmente em torno de $3,5 \text{ \AA}$ indica que têm-se uma mesofase desorganizada onde a sobreposição entre os centros aromáticos é dificultada devido a não planaridade da parte quinoxalínica e a maior flexibilidade do sistema com a

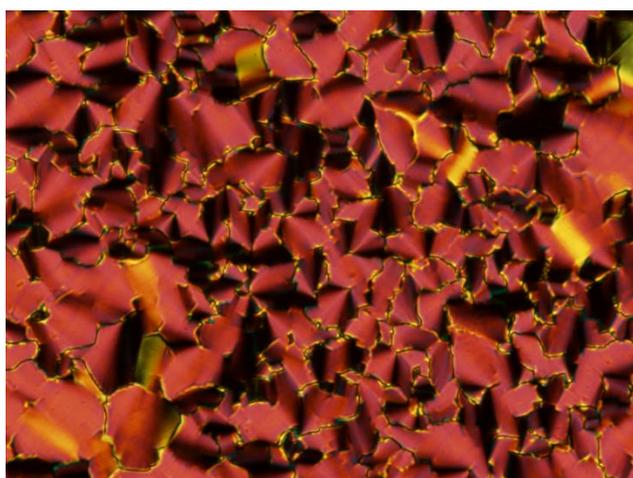
introdução do grupo espaçador de 6 carbonos em relação a molécula da série **2a** que foi discutida anteriormente.

Figura 43 – Difratoograma do composto **4a** a 45°C.



O composto **4b** também apresentou mesofase Col_h , com comportamento enantiotrópico. A textura obtida por MOLP foi decisiva para inferir a mesofase Col_h para este composto (figura 44).

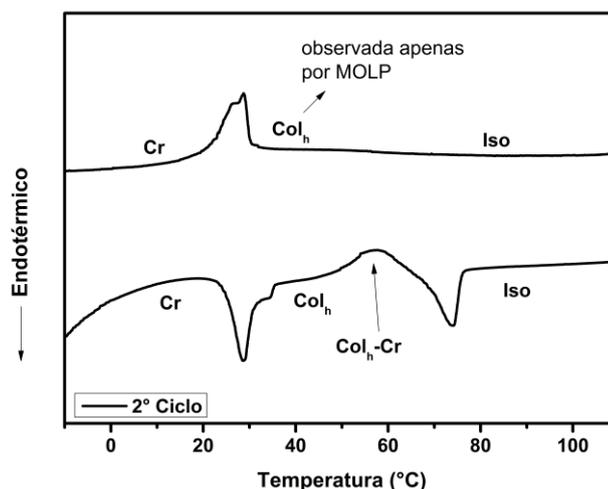
Figura 44 – Fotomicrografia obtida por MOLP do composto **4b** exibindo textura pseudo focal cônica a uma temperatura de 38,9 °C.



O termograma obtido por DSC do segundo ciclo de aquecimento/resfriamento do composto **4b** (figura 45) mostra que no aquecimento temos a transição **Cr- Col_h** envolvendo uma entalpia de $13,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ seguido de um processo de cristalização no

aquecimento, indicando que o material cristalizou apenas parcialmente no primeiro ciclo. No processo de resfriamento a partir do estado líquido isotrópico não observa-se um pico associado a transição **Iso-Col_h**. A mesofase foi observada apenas por MOLP em 57,2 °C indicando que a transição envolve uma energia muito baixa e não foi observada no DSC. A instabilidade da mesofase dificultou as medidas de DRX, a qual não foi possível de ser realizada. Porém, com as análises de MOLP e DSC, e também com os resultados obtidos para os outros compostos desta série pode-se inferir o arranjo colunar hexagonal para este composto.

Figura 45 - Termograma obtido por DSC do composto **4b** exibindo o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.



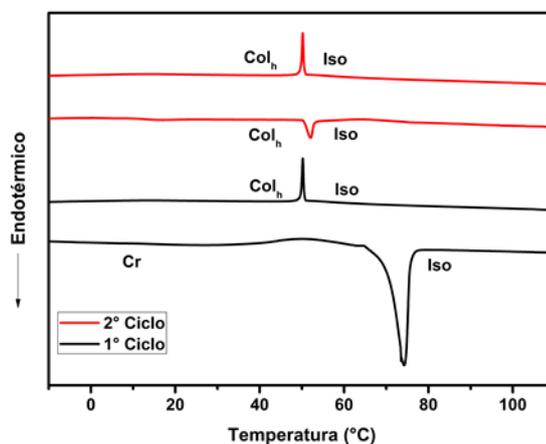
Para o composto **4c** observa-se também a mesofase Col_h que foi caracterizada por MOLP pela típica textura do tipo pseudo focal-cônica característica deste tipo de mesofase. A figura 46 apresenta a textura obtida por MOLP exibida pelo material no resfriamento lento a partir do estado líquido isotrópico. Este composto apresentou um comportamento enantiotrópico, mantendo a mesofase Col_h a temperatura ambiente.

Figura 46 – Fotomicrografia obtida por MOLD no resfriamento a uma taxa de 5 °C/min do composto **4c** exibindo textura pseudo focal cônica de mesofase Col_h a uma temperatura de 42,3 °C.



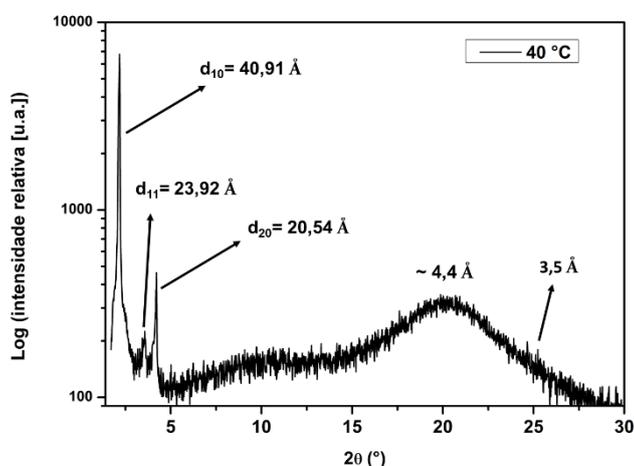
O termograma obtido por DSC do composto **4c** (figura 47) corrobora o comportamento enantiotrópico do material que exhibe a mesofase Col_h a temperatura ambiente. No primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento observa-se que após o material atingir o estado líquido isotrópico e ser submetido ao processo de resfriamento ele apresenta a mesofase Col_h e não foi observado outro pico que indique um processo de cristalização. No segundo ciclo a mesofase é mantida até o estado líquido isotrópico e tem-se uma diminuição da temperatura de clareamento do material. No resfriamento, novamente o material mantém a mesofase a temperatura ambiente. A entalpia envolvida na transição **Iso- Col_h** (4,5 kJ.mol⁻¹) é relativamente baixa e próxima da temperatura da transição de **Col_h -Iso** (4,8 kJ.mol⁻¹) indicando uma boa estabilidade da mesofase.

Figura 47 – Termograma obtido por DSC a uma taxa de 10 °C/min do composto **4c** mostrando primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento.



No difratograma do composto **4c** (figura 48) também observa-se o padrão de difração característico da mesofase **Col_h**. Os picos na região de baixo ângulo são atribuídos como (10) ($d = 40,91 \text{ \AA}$), 11 ($d = 23,92 \text{ \AA}$), 20 ($d = 20,54 \text{ \AA}$). Este padrão de difração com razão entre os picos de $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ caracteriza a mesofase **Col_h**. Foi observado em $4,4 \text{ \AA}$ o halo referente a distância do espaçamento periódico entre as cadeias alcóxi flexíveis e em $3,5 \text{ \AA}$ um halo referente a distância de empilhamento entre os discos na coluna que está associado as interações π -stacking

Figura 48 – Difratograma do composto **4c** em fase **Col_h** ($T = 40^\circ\text{C}$).



O composto **4d** não apresentou mesofase pelas observações iniciais por MOLP. Inicialmente não foi observado nenhuma textura no MOLP ao resfriar a

amostra a partir do estado líquido isotrópico. Indicando que amostra não apresenta mesofase como também não ocorre um processo de cristalização. No processo de resfriamento uma textura que não foi possível atribuir a uma mesofase foi observada após deixar a amostra em repouso por 24h à temperatura ambiente. Indicando que pode existir uma mesofase metaestável a baixa temperatura que não foi possível identificar (**Mx**). A figura 49 exibe a textura apresentada a temperatura ambiente após a amostra ser deixada em repouso.

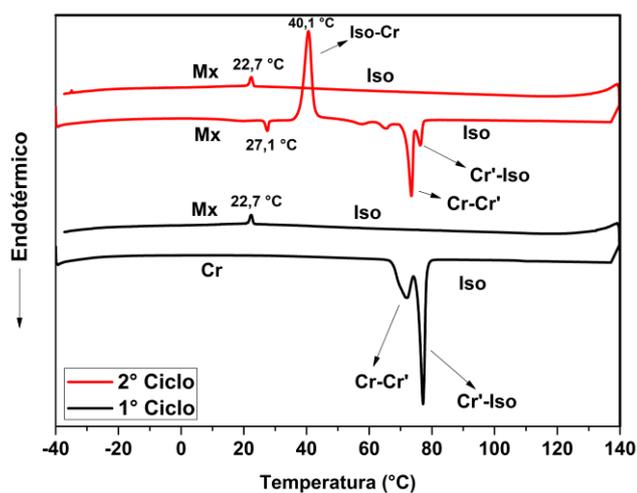
Figura 49 – Fotomicrografia obtida por MOLP do composto **4d**. a temperatura ambiente.



Os termogramas obtidos por DSC do composto **4d** corroboram os dados observados no MOLP (figura 50). No primeiro ciclo, a amostra que se encontra no estado sólido, é submetida ao aquecimento, e observa-se apenas transições do tipo **Cr-Cr'** seguido da passagem para o estado líquido isotrópico envolvendo uma alta entalpia de transição ($59,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$). No resfriamento a partir do estado líquido isotrópico observa-se apenas um pico referente a uma transição de fase envolvendo uma baixa entalpia de transição ($2,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) em $22,7 \text{ }^\circ\text{C}$. A transição ocorre a baixa temperatura o que torna difícil as análises no MOLP e DRX. No entanto, o baixo valor da entalpia de transição pode indicar uma transição para uma mesofase desorganizada (**Mx**). No segundo ciclo novamente observa-se um pequeno pico referente a transição da mesofase **Mx-Iso** envolvendo uma baixa energia de transição. Seguindo o aquecimento têm-se um processo de cristalização em $40,1 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a amostra não cristalizou mesmo sendo resfriada a baixas temperaturas. Esses dados estão de acordo com as análises no MOLP que foi observado um processo de cristalização ao aquecer a amostra. O aquecimento é seguido de transições do tipo **Cr-Cr'** como no primeiro ciclo. E no resfriamento a partir do estado líquido isotrópico

observa-se novamente a entrada na mesofase não identificada **Mx** a baixa temperatura.

Figura 50 –Termograma obtido por DSC mostrado o primeiro e segundo ciclo a uma taxa de 10 °C/min do composto **4d**.



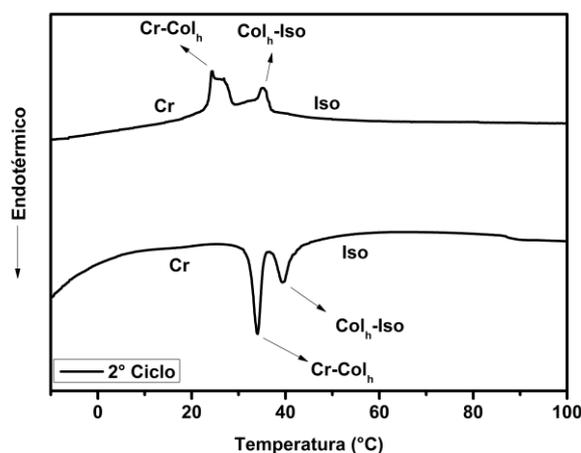
O composto **4e** apresentou mesofase **Col_h** com comportamento enantiotrópico. A textura obtida por MOLP foi importante para inferir a mesofase **Col_h** para este composto (figura 51). A textura pseudo focal-cônica apresentada é característica de mesofase do tipo colunar. O material apresentou a mesofase até próximo da temperatura ambiente com boa estabilidade da mesofase.

Figura 51 – Fotomicrografia obtida por MOLP no segundo resfriamento a uma taxa de 2 °C/min do composto **4e** exibindo textura pseudo focal-cônica de mesofase **Col_h**.



O termograma obtido por DSC do composto **4e** evidenciou o comportamento enantiotrópico do material (figura 52). O composto apresentou uma baixa temperatura de clareamento menor que o composto **4a**, destacando que a cadeia alcóxi ramificada é mais eficiente para baixar a temperatura de fusão dos materiais. No aquecimento observa-se a transição **Cr-Col_h** envolvendo uma entalpia de 7,4 kJ.mol⁻¹ seguido da transição para o estado líquido isotrópico **Col_h-Iso** (3,7 kJ.mol⁻¹). No resfriamento observa-se novamente a entrada na mesofase **Col_h** mantendo a mesofase até próximo da temperatura ambiente. Devido a pequena faixa de temperatura de transição da mesofase, dificultou as análises por DRX e tendo como base a característica estrutural desta série e as texturas características do MOLP, pode-se inferir o arranjo colunar hexagonal para este composto.

Figura 52 – Termograma obtido por DSC no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento do composto **4e** a uma taxa de 10 °C/min.



A série **4a-e** exibiu mesofase **Col_h** com boa faixa de temperatura, com exceção de **4d**. Ficou evidente que entre os compostos com cadeia alcóxi linear (**4a**) e cadeia alcóxi ramificada (**4e**) ocorreu uma diminuição da temperatura de clareamento para o composto **4e** e também uma maior estabilidade para a mesofase. Já que para **4a** no aquecimento observa-se apenas um ombro representando a mesofase pelo DSC.

Os compostos com os grupos compactos nitro (**4b**), cloro (**4c**) e metoxi (**4d**) observou-se diferenças significativas no comportamento mesomórfico. O composto **4c** exibiu uma larga faixa de transição de fase, apresentando comportamento líquido cristalino a temperatura ambiente, o que é bastante interessante para aplicações na

eletrônica orgânica. Já os compostos **4b** e **4d** que possui grupos compactos, porém mais volumosos que o Cl apresentaram mesofases instáveis indicando que o arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal é favorecido por grupos menos volumosos para esse sistema.

Os valores observados (*d*, obs) para os compostos desta série **4a-e** foram determinados através da aplicação da lei de Bragg aos ângulos difratados θ e estão resumidos na Tabela 8, onde os valores calculados (*d*, calc) e constante de rede (*a*) também são apresentados. As análises de DRX foram possíveis de serem realizadas apenas nos compostos com as mesofases com faixas de temperaturas mais estáveis, no caso para os compostos **4a** e **4c**. Os compostos **4b** e **4d** apresentaram mesofases instáveis que dificultaram suas análises no DRX. E para o composto **4e** que apresentou uma mesofase com uma curta faixa de transição também dificultou a obtenção de um difratograma na faixa de temperatura da mesofase.

Tabela 8 – Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos que apresentam mesomorfismo da série **4a-e**.

Comp.	Mesofas e, T (°C)	Índices de Miller	<i>d</i> , obs (Å)	<i>d</i> , calc (Å)	Constante de rede (Å)	L ^a , calc (Å)
4a	Col _h , 45	10	41,94	41,94	<i>a</i> = 48,4	61,7
		11	24,67	24,21		
		20	21,32	20,97		
			4,4 (halo)			
4c	Col _h , 40	10	40,91	40,91	<i>a</i> = 47,5	50,3
		11	23,92	23,62		
		20	20,54	20,46		
			4,4 (halo)			
			3,5 (halo)			

^a Comprimento para as estruturas propostas considerando as moléculas na conformação estendida, estimado por ChemiBio3D Ultra Software, versão 11.0.1.

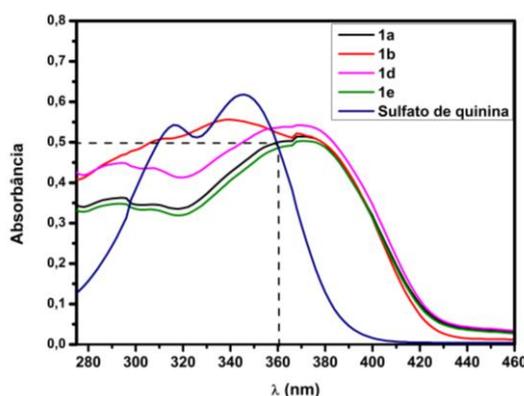
Como no difratograma do composto **4a** não foi observado o pico referente a distância de empilhamento *h*, relacionado ao π -stacking, torna difícil a estimativa da quantidade de moléculas por unidade de disco (*Z*). Estes fatores indicam que têm-se uma mesofase bastante desorganizada com uma interação muito baixa entre os

centros aromáticos da molécula em um mesma coluna. Porém, foi observado um pequeno halo em torno de 3,5 Å para o composto **4c**, relacionado a distância de empilhamento h , e com isso foi estimado com base na equação 4, cerca de 3 moléculas por unidade de disco para o composto **4c**. No caso, uma molécula a mais em relação a série **2a-e**. Devido à complexidade do arranjo molecular causado pela adição de uma cadeia alquílica (de 6 carbonos) como grupo espaçador dificulta a proposta de um arranjo molecular para alocar 3 moléculas em uma unidade de disco. Outra observação importante é relacionado ao parâmetro de cela a que está associado ao diâmetro do disco na mesofase colunar, que para esta série **4a-e** (~ 47 – 48 Å) é maior que a série **2a-e** (~ 36 Å). Esta observação está de acordo com o maior comprimento das moléculas, que aumenta o volume molecular na célula unitária refletindo em um disco maior.

3.4 Propriedades Óticas

Os compostos finais sintetizados tiveram seus rendimentos quânticos relativos calculados pela metodologia descrita na literatura [67]. Para os compostos **1a-e** foram realizadas análises de espectroscopia na região do UV-Vis e fluorescência, ambas em solução de clorofórmio. Para o cálculo de rendimento quântico relativo, os compostos foram solubilizados em clorofórmio (grau espectroscópico) e tiveram sua absorvância ajustada em 0,5 no comprimento de onda 361 nm, conforme espectro mostrado na figura 53. Depois, a solução de cada composto foi diluída dez vezes até absorvância de 0,05 e os espectros de emissão são então registrados.

Figura 53 - Espectros de absorção para os compostos **1a-e** e o padrão sulfato de quinina, absorvância ajustada para 0,5.



Este procedimento foi repetido para todos os compostos finais e tiveram seus rendimentos quânticos calculados utilizando a equação 5 [68] :

$$\Phi_{F(amostra)} = \Phi_{F(padrão)} \cdot \frac{Área_{(amostra)}}{Área_{(padrão)}} \cdot \frac{Abs_{(padrão)}}{Abs_{(amostra)}} \cdot \left(\frac{n_{(padrão)}}{n_{(amostra)}} \right)^2$$

(Equação 5)

Onde $\Phi_{F(padrão)}$ é o rendimento quântico de fluorescência do padrão usado sulfato quinina; $Área_{(amostra)}$ e $Área_{(padrão)}$ correspondem aos valores de integração da área do espectro de emissão da fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente; $Abs_{(amostra)}$ e $Abs_{(padrão)}$ correspondem aos valores de absorvância da amostra e padrão, respectivamente; e $n_{(amostra)}$ e $n_{(padrão)}$ são os índices de refração das soluções da amostra e padrão, respectivamente.

3.4.1 compostos da série 1a-e

Os dados obtidos por nas medidas de UV-Vis e fluorescência para os compostos **1a-e** são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série **1a-e** determinados em solução de $CHCl_3$ (1×10^{-5} M).

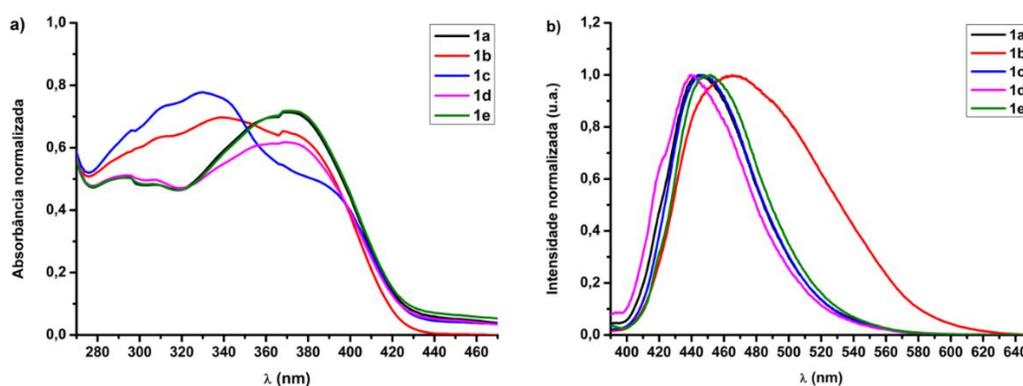
Composto	$\lambda_{abs.máx}/nm$ (ϵ) ^a	$\lambda_{emi.máx}/nm$	Stokes/nm	Φ_F ^b
1a	370 ($4,68 \times 10^4$)	446	76	0,032
1b	340 ($3,20 \times 10^4$)	440	100	0,013
1c	329 ($3,78 \times 10^4$)	445	116	0,024
1d	374 ($3,55 \times 10^4$)	438	64	0,028
1e	370 ($4,25 \times 10^4$)	447	76	0,030

^a Unidade = $Lmol^{-1}.cm^{-1}$. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,546$ em 1M H_2SO_4).

Os espectros de absorção e emissão são apresentados na figura 54. O máximo de absorção de comprimento de onda observado para estes compostos ficou entre 329 e 374 nm. A absorvância molar destes compostos ficaram na faixa de 3,2 a 4,6

$\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, que é atribuída as transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$. Esses compostos se mostraram pobres fluoróforos, apresentando baixa luminescência na região do azul, com uma faixa de comprimento de onda de emissão máxima de 438 a 447 nm. Estes apresentaram rendimentos quânticos muito baixos (menor que 3%).

Figura 54 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série **1a-e**.



Os baixos valores de rendimentos quânticos de fluorescência para estes compostos podem ser entendidos se for levado em conta que sistemas do tipo azobenzeno são conhecidos na literatura como supressores da luminescência. Ao receber energia e conseqüentemente sair do estado fundamental para um estado excitado, a molécula pode perder energia por vários processos para voltar ao estado fundamental. Um desses processos é a emissão de fluorescência, mas para estes sistemas, a energia se perde preferencialmente por uma conversão interna, no caso, o processo de foto-isomerização do sistema azobenzeno [69].

Em relação aos comprimentos de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{abs.máx}}$) para estes compostos foi observado uma relação direta com os substituintes ligados ao sistema azobenzeno. Os compostos com grupos doadores de elétrons **1a** (cadeia alcóxi linear), **1d** (metóxi) e **1e** (cadeia alcóxi ramificada) apresentaram os maiores valores (deslocamento batocrômico) enquanto os compostos **1b** (nitro) e **1c** (cloro) os menores (deslocamento hipsocrômico). É possível notar este aspecto relacionado também ao coeficiente de absorvidade molar ($\epsilon_{\text{máx}}$), onde os compostos com grupos doadores de elétrons apresentaram os maiores valores de $\epsilon_{\text{máx}}$. [36]

3.4.2 Compostos da série 2a-e.

Os dados obtidos nas medidas de UV-Vis e fluorescência para os compostos **2a-e** são apresentados na tabela 10.

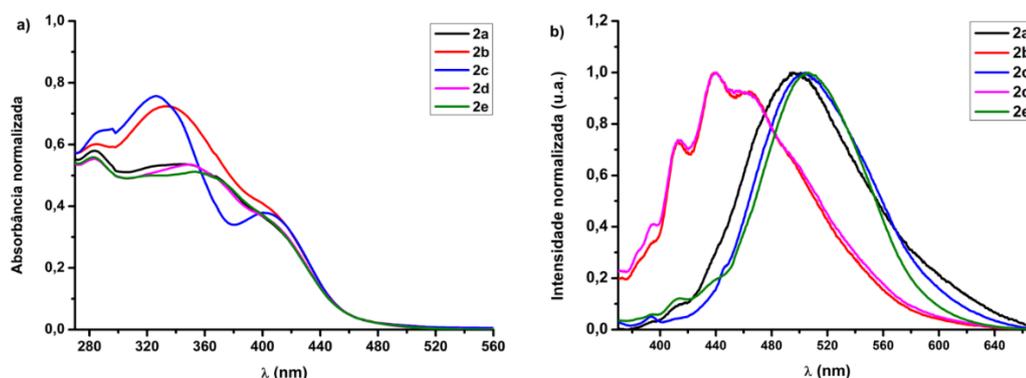
Tabela 10 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série **2a-e** determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).

Composto	$\lambda_{\text{abs.máx/nm}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{emi.máx/nm}}$	Stokes/nm	Φ_F^b
2a	352 ($3,12 \times 10^4$)	502	150	0,0097
2b	334 ($3,85 \times 10^4$)	443	109	0,012
2c	326 ($3,74 \times 10^4$)	503	177	0,031
2d	350 ($3,24 \times 10^4$)	441	91	0,018
2e	352 ($3,11 \times 10^4$)	505	153	0,0109

^a Unidade = $\text{Lmol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,546$ em 1M H_2SO_4).

Os espectros de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência estão dispostos na figura 55. Estes compostos apresentaram uma banda intensa com máximos de absorção ($\lambda_{\text{abs.máx}}$) entre 326 e 352 nm ($\epsilon_{\text{máx}} \sim 3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) atribuídas as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ em toda porção aromática das moléculas. Os compostos apresentaram fraca fluorescência na região do azul com comprimentos de onda máximos de emissão ($\lambda_{\text{emi.máx}}$) entre 441 e 505 nm com rendimentos quânticos relativos abaixo de 3%. Os baixos valores de fluorescência são relativos a presença do sistema azobenzeno que atua suprimindo a luminescência característica da porção quinoxalínica por processos de auto-absorção.

Figura 55 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série **2a-e**.



A influência dos substituintes ligados ao sistema azobenzeno é notável na diferença entre os $\lambda_{\text{abs.máx}}$ desses compostos. Os compostos **2a** (alcóxi linear), **2d** (metoxi) e **2e** (cadeia alcóxi ramificada) possuindo grupos doadores de elétrons apresentaram um deslocamento batocrômico enquanto os compostos **2b** (nitro) e **2c** (cloro) exibiram um deslocamento hipsocrômico. Os compostos **2b** e **2d** apresentaram comprimentos de onda máximos de emissão com deslocamento hipsocrômico em relação aos demais compostos desta série.

3.4.3 Compostos de série 3a-e.

Os dados obtidos nas medidas de UV-Vis e fluorescência para os compostos **3a-e** são apresentados na tabela 11.

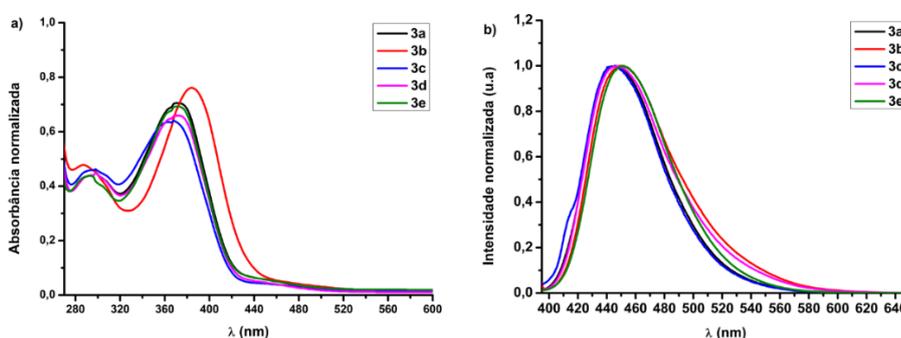
Tabela 11 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série **3a-e** determinados em solução de CHCl_3 (2×10^{-5} M).

Composto	$\lambda_{\text{abs.máx/nm}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{emi.máx/nm}}$	Stokes/nm	Φ_F^b
3a	370 ($3,90 \times 10^4$)	444	74	0,098
3b	381 ($5,53 \times 10^4$)	445	64	0,069
3c	366 ($3,70 \times 10^4$)	448	82	0,075
3d	368 ($4,60 \times 10^4$)	446	78	0,081
3e	370 ($3,97 \times 10^4$)	447	77	0,092

^a Unidade = $\text{Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,546$ em $1\text{M H}_2\text{SO}_4$).

Os espectros de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência dos compostos **3a-e** são apresentados na figura 56. Estes compostos apresentaram uma banda intensa com máximos de absorção ($\lambda_{\text{abs.máx}}$) de 366 a 381 nm ($\epsilon_{\text{máx}} \sim 3$ a 5×10^4 L.mol⁻¹.cm⁻¹) a qual são atribuídas as transições eletrônicas π - π^* . Os compostos também apresentaram baixa emissão de fluorescência na região do azul com comprimentos de onda máximos de emissão ($\lambda_{\text{emi.máx}}$) de 444 a 448 nm. Os valores de rendimento quântico relativo (6,9 a 9,8%), apesar de serem baixos, foram maiores que os da série **1a-e** e **2a-e**. Este fato pode indicar que o grupo espaçador de 6 carbonos favorece o processo de luminescência devido a maior distância intramolecular entre o sistema azobenzeno (supressor da luminescência devido a processos de fotoisomerização) e a porção quinoxalínica, que tem uma característica intrínseca de emissão de fluorescência [70].

Figura 56 – Espectros de absorção no UV-Vis (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos da série **3a-e**.

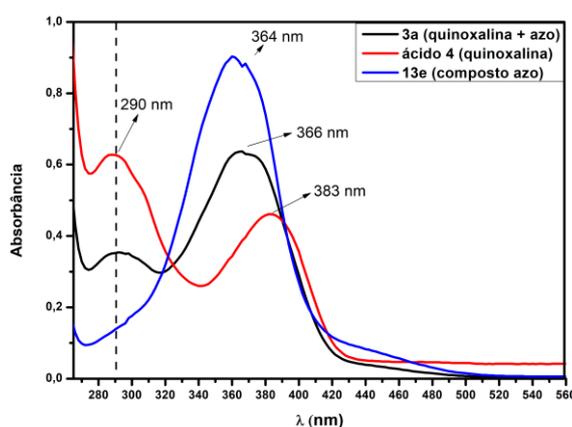


No espectro de absorção (figura 56a) observa-se duas bandas melhor definidas para esses sistemas, uma em torno de ~ 290 nm com intensidade menor em relação aos máximos de absorção em torno de ~ 380 nm. A banda em torno de 290 nm é referente as transições eletrônicas da porção quinoxalínica da molécula e os máximos de absorção as transições eletrônicas π - π^* da porção aromática do sistema azobenzeno e quinoxalina.

Os espectros de absorção dos compostos de partida para obtenção da molécula **3a** são apresentados na figura 57. Nestes podemos observar que as bandas largas referentes as transições eletrônicas π - π^* do ácido **4** contendo a quinoxalina (com máximo de absorção em 383 nm) e do composto azo (**13a**) (com máximo de

absorção em 366 nm) se sobrepõem. Analisando o espectro de absorção da molécula **3a** observa-se que o espectro é proporcional a soma das bandas de absorção dos dois cromóforos distintos ocorrendo efeito hipsocrômico da banda de absorção do ácido **4** referente as transições eletrônicas da porção quinoxalínica em 290 nm. Também observa-se um deslocamento hipsocrômico no máximo de absorção do composto **3a** em relação ao ácido **4**.

Figura 57 – Espectros de absorção no UV-Vis dos compostos **4**, **13a** e **3a** em solução de CHCl_3 1×10^{-5} M.



Diferentemente dos compostos **1a-e** e **2a-e** (que não possuem o grupo espaçador de 6 carbonos), os compostos **3a-e** apresentaram as bandas de absorção mais definidas referentes aos dois cromóforos presentes na molécula. A proximidade dos dois cromóforos possibilita uma conjugação eletrônica mais efetiva favorecendo a sobreposição das bandas do sistema azobenzeno com a quinoxalina. Devido a presença dos dois cromóforos na molécula absorvendo em regiões mais distintas, processos de transferência de energia podem ocorrer.

Para investigar este tipo de processo se utiliza da influência do solvente na estabilização do estado excitado. Quando o momento dipolar de uma molécula fluorescente é maior no estado excitado do que no estado fundamental, o deslocamento de Stokes aumenta com a polaridade do solvente. Isto também é refletido no espectro de absorção e emissão através de um deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente [36].

Com isso, foram realizados espectros de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em diferentes solventes com objetivo de entender o comportamento

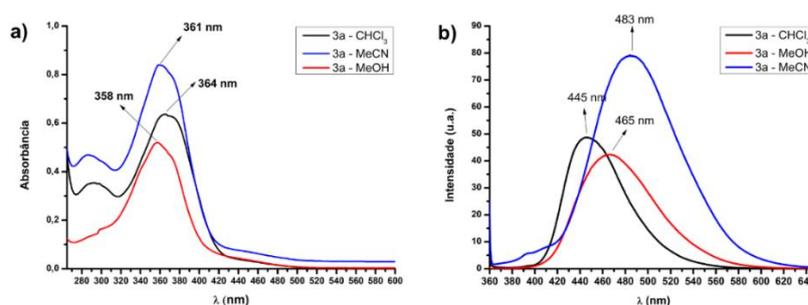
ótico do composto **3a**. Estudos apontam que o solvatocromismo permite estimar parâmetros como polarizabilidade e polaridade [34,36,71]. Desta forma, foram utilizados solventes polares apróticos e próticos com diferentes momentos dipolares (tabela 12). Os compostos apresentaram menor solubilidade em solventes mais polares, como o metanol (MeOH) e acetonitrila (MeCN).

Tabela 12 – Momentos dipolares dos solventes utilizados.

Solvente		Momento dipolar (D)
Polar aprótico	CHCl ₃	1,46
	MeCN	3,92
Polar prótico	MeOH	1,70

A figura 58 exibe o estudo de solvatocromismo para a molécula **3a**. No espectro de absorção (figura 58a) podemos observar que não ocorre uma variação significativa nos máximos de absorção a partir da variação do solvente (358 a 364 nm). Porém, no espectro de emissão (figura 58b) observa-se uma relação direta da polaridade do solvente com um deslocamento para o vermelho do máximo de emissão do composto **3a**. Esta observação indica que pode ocorrer um processo de transferência de energia intramolecular do sistema azobenzeno para a quinoxalina. A flexibilidade da cadeia alquílica (espaçador de 6 carbons) pode dispor os dois cromóforos mais próximos o que facilita o processo de transferência de energia.

Figura 58 – Espectros de absorção no UV-Vis (a) e emissão de fluorescência (b) do composto **3a** variando o solvente em CHCl₃, MeCN e MeOH com concentração de 1×10^{-5} M. Os espectros de emissão foram excitados em 350 nm.



3.4.4 Compostos da série 4a-e

Os dados obtidos nas medidas de UV-Vis e emissão de fluorescência para os compostos **4a-e** são apresentados na tabela 13.

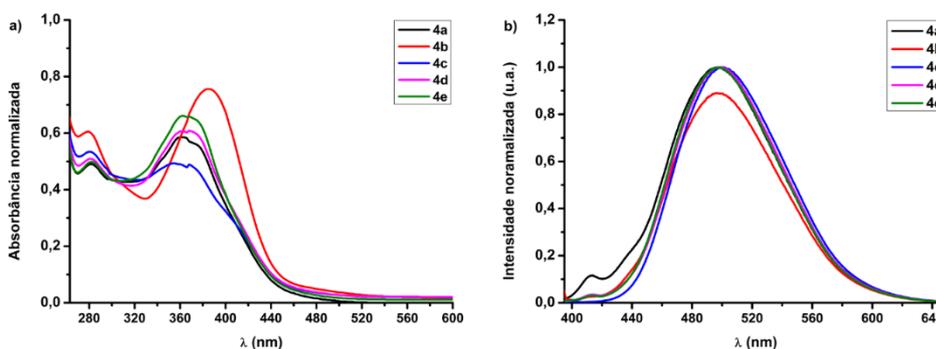
Tabela 13 – Propriedades espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência dos compostos da série **4a-e** determinados em solução de CHCl_3 (1×10^{-5} M).

Composto	$\lambda_{\text{abs.máx/nm}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{emi.máx/nm}}$	Stokes/nm	Φ_F^b
4a	364 ($3,37 \times 10^4$)	496	132	0,13
4b	384 ($3,89 \times 10^4$)	497	113	0,079
4c	356 ($4,61 \times 10^4$)	499	143	0,15
4d	362 ($4,06 \times 10^4$)	498	136	0,11
4e	363 ($3,98 \times 10^4$)	496	133	0,093

^a Unidade = $\text{Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,546$ em $1\text{M H}_2\text{SO}_4$).

Os espectros de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência são apresentados na figura 59. Estes compostos apresentaram uma banda intensa com comprimentos de onda máximos de absorção entre 356 e 384 nm ($\epsilon \sim 3$ a $4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) referente as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$. Os compostos também apresentaram fraca luminescência na região do azul com comprimentos de onda máximos de emissão variando pouco entre 496-499 nm. Estes compostos da série **4a-e** apresentaram os melhores rendimentos quânticos relativos (7,9 a 15%) em relação as outras séries dos compostos finais. Provavelmente a presença do espaçador de 6 carbonos entre o sistema azobenzeno e a quinoxalina, bem como a presença de quatro grupos alcóxi (doadores de elétrons) presentes na porção quinoxalínica, que aumentam o volume molecular associado levando a um maior número de estados vibracionais que dificultam o processo de auto absorção do sistema azobenzeno [72,73], contribuíram para o aumento da emissão de fluorescência.

Figura 59 – Espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) dos compostos **4a-e**.



3.5 Estudos de foto-isomerização

3.5.1 Estudos de foto-isomerização em Solução – UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis dos compostos foram obtidos em solução de CHCl_3 , com concentração de $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Para o estudo de foto-isomerização, mantiveram-se as soluções preparadas no escuro por 48 horas, com o objetivo de obter a maior quantidade de moléculas na forma *E* (*trans*), termodinamicamente mais estável.

O estudo consistiu na irradiação em intervalos de tempo com luz ultravioleta (UV) com $\lambda = 365 \text{ nm}$. A luz foi irradiada diretamente sobre a solução contida dentro de uma cubeta de quartzo (devidamente tampada para evitar a evaporação do solvente), e a cada intervalo de tempo os espectros de UV-Vis foram registrados. Após um dado intervalo de tempo, as soluções foram mantidas no escuro, de modo a induzir a isomerização de volta, e novas medidas foram realizadas. Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente.

Os compostos *E*-azobenzenos são caracterizados por bandas de absorção forte referentes as transições $\pi-\pi^*$ (que ocorrem em torno de 350 a 400 nm) e bandas fracas atribuídas as transições eletrônicas $n-\pi^*$ (que ocorrem em torno de 440 nm). Os compostos finais apresentam comportamentos distintos em relação as séries nos seus espectros de absorção. A banda referente a transição eletrônica $\pi-\pi^*$ do cromóforo quinoxalina se sobrepõe as do sistema *E*-azobenzeno o que pode dificultar a análise em alguns casos.

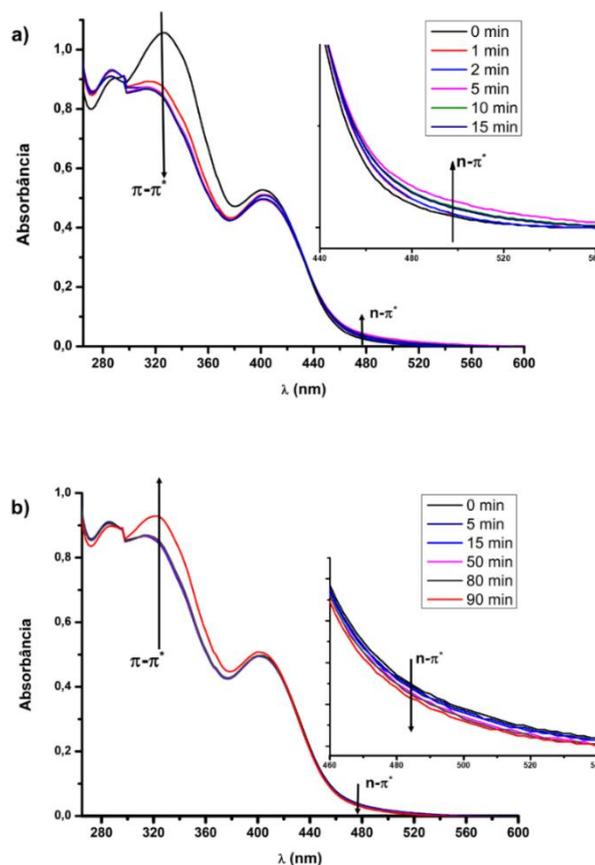
Com isso, para o estudo de foto-isomerização foram considerados os compostos **2c** (sem o grupo espaçador de 6 carbonos) e **4c** (que possui o grupo espaçador de 6 carbonos) que apresentam sistemas eletrônicos distintos e também apresentaram mesofases colunares relativamente estáveis. Também foi considerado o composto **3a** para melhor compreender os processos de transferência de energia nesses sistemas por apresentar um espectro com bandas de absorção melhor definidas.

A irradiação com luz UV a partir de um determinado intervalo de tempo provoca a isomerização *E-Z* e pode ser caracterizada pela diminuição da intensidade da banda referente a transição eletrônica $\pi-\pi^*$ conforme o tempo de exposição a luz UV. E conseqüentemente, a intensidade da banda $n-\pi^*$ atribuída ao mesógeno *Z*-azobenzeno aumenta, tornando o sistema mais rico em moléculas na configuração *Z*. Dessa forma, é estabelecido um estado de equilíbrio termodinâmico entre a forma *E* mais estável do mesógeno azobenzeno e a forma *Z* metaestável [74].

Para o composto **2c** a banda referente as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do sistema *E*-azobenzeno e quinoxalina ocorre em 322 e 398 nm, respectivamente. As fracas transições eletrônicas $n-\pi^*$ do sistema *Z*-azobenzeno ocorre em torno de 485 nm. A figura 60 exibe os espectros de absorção do composto **2c** com irradiação de luz UV em tempos diferentes e depois ao ser mantido no escuro. Na figura 60a podemos observar que ocorre um efeito hipsocrômico na banda de absorção em 322 nm (característica do sistema *E*-azobenzeno) e um pequeno efeito batocrômico (região ampliada) em torno de 488 nm que é referente as transições eletrônicas $n-\pi^*$ do sistema *Z*-azobenzeno. Estas observações indicam que um processo de foto-isomerização ocorre rapidamente, onde com o intervalo de 1 min de irradiação a banda de absorção $\pi-\pi^*$ diminui em intensidade drasticamente.

No processo de volta para forma *E* (figura 60b) pode-se notar um processo mais lento, indicando que a isomerização *Z-E* só passa a ocorrer após a solução ser mantida no escuro por no mínimo 90 min. A isomerização *Z-E* é caracterizada pelo efeito batocrômico nas transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ (em torno de 322 nm) e efeito hipsocrômico nas transições eletrônicas $n-\pi^*$ (em torno de 485 nm) no sistema azobenzeno. Dessa forma tem-se um processo reversível de foto-isomerização para o composto **2c**.

Figura 60 –Espectros de absorção no UV-Vis do composto **2c**. a) com diferentes tempos de irradiação com luz UV b) com a solução mantida no escuro.

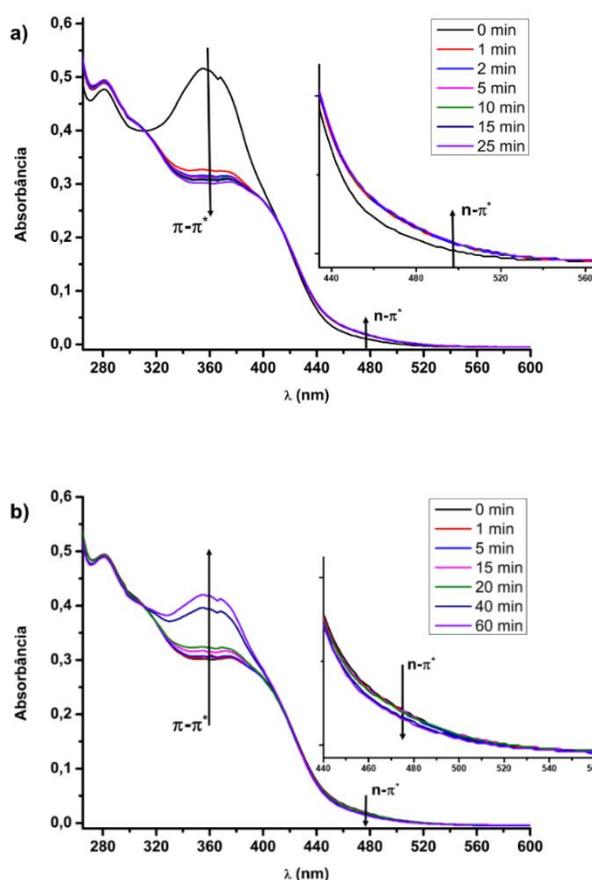


O composto **4c** (que possui espaçador de 6 carbonos) apresenta a banda referente as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do sistema *E*-azobenzeno e quinoxalina sobrepostas com máximo em 363 nm. As fracas transições eletrônicas $n-\pi^*$ do sistema *Z*-azobenzeno ocorre em torno de 480 nm. A figura 61a exibe os espectros de absorção do composto **4c** com irradiação de luz UV em tempos diferentes e depois ao ser mantido no escuro. Na figura 61a podemos observar que ocorre uma diminuição na intensidade na banda de absorção em 363 nm (característica do sistema *E*-azobenzeno) e um pequeno efeito batocrômico (região ampliada) em torno de 480 nm que é referente as transições eletrônicas $n-\pi^*$ do sistema *Z*-azobenzeno. Cabe ressaltar que o processo de foto-isomerização *E-Z* ocorre rapidamente, caracterizado pelo rápido efeito hipsocrômico na banda $n-\pi^*$ referente ao isômero *Z*. A isomerização de volta *Z-E* ocorre lentamente (figura 61a) observando um aumento mais gradativo da banda de absorção em 363 nm (referentes as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$) apenas

com 60 min em que a solução foi mantida no escuro. A diminuição da banda $n-\pi^*$ é observada em torno de 480 nm de maneira discreta (região ampliada). Conforme ressaltado temos uma foto-isomerização reversível para o composto **4c**.

Ao comparar os processos de foto-isomerização de **2c** e **4c** pode-se notar que ambos apresentaram uma isomerização efetiva $E-Z$ com um efeito hipsocrômico na banda $\pi-\pi^*$. O processo de volta $Z-E$ ocorreu mais lentamente para **2c** que para **4c** indicando que a maior conjugação eletrônica apresentado pelos compostos sem o grupo espaçador de 6 carbonos favorece a permanência na configuração Z em relação ao equilíbrio termodinâmico.

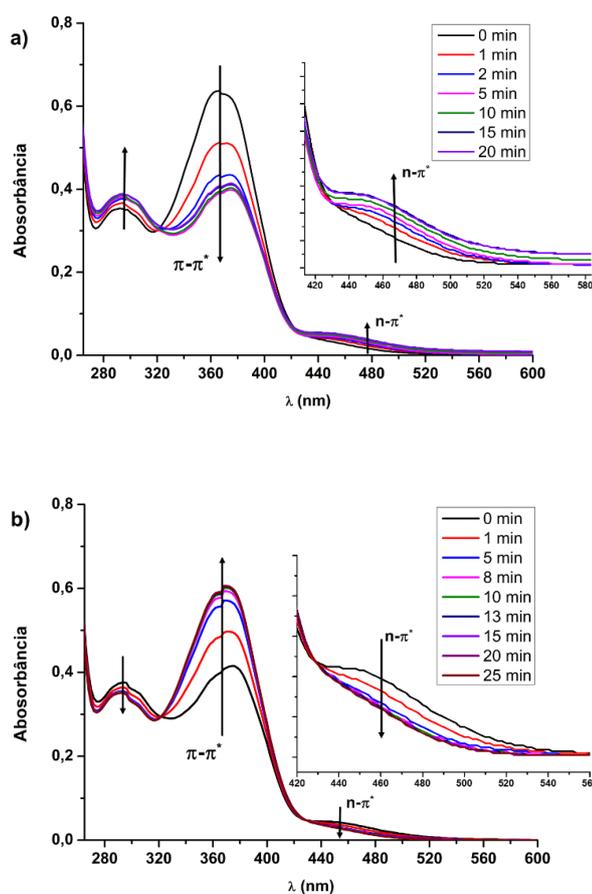
Figura 61 – Espectros de absorção no UV-Vis do composto **4c**; **a)** com diferentes tempos de irradiação com luz UV; **b)** com a solução mantida no escuro.



O composto **3a** (que possui espaçador de 6 carbonos) apresenta a banda referente as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do sistema E -azobenzeno e quinoxalina sobrepostas com máximo em 366 nm. As fracas transições eletrônicas $n-\pi^*$ do sistema

Z-azobenzeno ocorre em torno de 470 nm. Esse composto também apresenta uma banda em 290 nm atribuídas as transições eletrônicas da porção quinoxalínica da molécula. A figura 62 exibe os espectros de absorção do composto **3a** com irradiação de luz UV em tempos diferentes e depois ao ser mantido no escuro.

Figura 62– Espectros de absorção no UV-Vis do composto **3a**; **a)** com diferentes tempos de irradiação com luz UV; **b)** com a solução mantida no escuro.



Na foto-isomerização *E-Z* (figura 62a) observa-se efeito hipsocrômico na banda de absorção das transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do sistema azobenzeno e efeito batocrômico nas bandas de absorção das transições eletrônicas $n-\pi^*$, característico da foto-isomerização *E-Z* em 470 nm, mas também em 290 nm referente as transições eletrônicas da porção quinoxalínica. Na foto-isomerização de volta *Z-E* (figura 62b) observa-se um processo muito mais rápido em relação as moléculas **2c** e **4c**. A foto-isomerização é caracterizada pelo efeito batocrômico nas transições $\pi-\pi^*$ do sistema azobenzeno (em torno de 366 nm) e efeito hipsocrômico nas transições $n-\pi^*$ (em torno

de 470 nm). Também é observado que a banda referente as transições eletrônicas em 290 nm também decai em intensidade (efeito hipsocrômico).

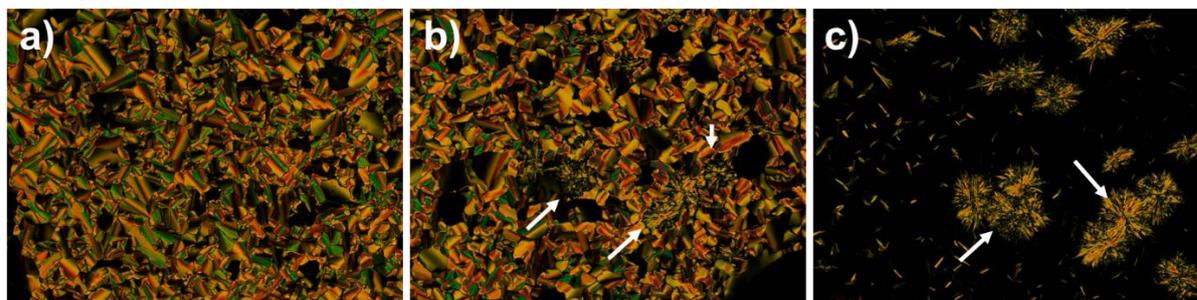
3.5.2 Estudo de foto-isomerização na mesofase – MOLP e DRX

Os estudos na mesofase foram realizados por MOLP conectado a um sistema controlador da temperatura. A amostra foi posta entre uma lâmina e uma lamínula de vidro, e então aquecida até o estado líquido isotrópico, e em sequência, resfriada até a temperatura em que a amostra se encontre na mesofase. Em seguida, a amostra foi irradiada com luz UV ($\lambda = 365$ nm) em intervalos de tempo distintos e fotomicrografias foram obtidas.

Para esta análise foram utilizados os compostos **2c** e **3a** por apresentarem características mesomórficas próximas a temperatura ambiente, e por apresentarem sistemas eletrônicos distintos.

Na figura 63 são apresentadas fotomicrografias do ensaio na mesofase com a molécula **2c** obtidas durante a irradiação com luz UV.

Figura 63 – Fotomicrografias do composto **2c** durante a fotoisomerização na mesofase Col_h a 70 °C. a) 0 min; b) 5 min; c) 10 min.



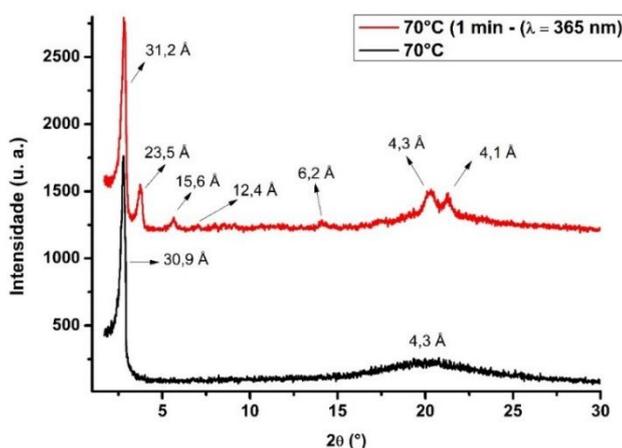
Pode-se observar que antes da irradiação com luz UV (figura 63a) a textura da mesofase Col_h apresenta uma homogeneidade. Após a irradiação com 5 min (figura 63b) nota-se o crescimento de domínios (setas brancas) que indicam processo de cristalização da amostra. Isto indica que a foto-isomerização sofrida pelo composto induz um processo de cristalização da amostra. Após 10 min de exposição a luz UV (figura 63c) observa-se que os domínios de cristalização crescem e também o aparecimento de domínios isotrópicos. Estas observações apontam que no processo de foto-isomerização a molécula na forma *Z* apresenta-se com uma impureza sobre

amostra induzindo processo de cristalização que permanece em equilíbrio com porções isotrópicas, desligando completamente a mesofase.

Convém ressaltar que moléculas contendo o grupo azobenzeno apresentam comportamento LC quando estão na configuração *E*. E ao sofrerem processo de isomerização perdem essa propriedade devido a perda da forma de bastão adotando uma forma curvada na configuração *Z* [75].

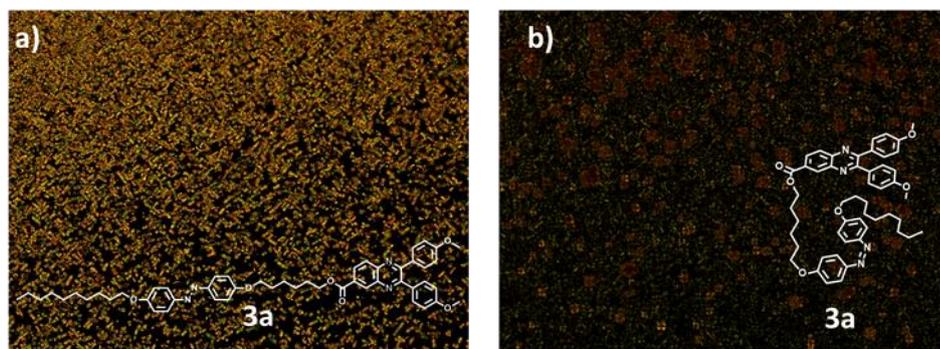
Estas observações corroboram os dados de DRX apresentados na figura 64 realizados sem irradiação de luz UV e com irradiação de luz UV. No difratograma de DRX da molécula **2c** na mesma temperatura em que foi realizado as análises no MOLP observa-se no espectro sem irradiação de luz UV um padrão de difração característico de mesofase colunar desorganizada apresentando o primeiro pico ($d_{10} = 30,9 \text{ \AA}$) na região de baixo ângulo. Após a irradiação com luz UV observa-se o aparecimento de vários picos no difratograma de DRX indicando um processo de cristalização da amostra. As análises indicam que a amostra permanece com o equilíbrio favorecido para a configuração *Z* que é reversível termicamente pelo aumento da temperatura do sistema.

Figura 64 – Difratograma de DRX do composto **2c** a uma temperatura de 70 °C. Em preto, sem exposição a luz UV; e em vermelho, com exposição a luz UV por 1 minuto).



O composto **3a**, que apresentou mesofase Sm, também apresentou um processo de foto-isomerização induzindo cristalização da amostra. Na figura 65 tem-se fotomicrografias da textura apresentada pelo composto **3a** sem exposição a luz UV e após a exposição a luz UV mostrando a configuração apresentada pelo composto.

Figura 65 – Fotomicrografias obtidas por MOLP do composto **3a** a uma temperatura de 48 °C. a) sem exposição a luz UV; b) após exposição a luz UV por 10 min.



Observa-se que ao irradiar luz UV o material apresenta uma textura com vários domínios de cristalização. A amostra permanece com essa textura até que seja interrompido o processo irradiação com luz UV, voltando lentamente para a textura anterior. Vale ressaltar que o processo também é reversível termicamente pelo aumento da temperatura do sistema.

Capítulo 4: Conclusões e Perspectivas

4. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram planejadas e sintetizadas vinte novas moléculas contendo o sistema azobenzeno e quinoxalina ligados por um grupo éster. As estruturas das moléculas finais foram devidamente caracterizadas por técnicas espectroscópicas de IV, RMN ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas. As propriedades térmicas e mesomórficas dos compostos finais foram investigadas por MOLP, DSC, TGA e DRX em temperatura variada. As propriedades óticas dos compostos finais foram avaliadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência, ambos em solução.

A variação dos substituintes **X** na porção do sistema azobenzeno influenciaram de forma significativa o comportamento mesomórfico. Para a série **1a-e** apenas **1a,1b** e **1d** apresentaram comportamento líquido cristalino com mesofase **N** instável. Já os compostos da série **2a-e** apresentaram mesofase **Col**, com destaque para as moléculas **2b, 2c** e **2e** que apresentaram mesofase **Col** a temperatura ambiente. As análises por DRX para a série **2a-e** indicaram que as moléculas se arranjam na mesofase **Col** mantendo duas moléculas por unidade de disco. Os compostos da série **3a-e** não apresentaram comportamento mesomórfico (com exceção de **3a** que apresentou uma mesofase **Sm**), como também não foi observado a cristalização dos materiais, permanecendo em um estado vítreo. Os compostos da série **4a-e** apresentaram mesofase **Col_h**. O composto **4c** apresentou a mesofase mais estável com comportamento enantiotrópico se mantendo a temperatura ambiente. As análises por DRX indicaram uma média de três moléculas por unidade de disco para os compostos **4a-e**.

Os grupos presentes na porção quinoxalínica foram decisivos para o comportamento mesomórfico. Onde os compostos com os dois grupos metoxi na parte quinoxalínica (série **1a-e** e **3a-e**) se mostraram materiais com pouca tendência de cristalização, mantendo-se em um estado vítreo. Enquanto, os compostos com as quatro longas cadeias alcóxi na porção quinoxalínica (série **2a-e** e **4a-e**) exibiram comportamento líquido cristalino Colunar. E no sistema azobenzeno, em geral, os grupos elétron retiradores favoreceram a estabilidade das mesofases.

Os estudos óticos mostraram que os compostos são pobres fluoróforos, que foi associado a processos de auto absorção pela presença do sistema azobenzeno que

suprime a luminescência da porção quinoxalínica. Os compostos da série **3a-e** e **4a-e** apresentaram os melhores rendimentos quânticos de fluorescência indicando que o grupo espaçador de 6 carbonos favorece o processo de emissão para estes sistemas por apresentar maior distância intramolecular entre o sistema azobenzeno (supressor da luminescência devido a processos de foto-isomerização) e a porção quinoxalínica, que tem uma característica intrínseca de emissão de fluorescência. Foi observado um possível processo de transferência de energia intramolecular, sendo investigado por um estudo de solvatocromismo para a molécula **3a**, exibindo um deslocamento para o vermelho no $\lambda_{\text{máx.emi}}$ diretamente relacionado a polaridade do solvente. Os estudos de foto-isomerização foram realizados em solução por UV-Vis e na mesofase por MOLP e DRX. Os compostos analisados apresentaram foto-isomerização reversível *E-Z-E* ao ser irradiados por luz UV. Para o composto **2c** foi possível observar o processo de foto-isomerização na mesofase por MOLP e também por DRX indicando um processo de cristalização induzido por luz UV.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, novos estudos podem ser realizados buscando melhorar e entender as propriedades mesomórficas e óticas das moléculas. Como por exemplo, modificações estruturais buscando transformar a 2,3-difenilquinoxalina (que possui um sistema não-planar) em dibenzofenazina (com um sistema planar) para obtenção de mesofases colunares mais organizadas, bem como estudos cinéticos para uma melhor compreensão do processo de foto-isomerização.

Capítulo 5:

Seção

Experimental

5. Seção Experimental

5.1 Procedimentos Gerais

Os espectros de IV foram medidos em um espectrofotômetro FTIR modelo IRPrestige-21 da Shimadzu em pastilhas de KBr ou utilizando a técnica ATR pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM). Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian VXR 400-MHz pertencente à Central analítica da Universidade Federal de Santa Catarina ou VARIAN MERCURY 200 MHz, pertencentes à Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba. As análises de espectrometria de massas de alta resolução foram realizados no Laboratório Central de Biologia Molecular (CEBIME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Pontos de fusão e texturas mesomórficas foram obtidos por um microscópio de luz plano-polarizada Olympus BX50, acoplado com sistema de aquecimento Mettler Toledo FP 82 e acoplado com uma câmera Olympus PM-30. As medidas de DSC foram determinadas utilizando o equipamento Shimadzu com um módulo DSC-50 em atmosfera de N_2 enquanto que as medidas de estabilidade térmica (TGA) foram tomadas em um aparelho Shimadzu com módulo TGA-50 também em atmosfera de N_2 .

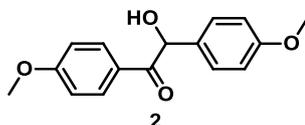
Os espectros de absorção na região do UV-vis foram realizados em um espectrofotômetro SpectroVision UV-Vis e modelo DB-1880S. Já os espectros de fluorescência foram realizados em um espectrofotômetro Hitachi-F-4500.

Os espectros de difração de raios X com temperatura variável XRD foram obtidos em um difratômetro X'PERT-PRO equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A amostra do material foi disposta sobre uma lâmina de vidro e aquecida, utilizando a placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82, até o estado líquido isotrópico e então, resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura. O filme foi colocado no difratômetro sob uma placa com temperatura controlada. As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases.

5.2 Sínteses

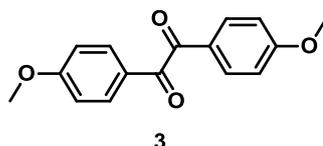
5.2.1. Compostos Intermediários

Anisoína (2)



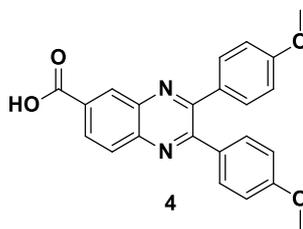
Para um balão de 100 mL equipado com condensador foram adicionados o 4-metoxibenzaldeído (1) (25 mL, 205,9 mmol), KCN (1,12 g, 17,23 mmol), 40 mL de etanol e 20 mL de água destilada. A mistura ficou sob refluxo e agitação por 6 horas. Após o término da reação, a mistura foi resfriada em banho de gelo e transferida para um funil de separação, sendo extraída com diclorometano (3x 50 mL). A fase orgânica foi coletada e rotoevaporada fornecendo o produto como um extrato concentrado marrom. Ao extrato foi adicionado 100 mL de hexano gelado e o precipitado formado foi filtrado. Um sólido amarelo pálido foi obtido após recristalização em heptano. Rendimento: 10,3 g (31,8 %). P.f. 107-110 °C (lit. 109-110 °C) [57]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3469, 2985, 1670, 1595, 1507, 1265, 1242, 1161, 1024, 976, 839, 671.. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 7,89 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,24 (dd, $J = 6,8, 2,0$ Hz, 2H, Ar-H), 6,84 (dd, $J = 8,9, 3,1$ Hz, 4H, Ar-H), 5,84 (s, 1H, O-H), 3,81 (s, 3H, OCH_3), 3,75 (s, 3H, OCH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ /ppm: 197,46; 163,98; 159,69; 131,55; 129,00; 128,98; 126,32; 114,50; 113,91; 75,26; 55,47; 55,23.

1,2-bis(4-metoxifenil)etano-1,2-diona (3)



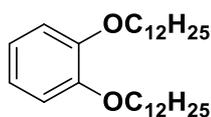
Em um balão de 50 mL equipado com condensador foram misturados a anisoína (2) (1 g, 0,36 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4,1 g, 1,65 mmol), 10 mL de água destilada e 20 mL de piridina. Essa mistura foi mantida em forte agitação sob aquecimento (≈ 70 °C) por 5 horas. Após este período, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o precipitado amarelo formado foi filtrado em funil de Büchner e lavado com H_2O . Rendimento: 0,978 g (98,1 %). P.f. 129-131 °C (lit. 128-129 °C) [57]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2965, 1668, 1595, 1266, 1153, 1008, 871, 831, 743, 639. . RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 7,94 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 6,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 3,88 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{O-Ar}$). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) δ ppm: 193,43; 164,38; 132,39; 126,04; 113,99; 54,98.

ácido 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxílico (**4**)



Para um balão de 50 mL equipado com condensador foram transferidos o composto **3** (0,5g, 1,849 mmol), ácido 3,4-diaminobenzóico (0,295g; 1,942 mmol) e 15 mL de ácido acético glacial. A mistura ficou sob refluxo e agitação por 8 horas sendo acompanhada por CCD-SiO₂ (hexano/acetato de etila [1:1]). Após o término da reação, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o precipitado formado foi recolhido por filtração e lavado com água gelada. O produto bruto foi recristalizado em etanol obtendo um sólido amarelo. Rendimento: 0,43g (60,1%). P.f. 298-301 °C (lit. 296-298 °C) [76]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3452, 2946, 2849, 2601, 1692, 1595, 1515, 1418, 1266, 1169, 1137, 1008, 833, 767, 663. RMN ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz) δ ppm: 8,58 (d, J = 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 8,24 (dd, J = 8,7, 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 8,14 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,46 (dd, J = 8,7, 1,2 Hz, 4H, Ar-H), 6,94 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 3,78 (s, 6H, Ar-O-CH₃). RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 175,58; 168,95; 168,84; 163,08; 162,47; 151,08; 148,36; 140,06; 139,71; 139,67; 122,52; 64,12; 48,79; 48,37; 47,96.

1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (**6**)

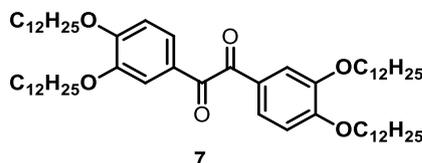


6

Para um balão de 2 bocas equipado com condensador e sob atmosfera de Ar, foram adicionados catecol (3 g, 27,3 mmol) e 100 mL de butanona. A esta solução foi adicionado K₂CO₃ (18 g, 136,5 mmol), 1-bromododecano (13,2 g, 60 mmol) e uma quantidade catalítica de TBAB (0,42 g, 1,3 mmol). A mistura ficou sob refluxo e agitação por 48h sendo acompanhada por CCD-SiO₂. Após o término da reação a mistura foi filtrada em buncher e lavada com diclorometano. O filtrado foi coletado e rotaevaporado obtendo o produto bruto, que foi recristalizado em etanol para obtenção de um sólido branco. Rendimento: 7,67g (63%). P.f.: 42-45 °C (lit. 45-46,8 °C) [77].

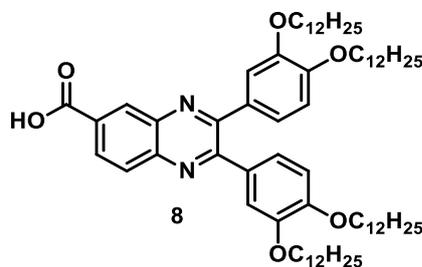
RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 6,88 (s, 4H, Ar-H), 3,99 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, O-CH $_2$ -), 1,94 – 1,70 (m, 4H), 1,52 – 1,16 (m, 36 H, -CH $_2$ -), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H, -CH $_3$).

1,2-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etano-1,2-diona (**7**)



Em um balão de 3 bocas equipado com condensador e fluxo de Argônio, uma solução de 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (**13**) (3,2g, 7,18 mmol) dissolvido em 30 mL de sulfeto de carbono foi adicionado cloreto de alumínio (1,01 g, 7,53 mmol). A solução ficou sob agitação por 15 min, e cloreto de oxalila (0,35 mL, 3,95 mmol) dissolvido em 20 mL de sulfeto de carbono foi adicionado lentamente à solução com o auxílio de um funil de adição, sob temperatura de banho de gelo. A solução ficou sob agitação a temperatura ambiente por 12h. A solução foi concentrada em rotaevaporador, e o resíduo foi extraído com $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. As fases orgânicas foram coletadas, secas com sulfato de sódio e rotaevaporadas. O produto foi obtido após recristalização em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Sólido branco. Rendimento: 2,1 g (61%). P.f. 86-89°C (lit. 85-88 °C) [78]. IV ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1668, 1603, 1515, 1474, 1258, 1194, 1129, 863, 775, 655. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 7,40 (s, 2H, Ar-H), 7,35 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H, Ar-H), 6,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (q, $J = 6,3$ Hz, 8H, Ar-O-CH $_2$ -), 1,97 – 1,75 (m, 8H), 1,27 (m, 78H, -CH $_2$ -), 0,88 (t, $J = 5,7$ Hz, 12H, -CH $_3$).

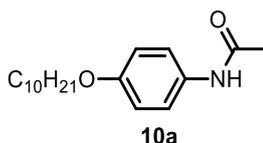
ácido 2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxílico (**8**)



Para um balão de 100 mL foram adicionados o composto **7** (3 g , 3,17 mmol), ácido 3,4-diaminobenzóico (0,58 g, 3,8 mmol) e 25 mL de ácido acético. A mistura ficou sob refluxo e agitação por 12h. Após este período, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o sólido formado foi filtrado e lavado com etanol gelado. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano/acetato de etila (1:1) como eluente. O

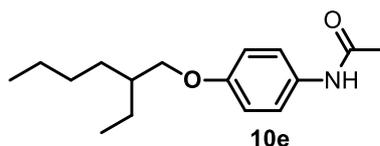
produto foi isolado como um sólido amarelo após recristalização em acetona. P.f.: 97-99°C (lit. 95-97 °C) [37]. Rendimento: 2,33 g (69%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3155, 2930, 2857, 2585, 1693, 1596, 1523, 1258, 1202, 1137, 1032, 863, 767, 678. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,97 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,39 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,21 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,22 – 7,08 (m, 4H, Ar-H), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, Ar-OCH $_2$ -), 3,86 (dd, $J = 11,8, 6,5$ Hz, 4H, Ar-OCH $_2$ -), 1,91 – 1,69 (m, 8H, CH $_2$), 1,38 – 1,18 (m, 62H, -CH $_2$ -), 0,94 – 0,82 (m, 12H, -CH $_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 170,52; 155,15; 154,31; 150,37; 150,21; 148,78; 148,75; 143,40; 140,10; 132,69; 131,22; 131,17; 129,82; 129,32; 129,22; 123,06; 122,90; 115,23; 113,07; 99,98; 69,22; 31,94; 29,76; 29,71; 29,70; 29,68; 29,65; 29,47; 29,44; 29,39; 29,38; 29,23; 29,14; 26,03; 22,71; 22,69; 22,67; 14,11.

N-(4-(deciloxi)fenil)acetamida (**10a**)



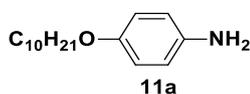
Para um balão de 250 mL equipado com condensador foi adicionado *p*-acetamidofenol (**9**) (5g; 33 mmol) e 60 mL de butanona. A solução ficou sob um sistema de refluxo até completa dissolução do *p*-acetamidofenol. Depois, foi adicionado K_2CO_3 (13,8g; 100 mmol) e em seguida o 1-bromodecano (8,78g; 39,7 mmol). Foi adicionada uma quantidade catalítica de TBAB. O sistema ficou sob aquecimento e agitação por 4 horas sendo acompanhada por CCD-SiO $_2$ (eluente: Hexano/Acetato (1:2)). Após o período de reação a solução do meio reacional foi filtrada em buchner e lavado com diclorometano. Os filtrados foram coletados e rotaevaporados e o produto foi obtido após recristalização em etanol. Sólido branco. Rendimento: 8,3 g (87%). P.f.: 72-73 °C (lit. 74-76 °C) [79]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1669, 1607, 1547, 1499, 1242, 1032, 833. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,99 (s, 1H, H-N-), 7,45 (d, $J = 12,4$ Hz, 2H, Ar-H), 6,84 (d, $J = 14,8$ Hz, 2H, Ar-H), 4,11 (t, 2H, -CH $_2$ -O), 2,06 (s, 3H, O=C-CH $_3$), 1,74 (m, 2H, -CH $_2$ -), 1,55 – 1,16 (m, 14H), 0,89 (s, 3H, -CH $_3$).

N-(4-(2-etilhexiloxi)fenil)acetamida (**10e**)



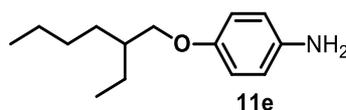
Seguindo procedimento anterior. P.f.: 59-61°C (lit. 58-60 °C) [79]. Rendimento: 4,3g (81%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2963, 2922, 2874, 1668, 1603, 1515, 1250, 1016, 839. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,98 (s, 1H, H-N-), 7,41 (d, $J = 12,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,83 (d, $J = 15,0$ Hz, 2H, Ar-H), 3,94 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 2,06 (s, 3H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1,83 – 1,19 (m, 9H, $-\text{CH}_2-$), 0,91 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

4-(deciloxi)anilina (**11a**)

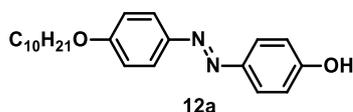


Foi adicionado o composto **10a** (3,8g; 13 mmol) em um balão de 250 mL. KOH (10,97 g; 195 mmol) foi dissolvido em 5mL de água e 25 mL de etanol. Esta solução alcalina foi adicionada ao balão de 250 mL contendo o composto (**10a**). A solução ficou sob um sistema de refluxo e agitação por um período de 20 horas, sendo acompanhada por CCD-SiO₂ (eluente: diclorometano). Após o período de reação a mistura do meio reacional foi levada ao rota evaporador para retirar o etanol. Depois a solução restante foi vertida em água gelada para precipitação do produto. O precipitado foi filtrado em bunchner e o produto foi obtido. Sólido amarelo. Rendimento: 3,7 g (96%) P.f.: 56-59°C (lit. 63-64 °C) [79]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3338, 3316, 2962, 2922, 2849, 1635, 1515, 1474, 1250, 1097, 888. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 6,65 (m, 4H, Ar-H), 4,11 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,21 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 1,74 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,51 – 1,13 (m, 14H), 0,89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

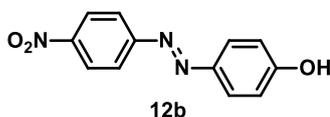
4-(2-etilhexiloxi)anilina (**11e**)



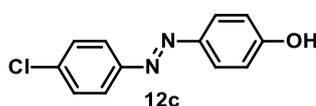
Seguindo procedimento anterior. Sólido amarelo. Rendimento: 2,97 g (93,1%) P.f.: 52-54°C (lit. 55-56 °C) [79]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3356, 3244, 2954, 2922, 2866, 1611, 1507, 1458, 1234, 1024, 815. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 6,72 (m, 4H, Ar-H), 4,04 (d, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,32 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 1,64 – 1,13 (m, 9H), 0,89 (m, 6H, $-\text{CH}_3$).

(E)-4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenol (**12a**)

Foram dissolvidos 8 mmol do composto **11a** em 12 mL de uma solução de HCl (64 mmol) 6M à 0°C. Enquanto a temperatura foi mantida entre 0-5°C foi adicionado uma solução gelada de NaNO₂ (12,82 mmol) em 3 mL de água sob agitação. A solução de sal de diazônio formada, foi adicionada a uma solução gelada de fenol (9,5 mmol) em 6,6 mL de NaOH 7M, mantendo-se a temperatura entre 0-5°C. A mistura resultante foi deixada sob agitação por 45 minutos e acidificada com HCl concentrado. O precipitado resultante foi filtrado em buchner, lavado com água gelada, e seco ao ar. Depois de seco o precipitado resultante foi lavado com éter de petróleo. Sólido amarelo. Rendimento: 0,65g (23 %). Pf.: 99-103°C (lit. 100-108°C) [80]. IV (v_{\max}/cm^{-1}): 3415; 2916; 2849; 1600; 1472; 1246; 843.

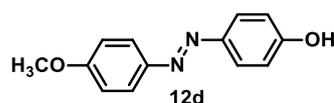
4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (**12b**)

A uma solução de 10 mL de água em 2 mL de ácido sulfúrico (35 mmol) concentrado foi adicionada p-nitroanilina (**11b**) (1,38g; 9,99 mmols). A mistura foi levemente aquecida até completa dissolução da p-nitroanilina. A solução foi resfriada até 5°C, e foi adicionada a ela sob agitação constante, uma solução de NaNO₂ (0,69g; 10 mmols) em 2 mL de água mantendo a temperatura entre 0-5°C. A solução do sal de diazônio formado foi adicionado frio e sob agitação a uma solução de fenol (12 mmols; 0,94g) em 5 mL de solução 1 M de NaOH. Deixou-se agitando por cerca de 5 minutos e depois a solução foi filtrada em funil de buchner e lavada com água gelada. O composto seco ao ar. Sólido avermelhado. Rendimento: 0,66 g (27 %). P.f.: 203-205°C (207-209°C) [12] IV (v_{\max}/cm^{-1}): 3405 (O-H), 1507, 1337, 1135, 845, 755, 673.

(E)-4-((4-clorofenil)diazenil)fenol (**12c**)

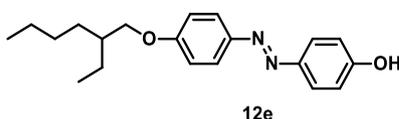
Síntese baseada em métodos da literatura. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 0,635 g (5 mmol) de *p*-cloroanilina (**11c**), 1,25 mL (40,8 mmol) de HCl e 5 mL de água, a mistura foi aquecida brandamente até a completa dissolução da anilina. A solução resultante foi resfriada abaixo de 5°C com agitação constante. Uma solução gelada de NaNO₂ (0,345 g – 5 mmol) em 2 mL de água foi adicionada lentamente, de maneira que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse 5 °C, durante 10 min. A suspensão resultante foi adicionada lentamente sobre uma solução de 0,47 g (5 mmol) de fenol em 5 mL de NaOH (aq.) 2 M, mantida a 5 °C em um béquer de 100 mL. A suspensão alaranjada resultante foi agitada constantemente por 5 min, sob banho de gelo, sendo os cristais coletados por filtração sob vácuo. Sólido vermelho. Rendimento: 0,7611 g (65,12 %). P.f.: 154-158°C (lit. 154-156°C). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3202; 1589; 1477; 1227; 839; 546.

(E)-4-((4-metóxi)fenil)diazenil)fenol (**12d**)



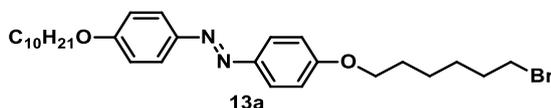
Este composto foi sintetizado de acordo com metodologia descrita na literatura. Em um béquer de 100 mL foram adicionados 0,500 g (4,06 mmol) da *p*-anisidina (**11d**), 1,95 mL (24,36 mmol) de HCl e 4 mL de água, a mistura foi aquecida brandamente até a completa dissolução da anilina. A solução resultante foi resfriada abaixo de 5°C com agitação constante. Uma solução gelada de NaNO₂ (0,448g – 6,5 mmol) em 3 mL de água sob agitação. À solução de sal de diazônio formada, foi adicionada a uma solução gelada de fenol (0,490 g – 4,87 mmol) em 4 mL de NaOH(aq.) 7 M, mantendo-se a temperatura entre 0-5°C. A mistura resultante foi deixada sob agitação por 45 minutos e acidificada com HCl concentrado. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água gelada, e seco ao ar. Depois de seco o precipitado resultante foi lavado com éter de petróleo. Sólido marrom avermelhado. Rendimento: 0,800 g (86,4 %). P.f.: 138-142 °C (lit. 137-140 °C) [12]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3426; 2957; 2839; 1599; 1497; 1238; 840.

(E)-4-((4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazenil)fenol (**12e**)



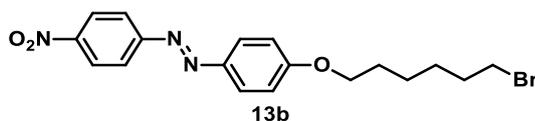
Seguindo procedimento anterior. Sólido amarelo. Rendimento: 0,75 g (28,4%). Pf.: 89-93°C (lit. 91-92°C) [75]. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3410; 2921; 2833; 1610; 1479; 1235; 851.

(E)-1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-(deciloxi)fenil)diazeno (**13a**)



O composto **12a** (3 mmol; 1,07g) e K_2CO_3 (1,25g; 9 mmol) foram dissolvidos em acetona num balão com sistema de refluxo e sob agitação por 15 minutos. O 1,6-dibromohexano (4,38g; 18 mmol) é adicionado gota-a-gota na mistura reacional e o sistema é refluxado por um período de 24 horas acompanhado por CCD-SiO₂, (eluyente: hexano/acetato 3:1). Após o período de reação a solução ainda quente é filtrada e lavada com acetona. Os filtrados são coletados e rotaevaporados, aos extratos concentrados é adicionado éter de petróleo gelado e o precipitado resultante é filtrado e lavado 3x com o mesmo solvente. Recristalizar em etanol com algumas gotas de água. Sólido amarelo-dourado. Rendimento: 0,607g (68,85%). P.f.: 107-108°C. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2857, 1603, 1578, 1493, 1250, 1163, 1032, 839, 647. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ /ppm: 7,86 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar-H), 6,98 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar-H), 4,03 (td, $J = 6,4, 1,7$ Hz, 4H, Ar-O-CH₂), 3,44 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -CH₂-Br), 1,9-1,2 (m, 24H, -CH₂-), 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H, -CH₃).

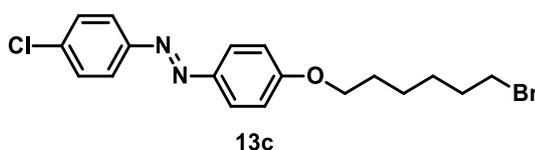
(E)-1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (**13b**)



Em um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 0,9 g (3,7 mmol) de (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (**12b**), butanona (50 mL), 8,95 g (37 mmol) de 1,6-dibromoexano, 3,84 g (28 mmol) de K_2CO_3 . A mistura reacional foi aquecida à temperatura de refluxo por 24h, sob agitação constante. A solução resultante foi filtrada à quente, lavada com acetona (70 mL) e um pouco de diclorometano (20 mL). O filtrado foi seco em evaporador rotatório, obtendo um extrato concentrado oleaginoso. Ao produto, foram adicionados 100 mL de hexano gelado, para retirar o excesso de 1,6-dibromoexano; o precipitado formado foi mantido sob refrigeração por 1h, e em seguida filtrado em funil de büchner, lavou-se com hexano gelado (50 mL). O composto obtido foi dissolvido em diclorometano (30 mL), e transferido para um funil

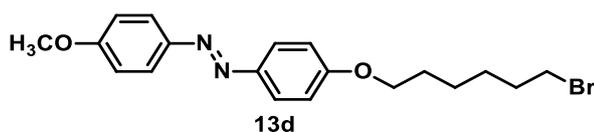
de separação, 30 mL de água foram adicionados e a fase orgânica foi separada. Logo após, foi extraída com solução HCl (10%, 1 x 40 mL), solução saturada de Na₂CO₃ (1 x 40 mL), e água (1 x 40 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e em seguida o solvente foi removido por pressão reduzida. O produto foi isolado em coluna cromatográfica com gradiente de eluente Hexano / Acetato de Etila (20:1 – 15:6). Sólido cristalino vermelho. Rendimento de 1,023 g (68,2%). P.f.: 77-79 °C. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2946, 2874, 1603, 1578, 1515, 1338, 1250, 1145, 855, 694, 647. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ /ppm: 8,42 – 8,30 (m, 2H, Ar-H), 7,99 (d, $J = 2,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,95 (d, $J = 2,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 4,07 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, Ar-O-CH₂), 3,44 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,09 – 1,74 (m, 2H, -CH₂-), 1,72 – 1,41 (m, 4H, -CH₂-). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 162,9; 156,1; 148,3; 146,9; 125,7; 124,8; 123,2; 114,9; 68,3; 33,9; 32,7; 29,1; 28,0; 25,4.

(E)-1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-clorofenil)diazeno (**13c**)



Seguindo procedimento anterior. Sólido cristalino laranja. Rendimento de 0,89 g (74,2%). P.f.: 82-85 °C. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2938, 2857, 1611, 1579, 1466, 1242, 1089, 847, 647. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ /ppm: (m, 4H, Ar-H), 7,46 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, Ar-H, Ar-O-CH₂), 3,44 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -CH₂-Br), 1,86 (m, 4H), 1,65 – 1,38 (m, 4H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 161,82; 151,14; 146,74; 136,09; 129,27; 129,25; 129,23; 129,22; 129,20; 129,18; 124,88; 124,87; 124,85; 123,80; 123,78; 123,76; 123,69; 121,35; 114,76; 114,74; 114,72; 114,27; 68,10; 33,73; 32,65; 29,01; 27,90; 25,27; 25,26.

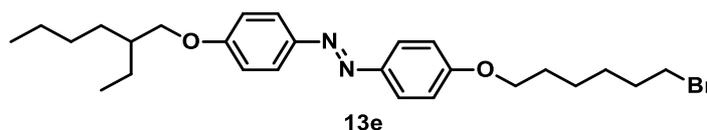
(E)-1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-metoxifenil)diazeno (**13d**)



Seguindo procedimento idêntico a síntese de **13a**, utilizando o composto azo **12d**. Sólido cristalino amarelo. Rendimento de 1,12 g (84,6%). P.f.: 101-104 °C. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2946, 2857, 1595, 1579, 1507, 1322, 1250, 1145, 1024, 839, 767, 639. RMN ¹H

(200 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,87 (dd, J = 9,0, 2,1 Hz, 4H, Ar-H), 7,00 (dd, J = 9,0, 3,4 Hz, 4H, Ar-H), 4,04 (t, J = 6,4 Hz, 2H, Ar-O-CH₂), 3,89 (s, 3H), 3,44 (t, J = 6,7 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1,90 (m, 4H, -CH₂-), 1,57 – 1,47 (m, 4H, -CH₂-). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 161,53; 161,07; 147,10; 146,99; 124,32; 124,30; 114,67; 114,65; 114,63; 114,17; 114,16; 114,14; 99,99; 68,03; 55,55; 33,74; 32,66; 29,04; 27,92; 25,29.

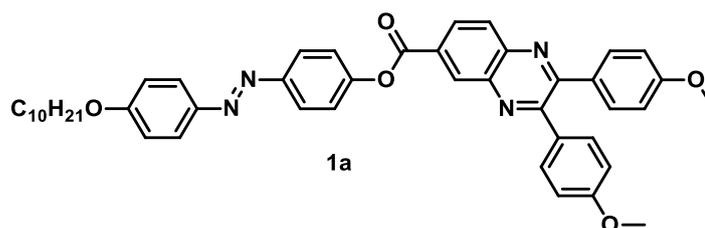
(E)-1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazeno (**13e**)



Seguindo procedimento anterior. Sólido cristalino amarelo. Rendimento de 0,71 g (62,6%). P.f.: 70-72 °C. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2930, 2866, 1603, 1507, 1242, 1137, 1016, 839. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,86 (d, J = 8,9 Hz, 4H, Ar-H), 6,99 (dd, J = 8,8, 1,7 Hz, 4H, Ar-H), 4,04 (t, J = 6,3 Hz, 2H, Ar-O-CH₂-), 3,92 (d, J = 5,7 Hz, 2H, Ar-O-CH₂-), 3,44 (t, J = 6,7 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,02 – 1,67 (m, 5H, -CH₂-), 1,66 – 1,25 (m, 12H), 0,93 (m, 6H).

5.2.2. Compostos Finais

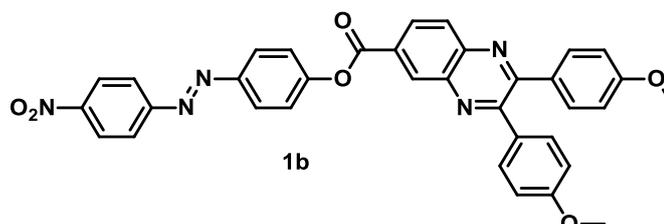
(E)-4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenil 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**1a**)



Sob atmosfera de Argônio, uma mistura de **4** (0,200 g; 0,517 mmol) e **12a** (0,201 g; 0,569 mmol) dissolvido em 10 mL de clorofórmio foi adicionado DMAP (0,082g; 0,672 mmol) a temperatura de banho de gelo. A solução ficou sob agitação por 30 minutos. O banho de gelo foi retirado e por fim foi adicionado DCC (0,138 g, 0,672 mmol) e a mistura ficou sob agitação por 24h a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e o filtrado foi coletado e rotaevaporado obtendo um sólido marrom. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (4:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido amarelo após

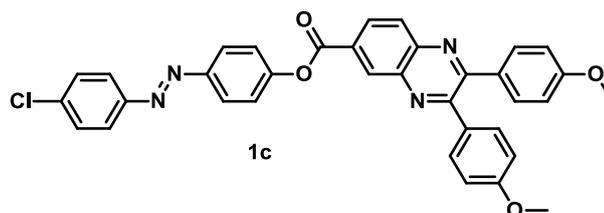
recristalização em acetona. Rendimento: 0,28 g (74,8%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2857, 1732, 1603, 1251, 1169, 1049, 852. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,05 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 8,45 (dd, $J = 8,8, 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,22 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,96 (dd, $J = 13,6, 8,9$ Hz, 4H), 7,56 (dd, $J = 8,7, 3,6$ Hz, 4H), 7,44 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,01 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,90 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H), 4,05 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 3,85 (s, 6H), 1,87 – 1,78 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,41 – 1,22 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 164,27; 161,82; 160,69; 160,53; 155,04; 154,22; 152,32; 150,59; 146,78; 143,44; 140,21; 132,61; 131,43; 131,29; 131,16; 131,13; 129,89; 129,51; 129,26; 124,81; 123,81; 122,16; 114,74; 113,89; 68,41; 55,34; 33,95; 31,90; 29,57; 29,56; 29,39; 29,32; 29,20; 26,02; 25,60; 24,94; 22,68; 14,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 723,3541 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$. Encontrado: m/z 723,3538 [$(\text{M} + \text{H})^+$, 100 %].

(E)-4-((4-(nitro)fenil)diazenil)fenil 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato
(1b)



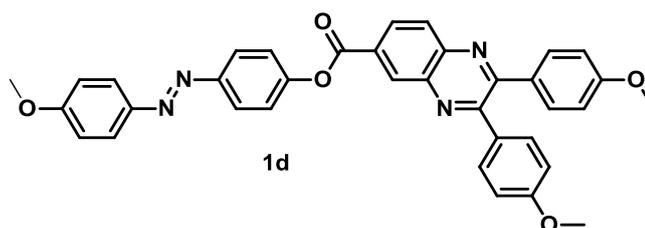
Segundo procedimento anterior. Utilizando o composto **12b**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (2:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido vermelho após recristalização em acetona/etanol. Rendimento: 0,21 g (70,2%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2930, 1748, 1611, 1523, 1338, 1242, 1169, 1065, 832. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,06 (d, $J = 1,3$ Hz, 1H), 8,44 (m, 3H), 8,24 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 8,08 (t, $J = 9,3$ Hz, 4H), 7,55 (m, 6H), 6,91 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 3,86 (s, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 164,12; 160,78; 160,52; 155,65; 155,16; 154,31; 153,97; 150,09; 149,46; 148,72; 143,56; 140,14; 131,10; 129,65; 124,87; 123,50; 113,75; 51,08; 41,83; 20,16. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 612,1878 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$. Encontrado: m/z 612,1874 [$(\text{M} + \text{H})^+$, 100 %].

(E)-4-((4-(cloro)fenil)diazenil)fenil 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato
(1c)



Seguindo procedimento anterior. Utilizando o composto **12c**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (2:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido laranja após recristalização em acetona/etanol. Sólido laranja. Rendimento: 0,17 g (64%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2930, 1740, 1604, 1507, 1251, 1177, 1024, 839. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm 9,06 (dd, $J = 1,9, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,46 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,24 (dd, $J = 8,7, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,04 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,90 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,57 (dd, $J = 8,9, 7,7$ Hz, 4H, Ar-H), 7,49 (dd, $J = 10,8, 8,9$ Hz, 4H, Ar-H), 6,91 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H, Ar-H), 3,86 (s, 6H, Ar-O-CH₃). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 164,18; 160,71; 160,55; 155,09; 154,26; 153,09; 150,90; 150,21; 143,47; 140,19; 137,03; 132,66; 131,44; 131,29; 131,13; 131,09; 129,72; 129,55; 129,37; 129,23; 124,29; 124,17; 122,34; 113,90; 55,36; 33,96; 25,62; 24,94. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 601,1637 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 601,1641 [(M + H)⁺, 100 %].

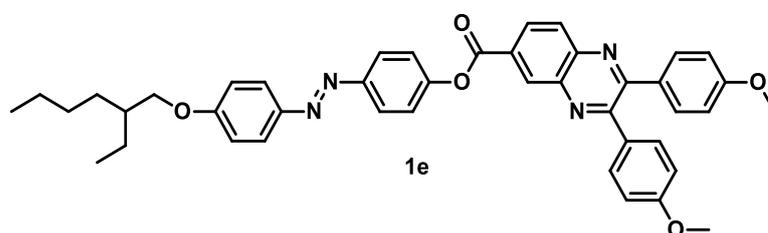
(E)-4-((4-(metoxi)fenil)diazenil)fenil 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato
(**1d**)



Seguindo procedimento anterior. Utilizando o composto **12d**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (3:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido amarelo após recristalização em acetona. Rendimento: 0,21 g (71,6 %). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2933, 1732, 1603, 1234, 1177, 1032, 832. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,05 (dd, $J = 1,9, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,45 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,22 (dd, $J = 8,7, 0,4$ Hz, 1H, Ar-H), 8,02 – 7,97 (m, 2H, Ar-H), 7,96 – 7,91 (m, 2H, Ar-H), 7,58 – 7,53 (m, 4H, Ar-H), 7,47 – 7,42 (m, 2H, Ar-H), 7,05 – 7,00 (m, 2H, Ar-H), 6,92 – 6,88 (m, 4H), 3,90 (s, 3H,

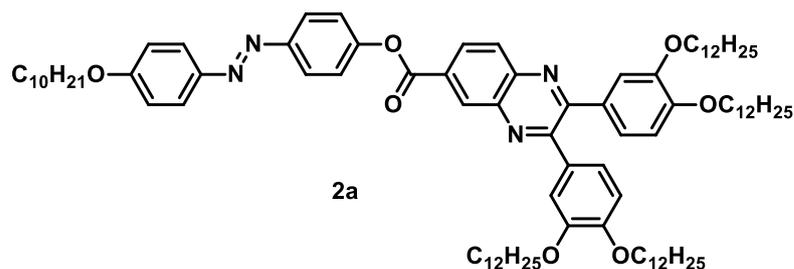
-OCH₃), 3,84 (d, $J = 0.4$ Hz, 6H, OCH₃). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,25; 162,16; 160,69; 160,53; 155,03; 154,21; 152,37; 150,55; 146,96; 143,44; 140,20; 132,61; 131,44; 131,29; 131,17; 131,13; 129,87; 129,51; 129,25; 124,82; 123,84; 123,82; 123,62; 122,19; 122,17; 122,14; 121,34; 114,28; 114,27; 114,25, 113,89; 55,60; 55,35. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 597,2132 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 597,2131 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-4-((4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazenil)fenil 2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**1e**)



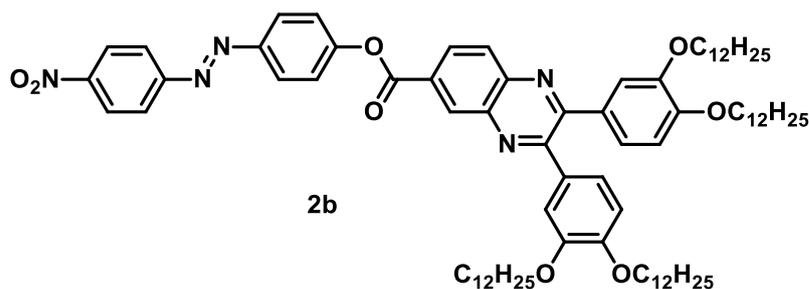
Seguido procedimento anterior. Utilizando o composto **12e**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (4:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido amarelo após recristalização em acetona. Rendimento: 0,171 g (63,6 %). IV (v_{\max}/cm^{-1}): 2962, 2922, 1732, 1603, 1242, 1177, 1024, 823. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,04 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,45 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,22 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,92 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,55 (dd, $J = 8,8, 7,7$ Hz, 4H, Ar-H), 7,44 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 6,89 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 3,93 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, Ar-O-CH₂-), 3,84 (s, 6H, Ar-OCH₃), 1,81 – 1,70 (m, 1H, -CH-), 1,54 – 1,24 (m, 8H, -CH₂-), 0,98 – 0,82 (m, 6H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,27; 162,08; 160,69; 160,53; 155,04; 154,22; 152,30; 150,60; 146,75; 143,44; 140,21; 132,61; 131,44; 131,29; 131,17; 131,13; 129,89; 129,51; 129,27; 124,80; 123,80; 122,16; 121,62; 114,77; 113,89; 70,90; 55,35; 39,36; 30,51; 29,09; 23,86; 23,05; 14,09; 14,07; 11,13. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 695,3228 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 695,3231 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxilato (**2a**)



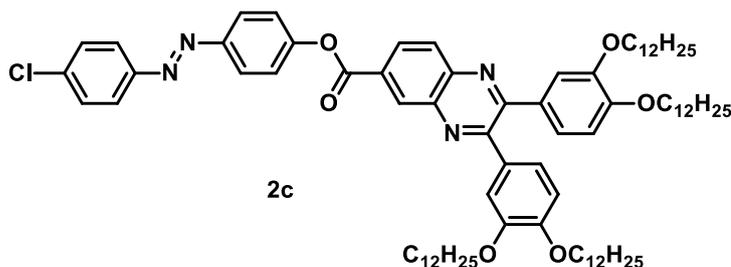
Sob atmosfera de Argônio, uma mistura de **8** (0,300 g; 0,282 mmol) e **12a** (0,120 g; 0,339 mmol) dissolvido em 10 mL de clorofórmio foi adicionado DMAP (0,045 g; 0,366 mmol) a temperatura de banho de gelo. A solução ficou sob agitação por 30 minutos. O banho de gelo foi retirado e por fim foi adicionado DCC (0,075 g, 0,366 mmol) e a mistura ficou sob agitação por 24h a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e o filtrado foi coletado e rotaevaporado obtendo um sólido marrom. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (4:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido amarelo após recristalização em acetona/etanol (3:1). Rendimento: 0,28 g (70,8%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1732, 1611, 1258, 1177, 1137, 1049. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 9,06 (dd, $J = 1,9, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,46 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H), 8,23 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 8,03 – 7,97 (m, 2H), 7,96 – 7,90 (m, 2H), 7,48 – 7,42 (m, 2H), 7,20 – 7,10 (m, 4H), 7,05 – 6,99 (m, 2H), 6,85 (dd, $J = 8,4, 1,7$ Hz, 2H), 4,09 – 3,98 (m, 7H), 3,85 (td, $J = 6,6, 2,4$ Hz, 4H), 1,90 – 1,79 (m, 6H), 1,78 – 1,69 (m, 4H), 1,54 – 1,20 (m, 86H), 0,92 – 0,84 (m, 18H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 201,53; 164,28; 161,86; 155,25; 154,38; 152,33; 150,62; 150,38; 150,24; 148,79; 146,79; 143,38; 140,17; 132,59; 131,19; 129,88; 129,85; 129,48; 129,24; 124,84; 124,81; 123,85; 123,81; 123,12; 122,91; 122,16; 114,74; 113,08; 69,23; 69,19; 68,40; 31,94; 31,90; 29,76; 29,71; 29,68; 29,66; 29,57; 29,56; 29,47; 29,44; 29,39; 29,32; 29,23; 29,20; 29,16; 26,04; 26,02; 22,69; 14,11. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1401,0672 ($M + H$) $^+$. Encontrado: m/z 1401,0665 [$(M + H)^+$, 100 %].

(E)-4-((4-(nitro)fenil)diazenil)fenil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxilato (**2b**)



Seguindo procedimento anterior utilizando **12b**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (3:1) e clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido laranja após recristalização em acetona/metanol. Rendimento: 0,21 g (60,3%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1740, 1603, 1532, 1338, 1258, 1185, 1137, 1057, 863. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,06 (dd, $J = 1,9, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,45 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,41 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, Ar-H), 8,24 (d, $J = 8,7$ Hz 1H, Ar-H), 8,11 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,17 (m, 2H, Ar-H), 7,13 (dd, $J = 4,7, 2,1$ Hz, 2H, Ar-H), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t, $J = 6,2$ Hz, 4H, Ar-O-CH $_2$ -), 3,85 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, Ar-O-CH $_2$ -), 1,90 – 1,79 (m, 4H, -CH $_2$ -), 1,78 – 1,67 (m, 4H, -CH $_2$ -), 1,53 – 1,18 (m, 72H, -CH $_2$ -), 0,88 (m, 12H, -CH $_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 164,10; 155,62; 155,34; 154,50; 153,99; 152,68; 150,48; 150,29; 150,14; 148,79; 143,47; 140,11; 132,69; 131,16; 131,08, 129,58; 29,51; 129,16; 124,86; 124,76; 124,74; 123,49; 123,11; 122,90; 122,55; 115,30; 115,22; 113,05; 100,96; 69,24; 69,18; 31,93; 29,76; 29,71; 29,68; 29,65; 29,47; 29,44; 29,39; 29,38; 29,22; 29,15; 26,04; 22,69, 14,11. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1288,8975 ($M + H$) $^+$. Encontrado: m/z 1288,8972 [$(M + H)$] $^+$, 100 %].

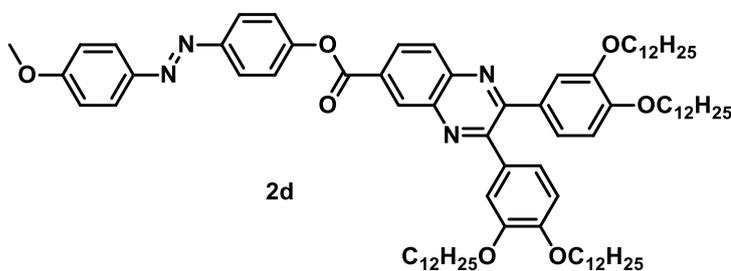
(E)-4-((4-(cloro)fenil)diazenil)fenil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxilato (**2c**)



Seguindo procedimento anterior utilizando **12c**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (3:1) seguido de

clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido laranja após recristalização em acetona. Rendimento: 0,16 g (66,5%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1740, 1635, 1587, 1434, 1266, 1137, 824. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,06 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,45 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,24 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,04 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,90 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,49 (dd, $J = 11,7, 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 7,17 (m, 2H, Ar-H), 7,13 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 6,85 (dt, $J = 8,0, 1,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, Ar-O-CH₂-), 3,85 (td, $J = 6,6, 2,0$ Hz, 4H, Ar-O-CH₂-), 1,88 – 1,79 (m, 4H, -CH₂-), 1,78 – 1,68 (m, 4H, -CH₂-), 1,34 – 1,19 (m, 72H, -CH₂-), 0,91 – 0,85 (m, 12H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 164,32; 155,25; 154,67; 153,15; 150,79; 150,49; 148,55; 143,52; 139,90; 136,71; 129,75; 129,37; 129,20; 124,29; 124,17; 122,90; 122,34; 69,23; 69,18; 31,94; 29,76; 29,72; 29,68; 29,66; 29,47; 29,44; 29,40; 29,38; 29,22; 29,15; 26,04; 22,70; 14,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1277,8734 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1277,8729 [(M + H)⁺, 100 %].

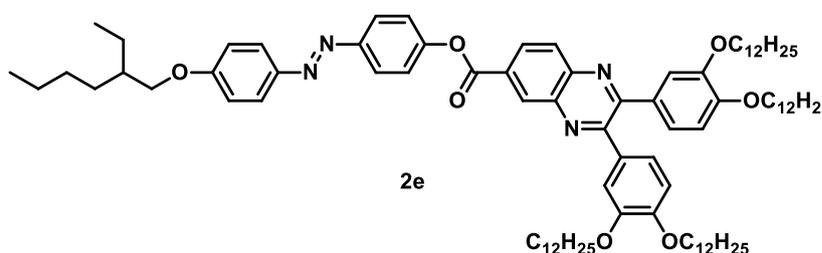
(E)-4-((4-(metoxi)fenil)diazenil)fenil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxilato (**2d**)



Seguindo procedimento anterior utilizando **12d**. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (3:1) seguido de clorofórmio/acetato de etila (2:1) como eluente. Foi obtido um sólido laranja após recristalização em acetona. Rendimento: 0,14 g (58,4%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1740, 1660, 1595, 1266, 1194, 1137, 847, 759. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 9,06 (dd, $J = 1,9, 0,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,46 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,23 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, Ar-H), 8,00 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,95 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,45 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,17 (d, 8,31 Hz, 2H, Ar-H), 7,12 (dd, $J = 4,6, 2,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, Ar-H), 6,85 (dd, $J = 8,4, 1,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (t, $J = 6,0$ Hz, 4H, Ar-O-CH₂-), 3,91 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3,85 (td, $J = 6,6, 2,4$ Hz, 4H, Ar-O-CH₂-), 1,88 – 1,78 (m, 4H, -CH₂-), 1,78 – 1,67 (m, 4H, -CH₂-), 1,43 – 1,19 (m, 72H, -CH₂-),

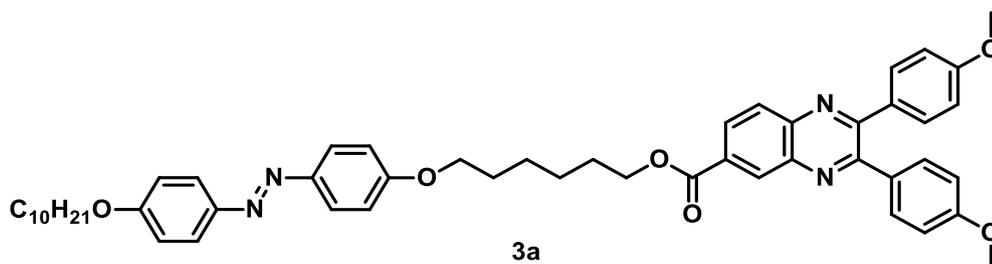
0,96 – 0,79 (m, 12H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,28; 162,16; 155,23; 154,41; 152,37; 150,56; 150,40; 150,23; 148,75; 146,95; 143,38; 140,13; 132,59; 131,15; 129,83; 129,49; 124,82; 123,84; 123,08; 122,18; 121,35; 115,25; 115,19; 114,25; 113,86; 113,06; 69,22; 69,18; 55,60; 31,94; 29,76; 29,72; 29,68; 29,66; 29,47; 29,44; 29,40; 29,38; 29,22; 29,15; 26,04; 22,70; 14,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1273,9230 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1273,9237 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-4-((4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazenil)fenil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)quinoxalina-6-carboxilato (**2e**)



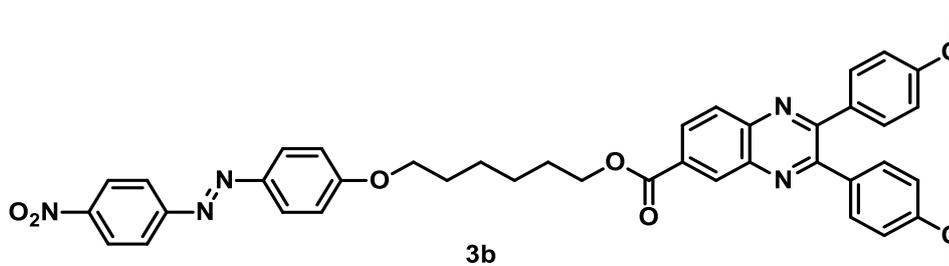
Seguindo procedimento anterior. Rendimento: 0,16 g (48,9%). IV (v_{\max}/cm^{-1}): 2922, 2849, 1740, 1595, 1250, 1177, 1137, 1041, 839. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,06 (d, J = 1,5 Hz, 1H, Ar-H), 8,46 (dd, J = 8,7, 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 8,23 (d, J = 8,5 Hz, 1H, Ar-H), 8,00 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,93 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,45 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,22 – 7,06 (m, 4H, Ar-H), 7,02 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 6,85 (dd, J = 8,5, 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (t, J = 6,5 Hz, 4H, Ar-OCH₂-), 3,94 (d, J = 6,1 Hz, 2H, Ar-OCH₂CH-), 3,85 (td, J = 6,6, 2,1 Hz, 4H, Ar-OCH₂-), 1,88 – 1,68 (m, 9H, -CH₂-), 1,48 – 1,18 (m, 80H, -CH₂-), 0,99 – 0,79 (m, 18H, -CH₃). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,30; 162,10; 155,23; 154,41; 152,32; 150,62; 150,42; 150,25; 148,80; 148,78; 146,77; 143,39; 140,15; 132,60; 131,23; 131,18; 129,87; 129,50; 129,25; 124,80; 123,81; 123,09; 122,92; 122,17; 115,30; 114,78; 113,09; 70,91; 69,24; 69,20; 39,38; 31,95; 30,53; 29,77; 29,72; 29,69; 29,66; 29,48; 29,45; 29,40; 29,39; 29,23; 29,16; 29,10; 26,05; 23,87; 23,05; 22,70; 14,12; 14,09; 11,13. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1372,0325 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1372,0323 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**3a**)



Para um balão de 50 mL equipado com condensador foi adicionado o composto **4** (0,100 g; 0,26 mmol), K_2CO_3 (0,15g; 1,05mmol) e 8 mL de DMF. Após a solubilização do ácido foi adicionado o composto azo (**13a**) (0,141g; 0,233 mmol) e por fim uma quantidade catalítica de TBAB. A mistura ficou sob refluxo e agitação por 24 horas sendo acompanhado por CCD-SiO₂ (eluente: hexano/acetato de etila (3:1)). Após o término da reação a mistura foi vertida em 100 ml de água destilada gelada e o precipitado formado foi filtrado e lavado com água gelada. O sólido bruto foi recristalizado em etanol e purificado por coluna cromatográfica utilizando clorofórmio/hexano (1:1) como eluente. Rendimento: 0,156 (73,46 %). IV (ν_{max}/cm^{-1}): 2922, 1716, 1603, 1242, 1137, 1016, 855. RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz,) δ /ppm: 8,83 (d, J = 1,5 Hz, 1H, Ar-H), 8,31 (d, J = 4.9 Hz, 1H, Ar-H), 8,15 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,83 (m, J = 4.9 Hz, 4H, Ar-H), 7,52 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 4H, Ar-H), 7,16 – 6,78 (m, 8H, Ar-H), 4,43 (t, J = 6.3 Hz, 2H, -CH₂-O-), 4,19 – 3,93 (m, 4H, Ar-O-CH₂-), 3,93 – 3,68 (s, 6H, Ar-O-CH₃), 1,81 (m, 6H), 1,28 (m, 18H), 0,87 (t, J = 6.4 Hz, 3H, -CH₂-CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz) δ ppm: 166,01; 161,14; 160,39; 154,62; 153,96; 146,86; 143,06; 140,10; 131,40; 131,00; 129,13; 124,29; 114,61; 113,84; 68,29; 68,06; 65,47; 55,32; 31,92; 31,22; 29,59; 29,42; 28,69; 26,04; 22,71; 14,02. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 823,4429 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 823,4428 [(M + H)⁺, 100 %].

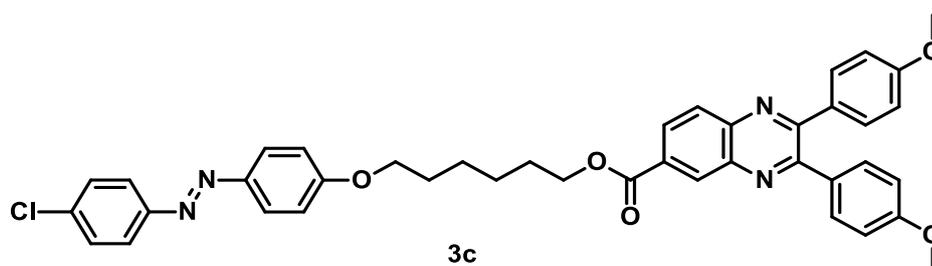
(E)-6-(4-((4-(nitro)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**3b**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13b**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando clorofórmio/hexano (3:1) como eluente

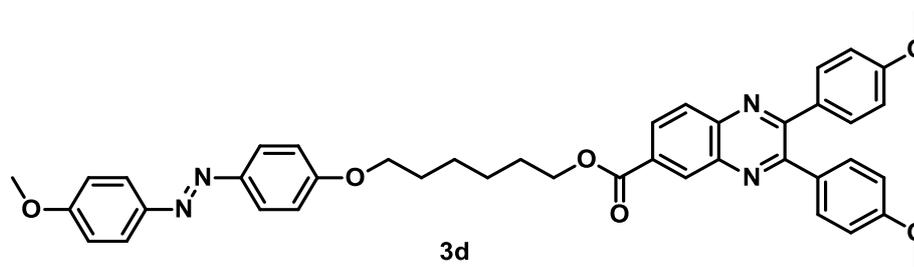
e recristalizado em álcool isopropílico. Sólido laranja. Rendimento: 0,221g (52,89%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2938, 2857, 1716, 1611, 1523, 1338, 1250, 1177, 1089, 1016, 847. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,84 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 8,41 – 8,27 (m, 3H), 8,14 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,94 (dd, $J = 8,0, 5,1$ Hz, 4H), 7,51 (dd, $J = 8,8, 2,2$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,88 (dd, $J = 8,8, 2,3$ Hz, 4H), 4,44 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H), 4,09 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 3,84 (s, 6H), 1,89 (m, 4H), 1,64 (m, 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) δ/ppm : 166,80; 163,63; 160,75; 157,39; 152,05; 150,40; 147,88; 147,23; 147,04; 146,37; 132,95; 130,51; 128,51; 127,80; 125,17; 124,65; 121,90; 121,52; 121,14; 116,45; 112,29; 69,66; 66,74; 56,08; 29,32; 28,80; 26,58. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 712,2766 ($\text{M} + \text{H}$)⁺. Encontrado: m/z 712,2768 [$(\text{M} + \text{H})^+$, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(cloro)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**3c**)



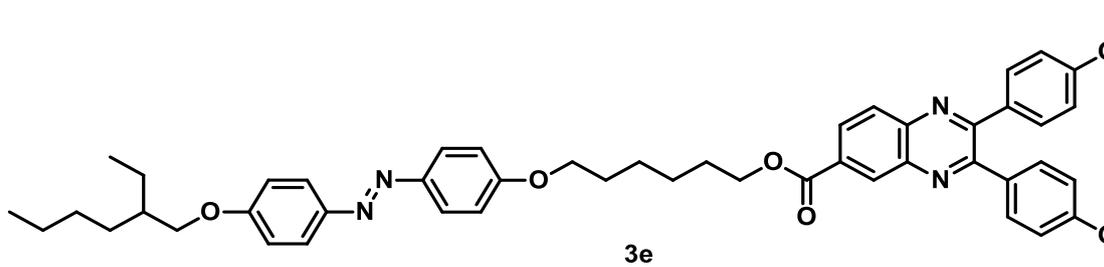
Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13c**. o composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano/clorofórmio (3:1) como eluente. O sólido foi recristalizado em álcool isopropílico obtendo um sólido amarelo. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2946, 2857, 1716, 1603, 1250, 1169, 1024, 839. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,84 (s, 1H), 8,32 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 8,14 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,84 (dd, $J = 11,7, 8,8$ Hz, 4H), 7,60 – 7,39 (m, 6H), 6,98 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,88 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H), 4,43 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 4,06 (t, $J = 6,1$ Hz, 2H), 3,83 (s, 6H), 1,88 (m, 4H), 1,60 (m, 4H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 166,03; 161,83; 16,53; 160,44; 154,67; 153,96; 151,06; 146,63; 143,06; 140,16; 136,03; 131,54; 131,38; 131,22; 131,13; 130,98; 129,21; 129,17; 129,12; 124,85; 123,80; 114,71; 113,85; 113,83; 68,14; 65,44; 55,41; 29,08; 28,67; 25,92; 25,79. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 701,2527 ($\text{M} + \text{H}$)⁺. Encontrado: m/z 701,2525 [$(\text{M} + \text{H})^+$, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(metoxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**3d**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13d**. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano/clorofórmio (3:1) como eluente. O sólido foi recristalizado em álcool isopropílico obtendo um sólido amarelo. IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2938, 2843, 1716, 1603, 1499, 1250, 1177, 1016, 839. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 8,85 (s, 1H), 8,33 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 8,16 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,86 (dd, $J = 8,7, 4,0$ Hz, 4H), 7,57 – 7,47 (m, 4H), 6,99 (dd, $J = 8,8, 2,4$ Hz, 4H), 6,89 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 4,44 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 4,06 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,84 (s, 6H), 1,86 (m, 4H), 1,61 (m, 4H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 166,04; 161,47; 161,10; 160,53; 160,40; 154,64; 153,98; 147,05; 146,89; 143,07; 140,18; 131,55; 131,39; 131,23; 131,16; 131,01; 129,17; 129,13; 124,31; 114,6; 114,13; 113,86; 113,83; 68,02; 65,47; 55,55; 55,34; 29,13; 28,69; 25,94; 25,82. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 697,3021 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$. Encontrado: m/z 697,3026 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 100 %].

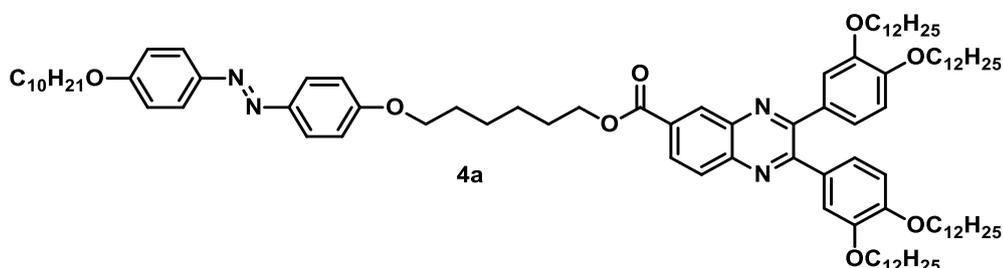
(E)-6-(4-((4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(4-metoxifenil)quinoxalina-6-carboxilato (**3e**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13e**. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano/clorofórmio (3:1) como eluente. O sólido foi recristalizado em álcool isopropílico obtendo um sólido amarelo. Rendimento: 0,214 g (56%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2930, 2849, 1716, 1596, 1242, 1177, 1032, 839. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 8,85 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,32 (dd, $J = 8,7, 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 8,15 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,84 (dd, $J = 9,0, 4,3$ Hz, 4H, Ar-H), 7,52 (dd, $J = 8,8, 5,9$ Hz, 4H, Ar-H), 6,98 (dd, $J = 9,0, 4,2$ Hz, 4H, Ar-H), 6,88 (dd, $J = 8,8, 3,9$ Hz, 4H, Ar-H), 4,44 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, Ar-(COOCH₂)-), 4,06 (t, $J = 6,4$ Hz,

2H, Ar-O-CH₂), 3,92 (d, J = 5,6 Hz, 2H, Ar-O-CH₂-), 3,84 (s, 6H, Ar-O-CH₃), 1,93 – 1,83 (m, 4H, -CH₂-), 1,76 (dt, J = 12,1, 5,9 Hz, 1H, -CH-), 1,45 (m, 10H, CH₂), 0,98 – 0,89 (m, 6H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,03; 161,42; 161,04; 160,56; 160,43; 154,64; 153,98; 146,98; 146,90; 143,08; 140,20; 131,56; 131,39; 131,30; 131,23; 131,04; 129,17; 129,11; 124,27; 114,68; 114,66; 114,64; 113,87; 113,84; 99,99; 70,85; 68,10; 65,45; 55,33; 39,38; 30,52; 29,41; 29,14; 29,09; 28,69; 25,94; 25,82; 23,86; 23,04; 14,07; 11,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 795,4116 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 795,4119 [(M + H)⁺, 100 %].

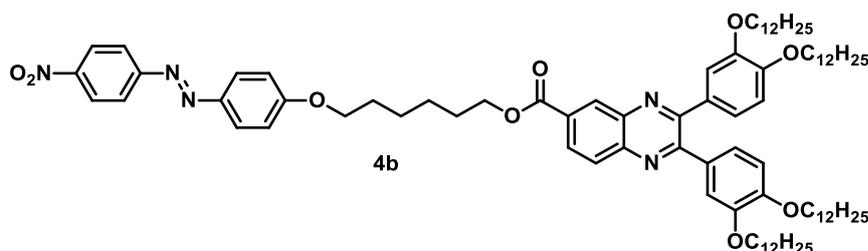
(E)-6-(4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-quinoxalina-6-carboxilato (**4a**)



Procedimento idêntico ao anterior utilizando o compostosto **13a** e o ácido **8**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (5:1) e clorofórmio/acetato de etila (3:1) como eluente e recristalizado em butanol. Sólido amarelo. Rendimento: 0,11g (52,9%). IV (v_{max}/cm^{-1}): 2922, 2849, 1716, 1603, 1515, 1242, 1145, 1016, 855. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,86 (dd, J = 1,9, 0,5 Hz, 1H, Ar-H), 8,33 (dd, J = 8,7, 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 8,17 (d, J = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,86 (dd, J = 9,1, 2,7 Hz, 4H, Ar-H), 7,15 (dt, J = 8,3, 2,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,09 (dd, J = 11,6, 2,1 Hz, 2H, Ar-H), 6,99 (d, J = 9,1 Hz, 4H, Ar-H), 6,85 (dd, J = 9,2, 7,4 Hz, 2H, Ar-H), 4,45 (t, J = 6,5 Hz, 2H, Ar-COOCH₂-), 4,07 – 3,99 (m, 8H, Ar-O-CH₂-), 3,83 (t, J = 6,7 Hz, 4H, Ar-O-CH₂-), 1,94 – 1,78 (m, 12H, -CH₂-), 1,76 – 1,70 (m, 4H, CH₂), 1,38 – 1,21 (m, 90H, -CH₂-), 0,92 – 0,86 (m, 15H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,04; 161,16; 161,05; 154,83; 154,18; 150,27; 150,13; 148,74; 148,73; 146,98; 146,92; 143,03; 140,13; 131,55; 131,37; 131,24; 131,01; 129,15; 129,09; 124,28; 123,02; 122,81; 115,31; 115,28; 114,64; 114,33; 113,19; 113,08; 69,20; 68,33; 68,10; 65,45; 64,44; 31,93; 31,89; 29,76; 29,70; 29,68; 29,65; 29,57; 29,55; 29,47; 29,43; 29,39; 29,37; 29,31; 29,22; 29,15; 28,70; 26,03; 25,93;

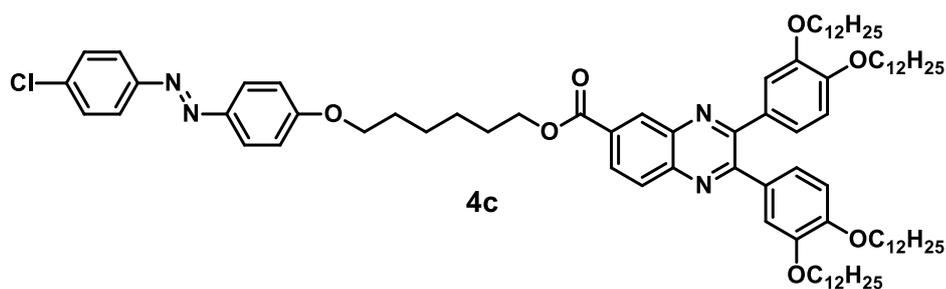
25,83; 25,36; 22,69; 14,11. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1501,1559 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1501,1560 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(nitro)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-quinoxalina-6-carboxilato (**4b**)



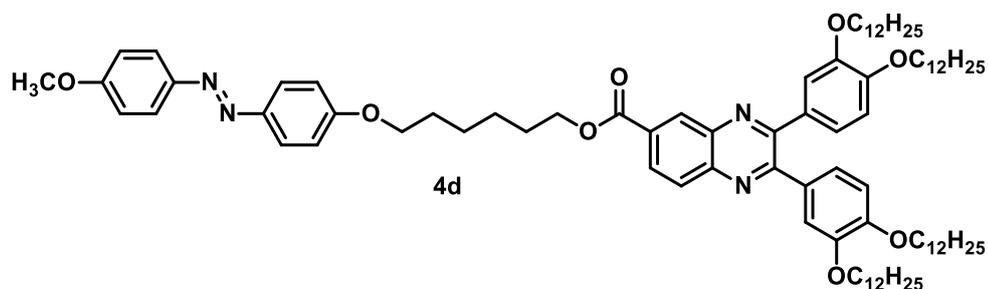
Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13b** e o ácido **8**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando clorofórmio/hexano (3:1) como eluente e recristalizado em acetona. Sólido laranja. Rendimento: 0,207 g (62,1%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1724, 1595, 1523, 1346, 1258, 1145, 863. RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 8,85 (d, J = 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 8,41 – 8,27 (m, 3H, Ar-H), 8,16 (d, J = 8,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,95 (dd, J = 11,1, 9,1 Hz, 4H, Ar-H), 7,14 (dt, J = 8,3, 2,1 Hz, 2H, Ar-H), 7,08 (dd, J = 9,3, 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 6,84 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 4,44 (t, J = 6,4 Hz, 2H, -COOCH₂-), 4,10 (t, J = 6,3 Hz, 2H, Ar-OCH₂), 4,00 (t, J = 6,7 Hz, 4H, Ar-OCH₂-), 3,82 (t, J = 6,5 Hz, 4H, Ar-H), 1,94 – 1,67 (m, 12H, -CH₂-), 1,46 – 1,17 (m, 76H, -CH₂-), 0,91 – 0,84 (m, 12H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 166,03; 162,83; 156,05; 154,84; 154,20; 150,33; 150,17; 148,77; 148,73; 148,20; 146,82; 143,04; 140,12; 131,55; 131,37; 131,21; 130,98; 129,17; 129,07; 125,59; 124,67; 123,07; 123,05; 123,03; 122,81; 115,35; 115,29; 114,90; 113,20; 113,07; 69,23; 68,30; 65,38; 31,93; 29,80; 29,75; 29,71; 29,70; 29,67; 29,65; 29,62; 29,47; 29,43; 29,38; 29,37; 29,23; 29,22; 29,15; 29,05; 28,69; 26,03; 25,88; 25,77; 22,72; 22,70; 22,69; 22,67; 22,65; 14,10. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1388,9863 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1388,9857 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(cloro)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-quinoxalina-6-carboxilato (**4c**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13c** e o ácido **8**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando clorofórmio/hexano (3:1) como eluente e recristalizado em álcool isopropílico. Sólido amarelo. Rendimento: 0,19 g (55,3%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1716, 1603, 1258, 1185, 1137, 839. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,86 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,33 (dd, $J = 9,2, 1,5$ Hz, 1H, Ar-H), 8,17 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar-H), 7,89 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,83 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,47 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,15 (dt, $J = 8,1, 1,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,09 (dd, $J = 11,3, 2,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 6,86 (dt, $J = 8,3, 1,9$ Hz, 2H, Ar-H), 4,45 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$), 4,08 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, Ar-OCH_2-), 4,01 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H, Ar-OCH_2-), 3,83 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, Ar-OCH_2-), 1,94 – 1,64 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1,59 – 1,06 (m, 76H, $-\text{CH}_2-$), 0,93 – 0,84 (m, 12H, $-\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 166,05; 161,85; 154,85; 154,20; 151,14; 150,29; 148,76; 148,72; 146,71; 143,04; 140,13; 136,06; 131,56; 131,37; 131,22; 131,00; 129,22; 124,86; 123,80; 123,03; 122,80; 115,29; 115,23; 114,74; 113,18; 113,06; 100,00; 69,21; 68,18; 31,94; 29,77; 29,72; 29,71; 29,69; 29,66; 29,48; 29,45; 29,40; 29,39; 29,24; 29,23; 29,15; 28,70; 26,04; 25,91; 22,70; 14,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1377,9623 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$. Encontrado: m/z 1377,9619 [$(\text{M} + \text{H})^+$, 100 %].

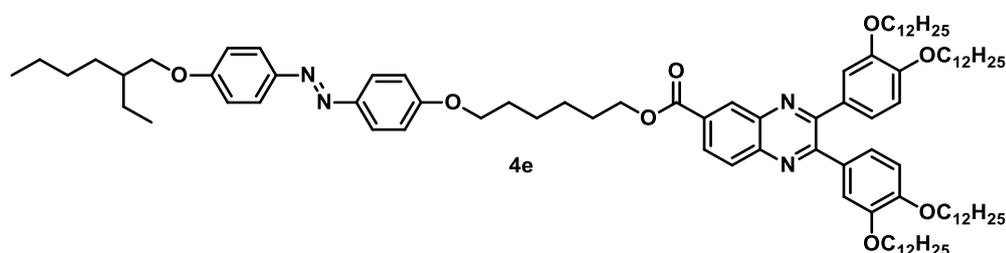
(E)-6-(4-((4-(metoxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-quinoxalina-6-carboxilato (**4d**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13d** e o ácido **8**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando clorofórmio/hexano (3:1) como

eluente e recristalizado em acetona. Sólido laranja. Rendimento: 0,221g (52,89%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2857, 1716, 1603, 1258, 1177, 1145, 847. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,84 (s, 1H, Ar-H), 8,33 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,15 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar-H), 7,86 (m, 4H, Ar-H), 7,19 – 6,96 (m, 8H, Ar-H), 6,85 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 4,44 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, Ar-COOCH₂-), 4,09 – 3,97 (m, 6H, Ar-OCH₂-), 3,88 – 3,79 (m, 7H, Ar-OCH₃ e Ar-OCH₂-), 1,96 – 1,68 (m, 12H, -CH₂-), 1,49 – 1,17 (m, 76H, -CH₂-), 0,86 (m, -CH₃, 12H). Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1374,01179 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1374,01178 [(M + H)⁺, 100 %].

(E)-6-(4-((4-(2-etilhexiloxi)fenil)diazenil)fenoxi)hexil-2,3-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-quinoxalina-6-carboxilato (**4e**)



Procedimento idêntico ao anterior, utilizando o composto **13e** e o ácido **8**. O sólido bruto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando um gradiente de hexano/acetato de etila (5:1) e clorofórmio/acetato de etila (3:1) como eluente e recristalizado em butanol. Sólido amarelo. Rendimento: 0,140 g (41,9%). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922, 2849, 1716, 1603, 1242, 1137, 1032, 839. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,85 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, Ar-H), 8,32 (dd, $J = 8,8, 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 8,16 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,85 (m, 4H, Ar-H), 7,14 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,08 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar-H), 7,03 – 6,89 (m, 4H, Ar-H), 6,84 (dd, $J = 8,4, 6,1$ Hz, 2H, Ar-H), 4,44 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, Ar-COOCH₂-), 4,09 – 3,98 (m, 6H, Ar-OCH₂-), 3,92 (d, $J = 5,7$ Hz, 2H, OCH₂CH-), 3,82 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, Ar-OCH₂), 1,97 – 1,62 (m, 13H, -CH₂-), 1,64 – 1,10 (m, 88H, -CH₂-), 1,00 – 0,81 (m, 18H, -CH₃). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 166,04; 161,42; 161,04; 154,83; 154,18; 150,27; 150,13; 148,75; 146,99; 146,88; 143,03; 140,13; 131,55; 131,02; 129,15; 124,27; 123,02; 115,29; 114,67; 114,64; 113,08; 111,54; 70,84; 69,20; 68,10; 65,45; 39,38; 31,93; 30,52; 29,76; 29,70; 29,68; 29,65; 29,47; 29,44; 29,39; 29,37; 29,22; 29,15; 29,09; 28,71; 26,03; 25,93; 25,83; 23,86; 23,04; 22,69; 14,11; 11,12. Massas: Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1473,1247 (M + H)⁺. Encontrado: m/z 1473,1251 [(M + H)⁺, 100 %].

Referências

Referências

- [1] JONES, A. L. R. **Soft Condensed Matter**. 1st. ed. New York, 2001.
- [2] CARRETTI, E.; DEI, L.; WEISS, R. G. Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. **Soft Matter**, v. 1, n. 1, p. 17, 2005.
- [3] PFLETSCHER, M. et al. A modular approach towards functional supramolecular aggregates – subtle structural differences inducing liquid crystallinity. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 55, p. 8549–8552, 2016.
- [4] CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. **Liquid Crystals Today**, v. v. 3, p. p.133-155, 1993.
- [5] GOODBY, J. W. et al. An introduction to materials discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 2631–2636, 2001.
- [6] CABRAL, M. G. B. **Síntese e estudo das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol**. 2013. 95 f. Universidade Federal da Paraíba. 2013.
- [7] FIGUEIREDO, A. M.; SALINAS, S. R. A. **The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties**, 1997.
- [8] PUGH, C.; AREHART, S. V. Induction of smectic layering in nematic liquid crystals using immiscible components . 1 . laterally attached side-chain liquid crystalline poly (norbornene) and their low molar mass analogs with hydrocarbon/fluorocarbon substituents induction of Sm. **Journal of American Chemical Society**, v. 119, n. 15, p. 3027–3037, 1997.
- [9] CESTARI, M. et al. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1",7"-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 84, n. 3, p. 1–20, 2011.
- [10] PARK, J. H. et al. Liquid crystal dimers having vary oxyethylene flexible spacers. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 650, n. 1, p. 1–6, 2017.
- [11] MUŠEVIČ, I. Liquid-crystal micro-photonics. **Liquid Crystals Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–34, 2016.
- [12] MOREIRA, T. S. **Síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de cristais líquidos fotorresponsivos derivados do azobenzeno**. 144 f.

Universidade Federal da Paraíba. 2015.

[13] CRISTIANO, R. Materiais moleculares funcionais contendo N-heterociclos: síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas. 2008.

[14] DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. WATTS. **Handbook of Liquid Crystals**. 1. ed. Germany.

[15] KUDREYKO, A.; MIGRANOV, N. G. Chaotic transients in surface-stabilized smectic C * cells induced by magnetic field. **Soft Materials**, v. 14, n. 08, p. 1–6, 2018.

[16] SUBHASRI, P. et al. Observation of paramorphic phenomenon and non-tilted orthogonal smectic phases in hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals for photonic applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 539, n. April, p. 78–87, 2018.

[17] CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. **Pramana**, v. 9, n. 5, p. 471–480, 1977.

[18] SERGEYEV, S. et al. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. **Chemical Society reviews**, v. 36, p. 1902–1929, 2017.

[19] FERREIRA, M. **Síntese de moléculas com estrutura curvada derivadas dos heterociclos 1,2,4-Oxadiazol e 1,3,4-Oxadiazol capazes de apresentar mesomorfismo**. 127 f. Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.

[20] WÖHRLE, T. et al. Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139–1241, 2016.

[21] YEH, M. C. et al. Amphiphilic design of a discotic liquid-crystalline molecule for dipole manipulation: hierarchical columnar assemblies with a 2D superlattice structure. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 3, p. 1031–1034, 2013.

[22] PEREIRA DE OLIVEIRA SANTOS, D. M. et al. Stabilization of the Columnar Mesophase of Perylenediimide by Racemic Triple Tails. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 22, p. 7389–7393, 2016.

[23] FOSTER, E. J. et al. Structural factors controlling the self-assembly of columnar liquid crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 26, p. 8569–8574, 2006.

[24] CHEN, H.-W. et al. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. **Light: Science & Applications**, v. 7, n. 3, p. 17168, 2018.

[25] KE, Y. et al. Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. **Advanced Functional Materials**, 2018.

- [26] LIU, C.-X. et al. Molecular design of benzothienobenzothiophene- cored columnar mesogens: facile synthesis, mesomorphism, and charge carrier mobility. **Journal of Materials Chemistry**, 2018.
- [27] SAKAI, H. et al. Photoinduced processes of supramolecular nanoarrays composed of porphyrin and benzo[ghi]perylene triimide units through triple hydrogen bonds with one-dimensional columnar phases. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 4, p. 613–624, 2016.
- [28] TSCHERSKE, C. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 1485–1508, 1998.
- [29] MATSUYAMA, A. Twist-bend nematic phases in binary mixtures of banana-shaped liquid crystalline molecules. **Liquid Crystals**, p. 1–18, 2017.
- [30] CRISTIANO, R.; et al. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. **Tetrahedron**, v. 63, p. 2851-2858, 2007.
- [31] HEGMANN, T. et al. Butterfly-mesogens: *para*-cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2244–2248, 2000.
- [32] BOZEK, K. J. A; WILLIAMS, V. E. Folded discotic dimers. **Soft matter**, v. 10, n. 31, p. 5749–54, 2014.
- [33] AL-KARAWI, A. J. M. et al. Synthesis and mesomorphism behaviour of chalcones and pyrazoles type compounds as photo-luminescent materials. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 00, p. 1–17, 2018.
- [34] KNYAZEV, A. et al. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. **Dyes and Pigments**, v. 148, p. 492–500, 2018.
- [35] GUERRA, S. et al. Taking a last look at lanthanidomesogens? The use of basic thermodynamics for programming the temperature domains of existence of luminescent liquid crystals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, p. 79–97, 2017.
- [36] VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 8
- [37] KUO, H. M. et al. Symmetric quinoxaline–oxadiazole conjugates: mesogenic behavior via quinoxaline–CH interactions. **Tetrahedron**, v. 72, n. 43, p. 6843–6853, 2016.

- [38] PASTOR, M. J. et al. Diketonylpyridinium cations as a support of new ionic liquid crystals and ion-conductive materials: Analysis of counter-ion effects. **Materials**, v. 9, n. 5, 2016.
- [39] YILDIRIM, A. et al. Dynamics and ionic conductivity of ionic liquid crystals forming a hexagonal columnar mesophase. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 8, p. 5626–5635, 2018.
- [40] OVALLE, S. et al. Ionic liquid crystals with 1, 2, 3-triazole + tolane core and a pendant imidazolium unit: mesophases from one- to three-dimensional molecular organisation by the variation of alkoxy chains number and spacer length variation of alkoxy chains number and . **Liquid Crystals**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2018.
- [41] LIN, K. T. et al. Columnar catenar bisoxazoles and bisthiazoles. **Tetrahedron**, v. 70, n. 37, p. 6457–6466, 2014.
- [42] ZHANG, L. et al. Nematic dna thermotropic liquid crystals with photoresponsive mechanical properties. p. 1–9, 2017.
- [43] TANAKA, D. et al. Thermal and photoinduced liquid crystalline phase transitions with a rod–disc alternative change in the molecular shape. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 25065, 2012.
- [44] GUARATINI, C. C. I.; VALNICE, M.; ZANONI, B. Corantes Têxteis. v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- [45] WANG, K. et al. Design and synthesis of a novel azobenzene- containing polymer both in the main- and side-chain toward unique photocontrolled isomerization properties †. **Materials Chemistry Frontiers**, p. 21–27, 2018.
- [46] MARIA, P. DE et al. Kinetics of the Z-E isomerization of monosubstituted azobenzenes in polar organic and aqueous micellar solvents. **Arkivoc**, v. 2009, n. 8, p. 16–29, 2009.
- [47] LIU, X.-M. et al. Theoretical study on the reaction mechanism of the thermal *cis* – *trans* isomerization of fluorine-substituted azobenzene derivatives. **RSC Advances**, v. 8, n. 21, p. 11580–11588, 2018.
- [48] GUPTA, M.; PAL, V.; PAL, S. K. Photo-responsive liquid crystals derived from azobenzene centered cholesterol-based tetramers. **New Journal of Chemistry**, 2018.
- [49] AUGUSTINE, G. et al. Photoswitchable azobenzene-rhodamine tweezers for biosensing of Al ions. **New J. Chem.**, 2018.
- [50] LI, Z. et al. A reversible conductivity modulation of azobenzene-based ionic liquids in aqueous solutions by UV/Vis light Zhiyong. **Physical Chemistry Chemical**

Physics, v. 12, 2018.

[51] YUAN, J. et al. Development of quinoxaline based polymers for photovoltaic applications. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, n. 8, p. 1858–1879, 2017.

[52] KARAMI, B.; KHODABAKHSHI, S. A novel and simple synthesis of some new and known dibenzo phenazine and quinoxaline derivatives using lead dichloride. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 2, p. 1655–1658, 2013.

[53] TÄUBER, D. et al. Macroscopic Domains within an Oriented TQ1 Film Visualized Using 2D Polarization Imaging. **ACS Omega**, v. 2, n. 1, p. 32–40, 2017.

[54] SZYDŁOWSKA, J. et al. Gelling and fluorescent mesogens of quinoxaline analogs. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, n. 41, p. 6883–6889, 2013.

[55] SAKAI, H. et al. Highly fluorescent [7]carbohelicene fused by asymmetric 1,2-dialkyl-substituted quinoxaline for circularly polarized luminescence and electroluminescence. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 24, p. 13937–13947, 2015.

[56] WESTPHAL, E. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos discóticos foto-isomerizáveis**. p. 131, 2009.

[57] CRISTIANO, R. et al. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. **Tetrahedron**, v. 63, n. 13, p. 2851–2858, 2007.

[58] GILMAN, H.; BROADBENT, H. S. Some basically substituted quinoxalines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, p. 2619–2621, 1948.

[59] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. v. 8

[60] ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, D. J. K. **Spectrometric identification of organic compounds** **Journal of Molecular Structure**, 2005.

[61] SHEBERSTOV, K. F. et al. Cis versus trans-azobenzene: precise determination of NMR parameters and analysis of long-lived states of ¹⁵N spin pairs. **Applied Magnetic Resonance**, v. 49, n. 3, p. 293–307, 2018.

[62] WANG, X. et al. Third-order nonlinear optical properties of a novel series of azobenzene liquid crystal derivatives. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 630, n. 1, p. 1–5, 2016.

[63] TAM, T. L. et al. Substituent effect on the electronic properties of pyrazino[2,3-g]quinoxaline molecules. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 17798, 2011.

[64] YADAV, G. D.; KADAM, A. A. Atom-efficient benzoin condensation in liquid-liquid system using quaternary ammonium salts: pseudo-phase transfer catalysis. **Organic**

Process Research and Development, v. 16, n. 5, p. 755–763, 2012.

[65] LASCHAT, S. et al. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4832–4887, 2007.

[66] BARBERÁ, J. et al. Strict steric requirements for the formation of helical mesophases consisting of H-bonded supramolecules. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 14, p. 3763–3771, 2005.

[67] FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 9, p. 1260, 1999.

[68] CRISTIANO, R. et al. Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals. **Chemical Communications**, n. 41, p. 5134, 2008.

[69] PENG, X. et al. Synthesis and self-assembly of photoresponsive and luminescent polycatenar liquid crystals incorporating an azobenzene unit interconnecting two 1,3,4-thiadiazoles. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 2004–2012, 2017.

[70] SONG, S. et al. Synthesis and properties of thiophene- and quinoxaline-based random copolymers for organic photovoltaics. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 7, p. 2755–2766, 2017.

[71] ZHOU, H. et al. Synthesis and characterization of a luminescent and fully rigid tetrakisimidazolium macrocycle. **Chemical Communications**, v. 49, n. 18, p. 1832, 2013.

[72] CHAKRABORTY, B. B. et al. Aggregation dependent fluorescence switching in benzothiazole derivative based H-bonded mesogen. **Liquid Crystals**, 2018.

[73] CHEN, H. et al. Synthesis, self-assembly, metal binding properties of triazole azobenzene based polycatenar dyes through click chemistry. **Dyes and Pigments**, v. 149, p. 512–520, 2018.

[74] SOBOLEWSKA, A. et al. Mechanism of photochemical phase transition of single-component phototropic liquid crystals studied by means of holographic grating recording. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 19, p. 10051–10058, 2013.

[75] ZHANG, S. et al. Photoinduced isothermal phase transition of ionic liquid crystals. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 7, n. 9, p. 2004–2007, 2012.

[76] EOM, Y. K. et al. Lanthanide(III) dendrimer complexes based on diphenylquinoxaline derivatives for photonic amplification. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 5, p. 556–564, 2013.

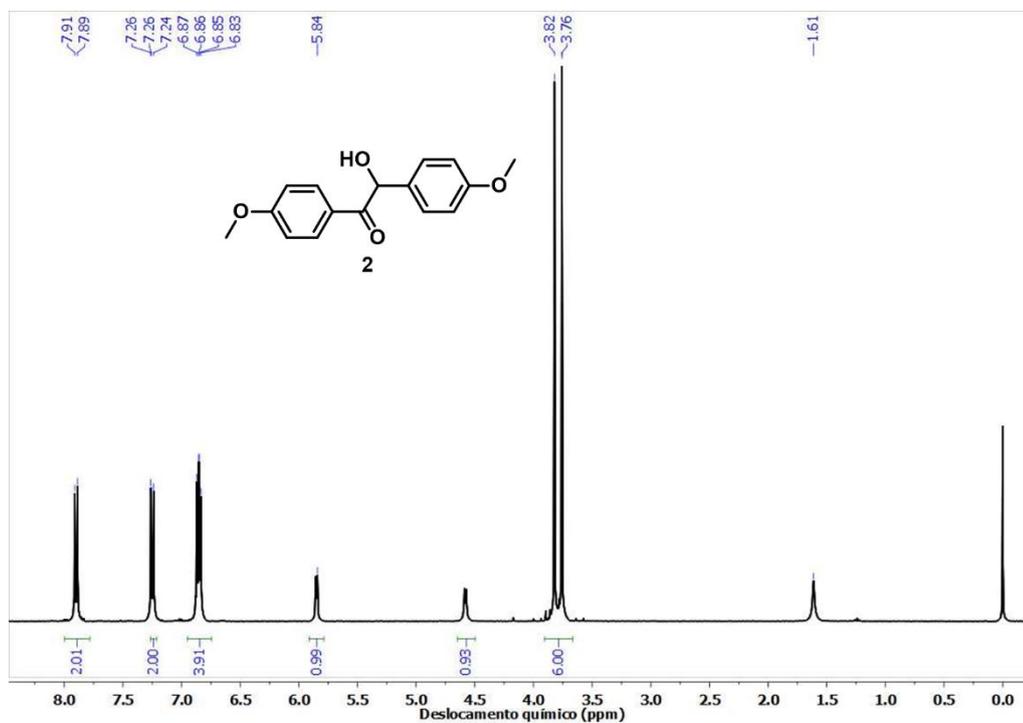
- [77] CHEN, Y.-W. et al. Fluorescent columnar bis(boron difluoride) complexes derived from tetraketonates. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 22, p. 5465–5477, 2017.
- [78] CHEN, C. J. et al. Synthesis of quinoxaline-benzoxale conjugates and mesomorphic properties. **Tetrahedron**, v. 67, n. 1, p. 114–124, 2011.
- [79] PAN, S. et al. Well-defined pillararene-based azobenzene liquid crystalline photoresponsive materials and their thin films with photomodulated surfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 23, p. 3571–3580, 2015.
- [80] SO, B. K. et al. Novel bent-shaped liquid crystalline compounds: synthesis and structure analysis of dimesogenic compounds with azo units. **Optical Materials**, v. 21, n. 1–3, p. 685–689, 2003.

Apêndices

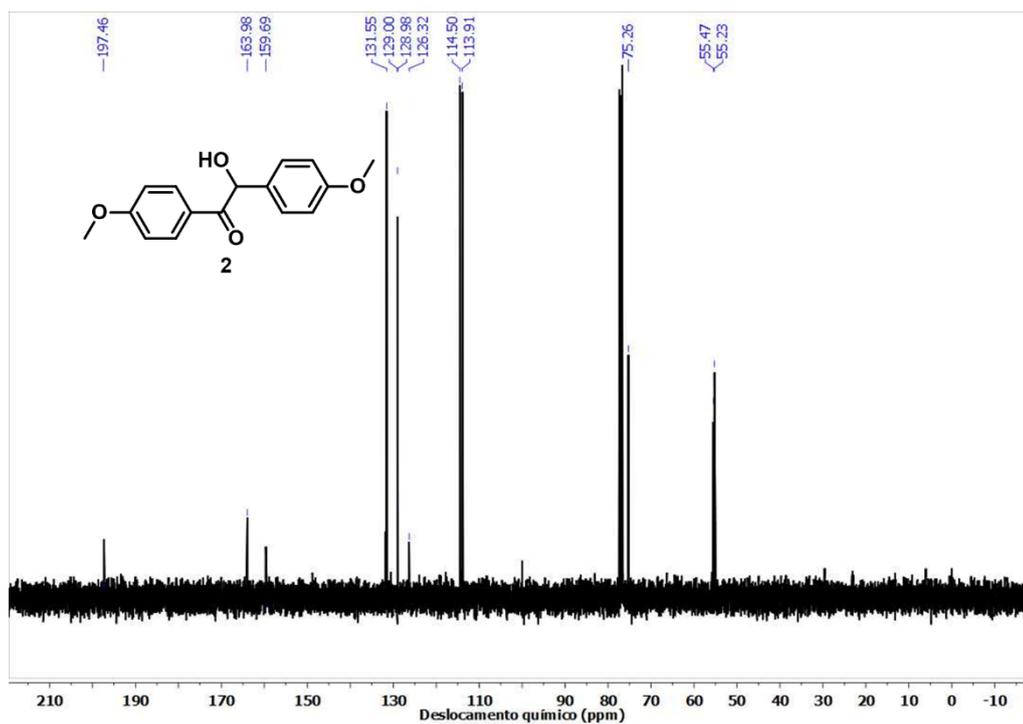
Apêndices

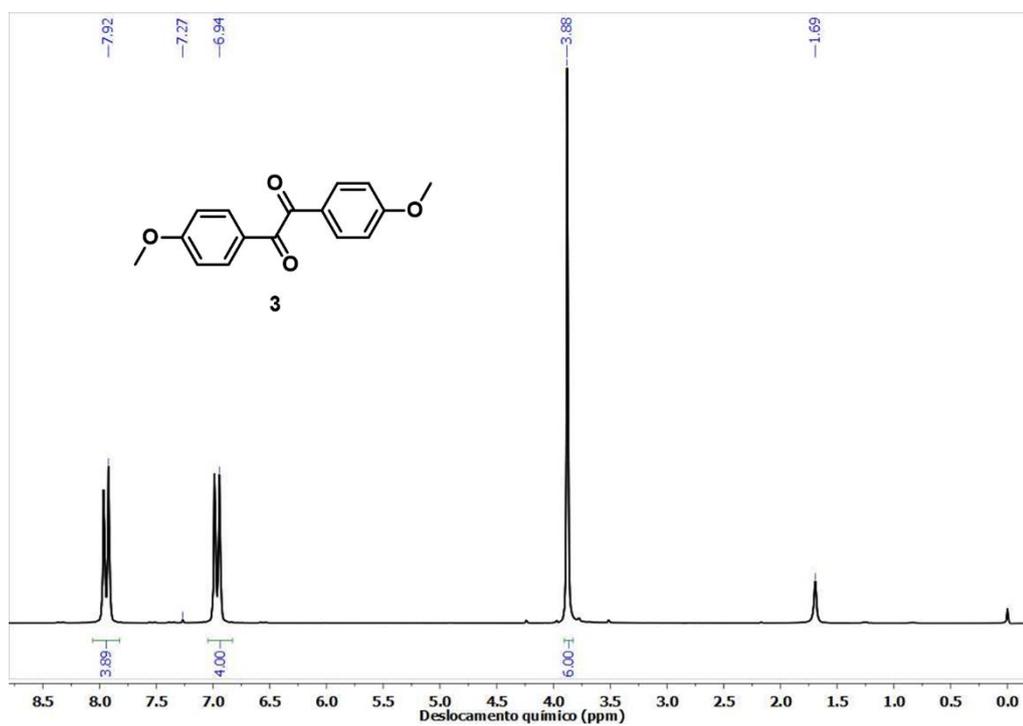
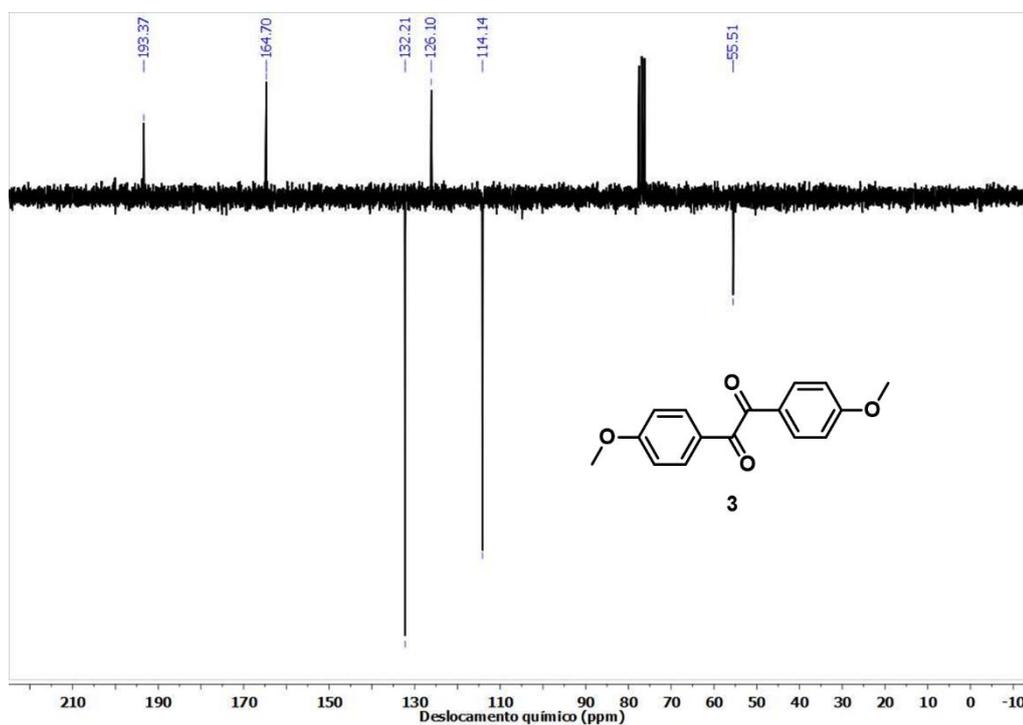
Espectros dos intermediários.

Espectro 1 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2**.

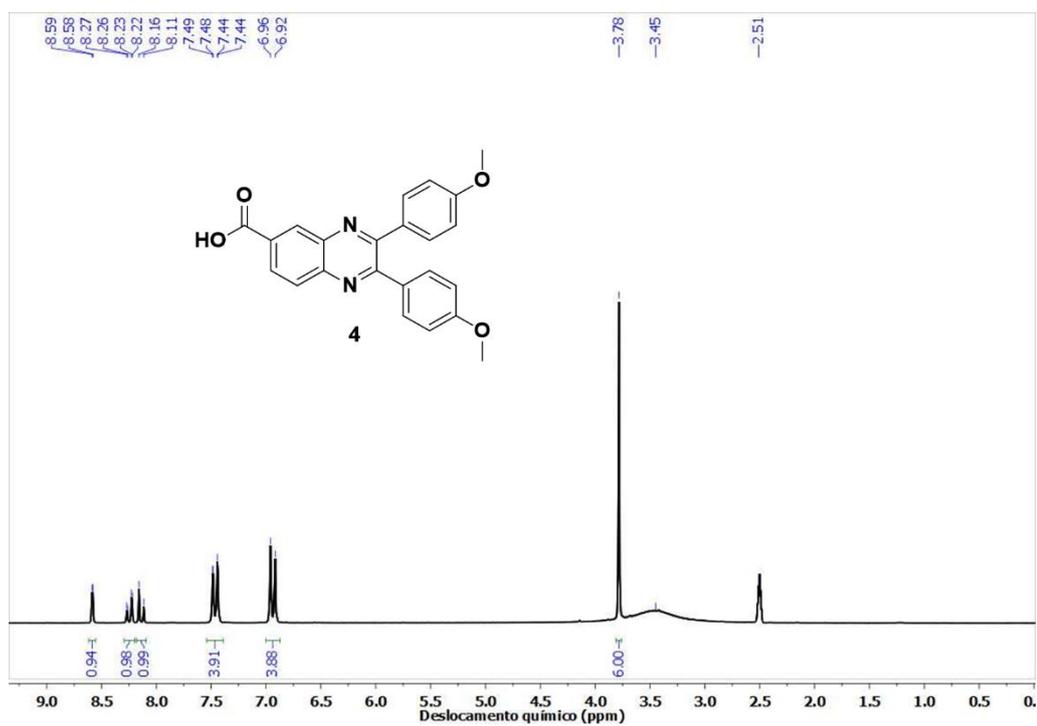


Espectro 2 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2**.

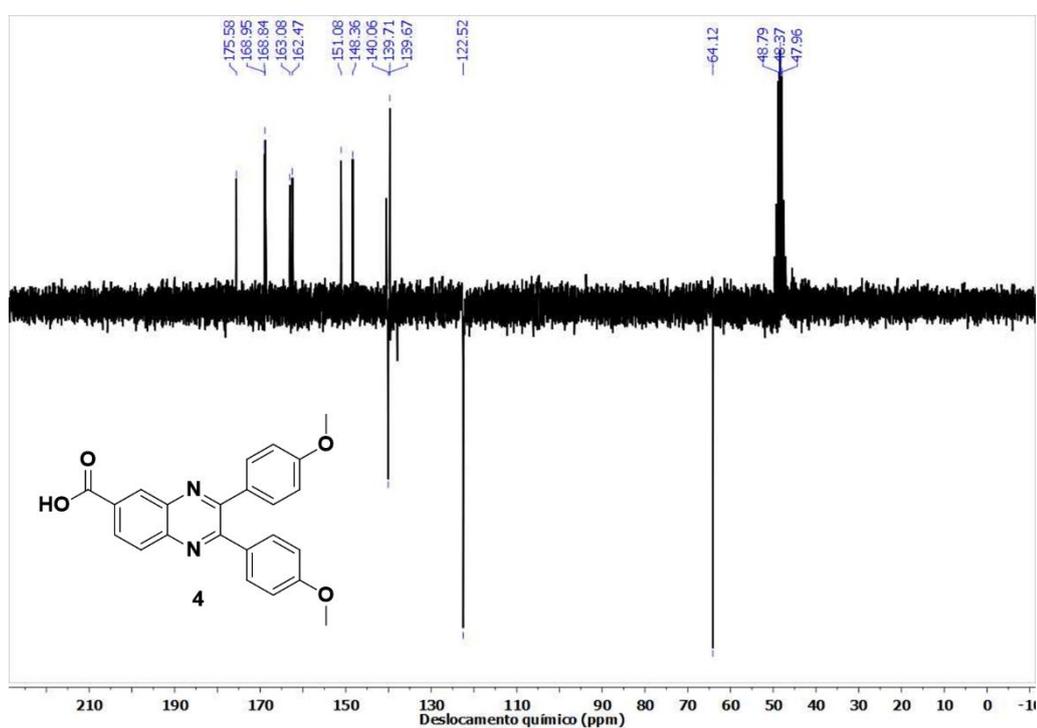


Espectro 3 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **3**.**Espectro 4** – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **3**.

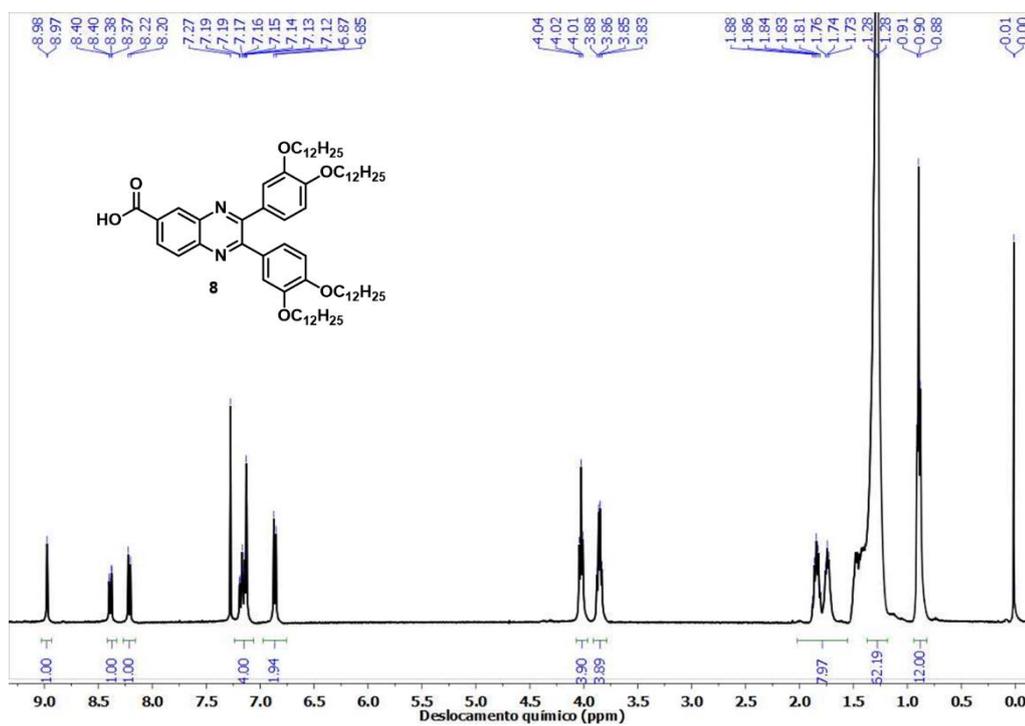
Espectro 5 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **4**.



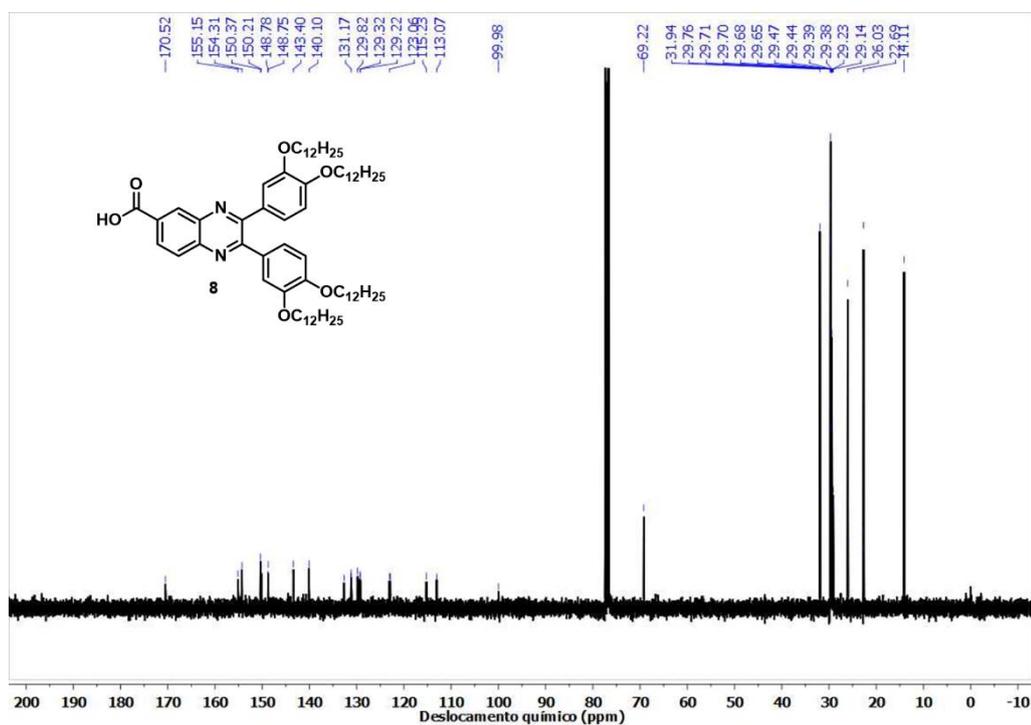
Espectro 6 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **4**.



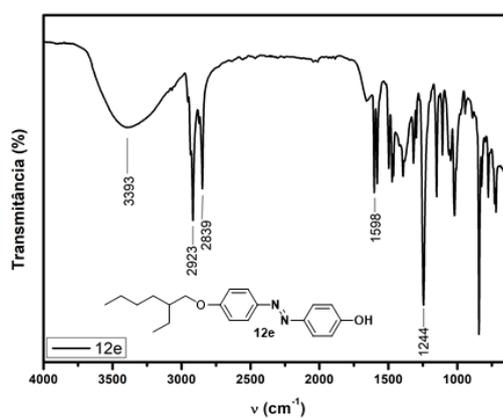
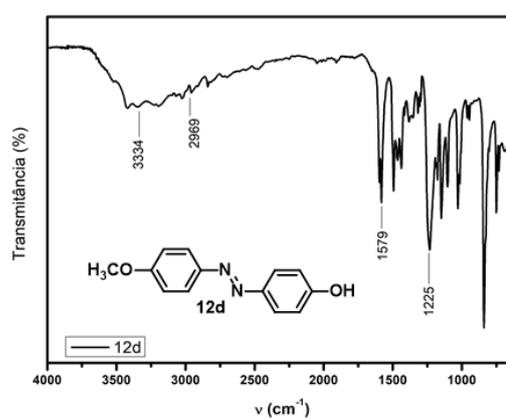
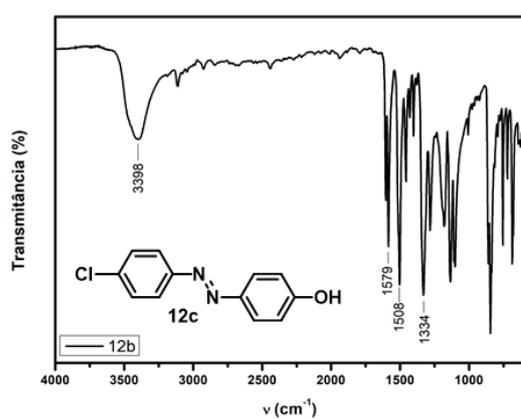
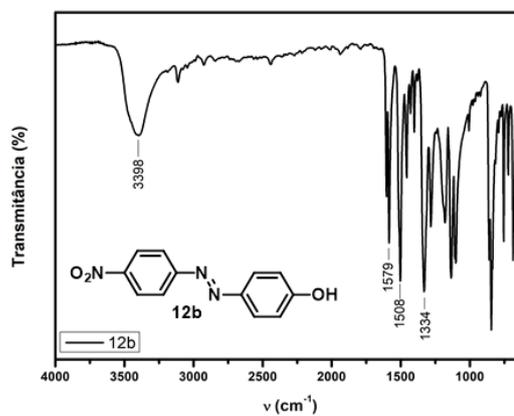
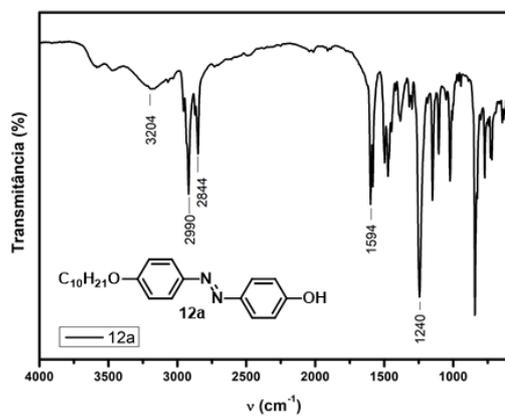
Espectro 7 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **8**.



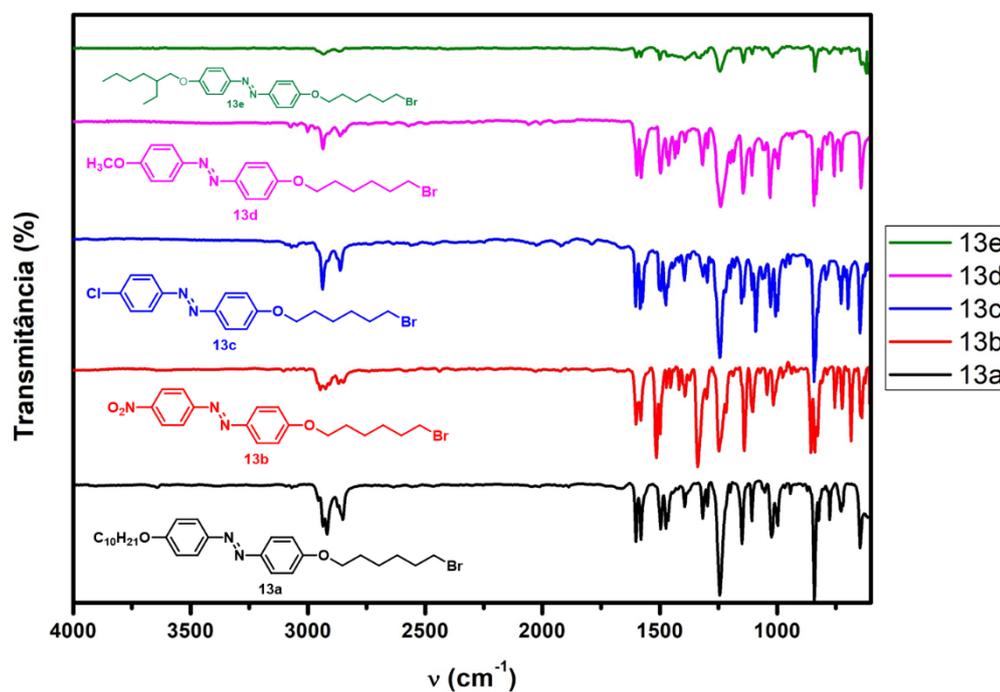
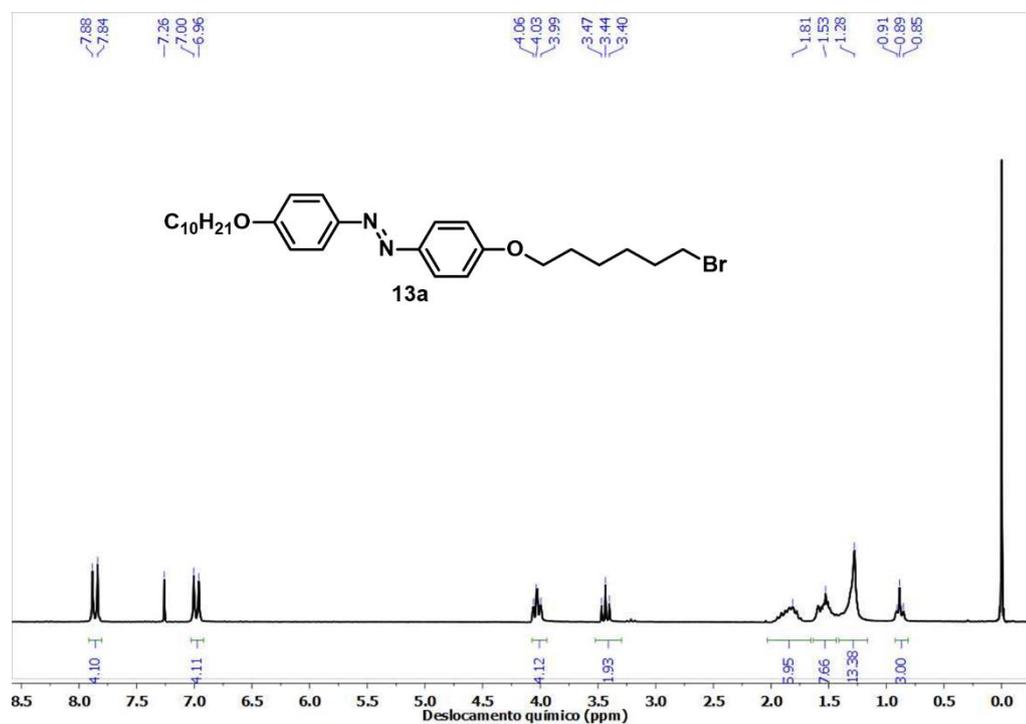
Espectro 8 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **8**.



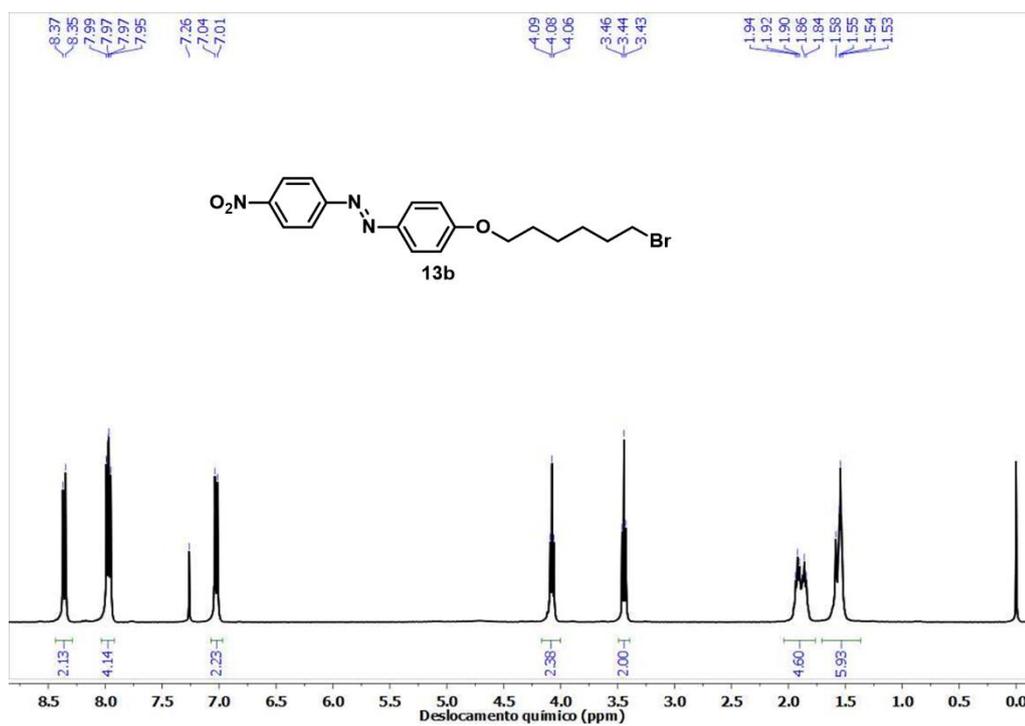
Espectro 9 – Espectros de IV dos compostos 12a-e.



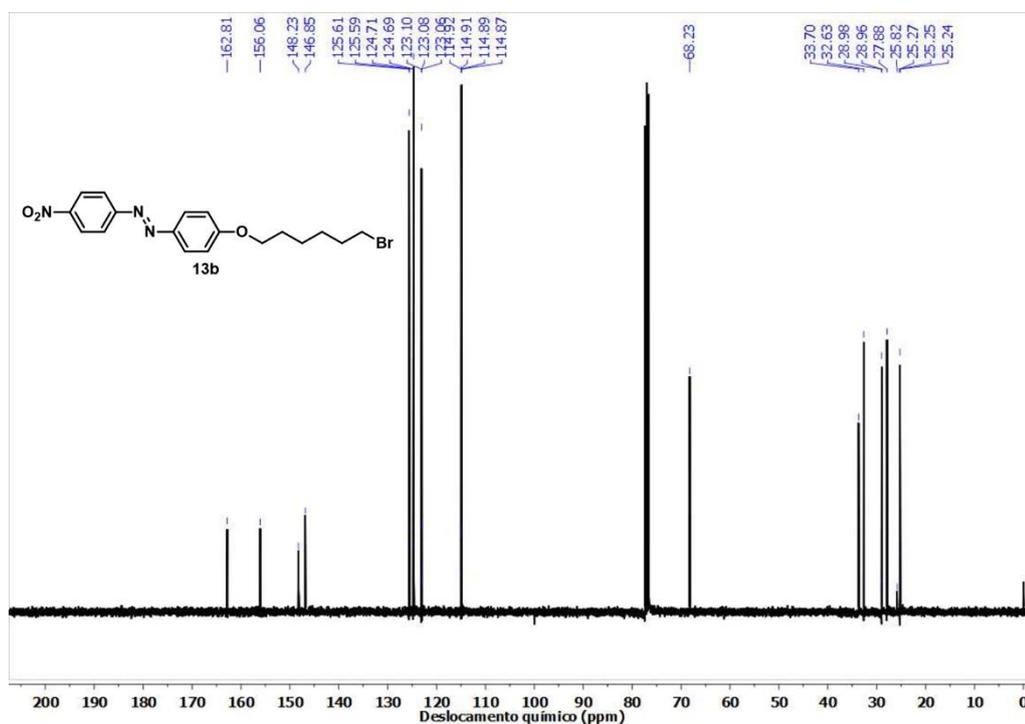
Espectro 10 – Espectros de IV dos compostos 13a-e.

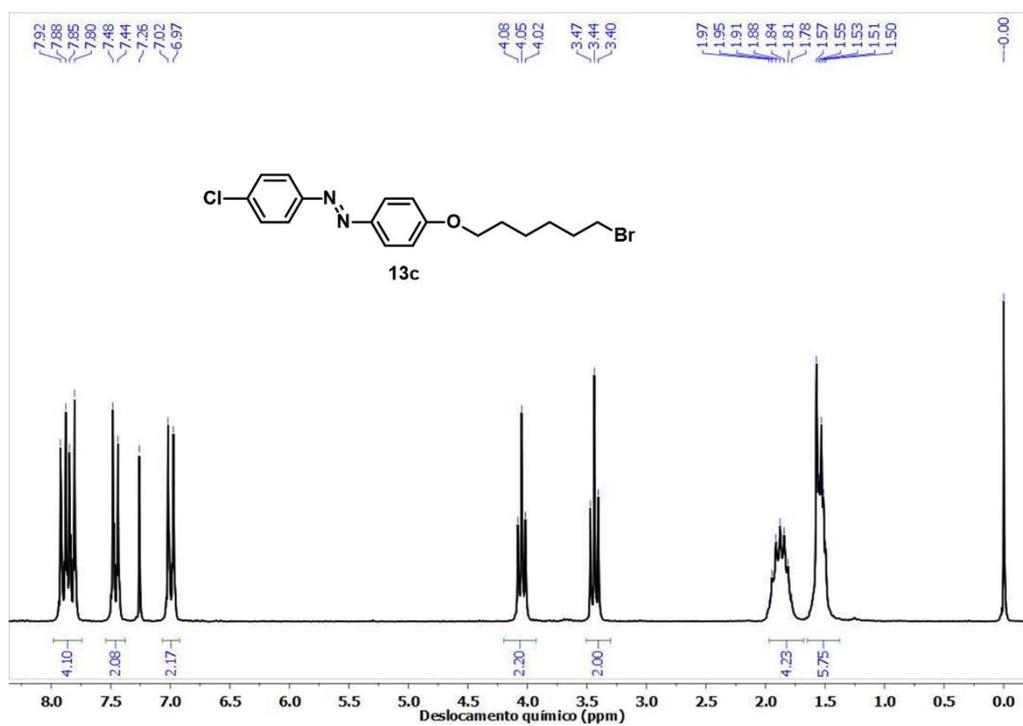
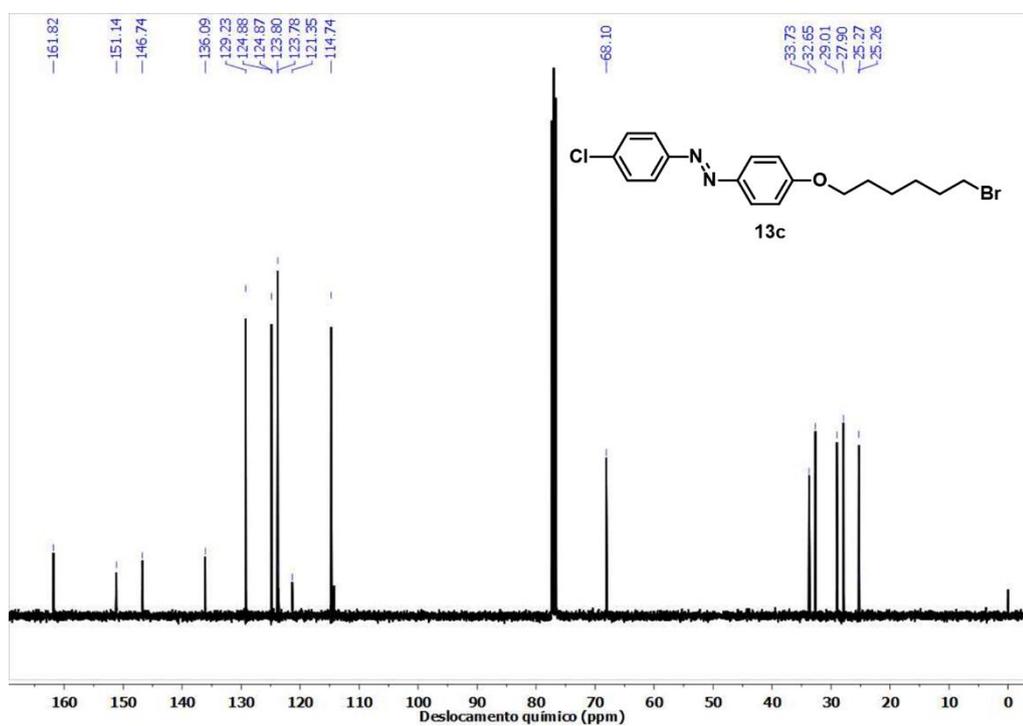
Espectro 11 – Espectro de RMN ¹H (200 MHz) em CDCl₃ do composto 13a.

Espectro 12 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **13b**.

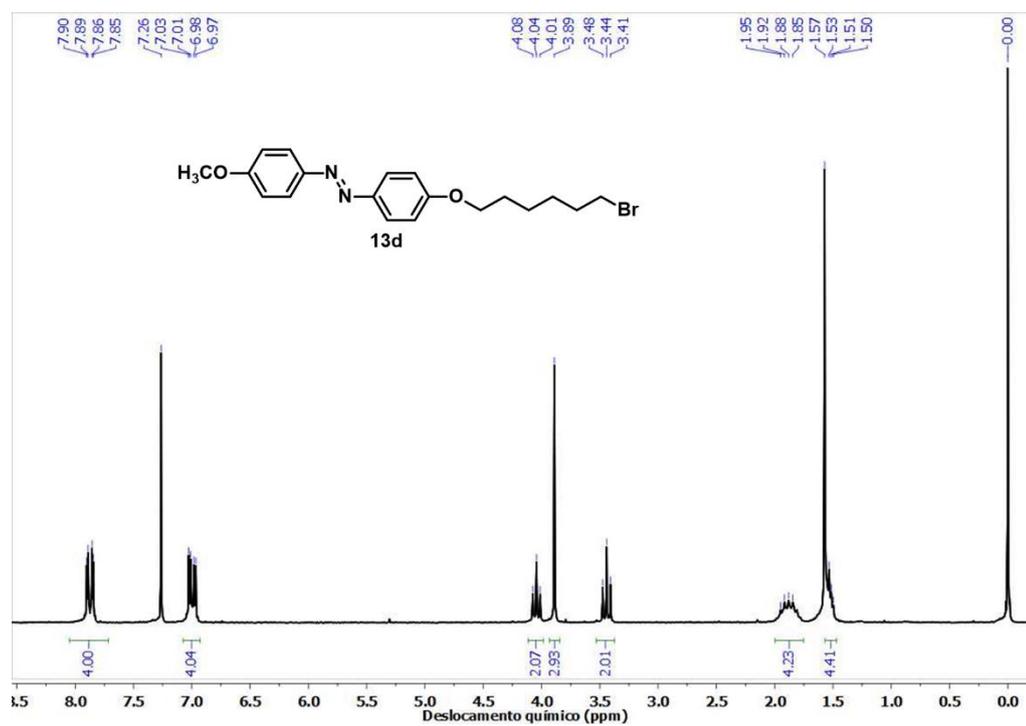


Espectro 13 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **13b**.

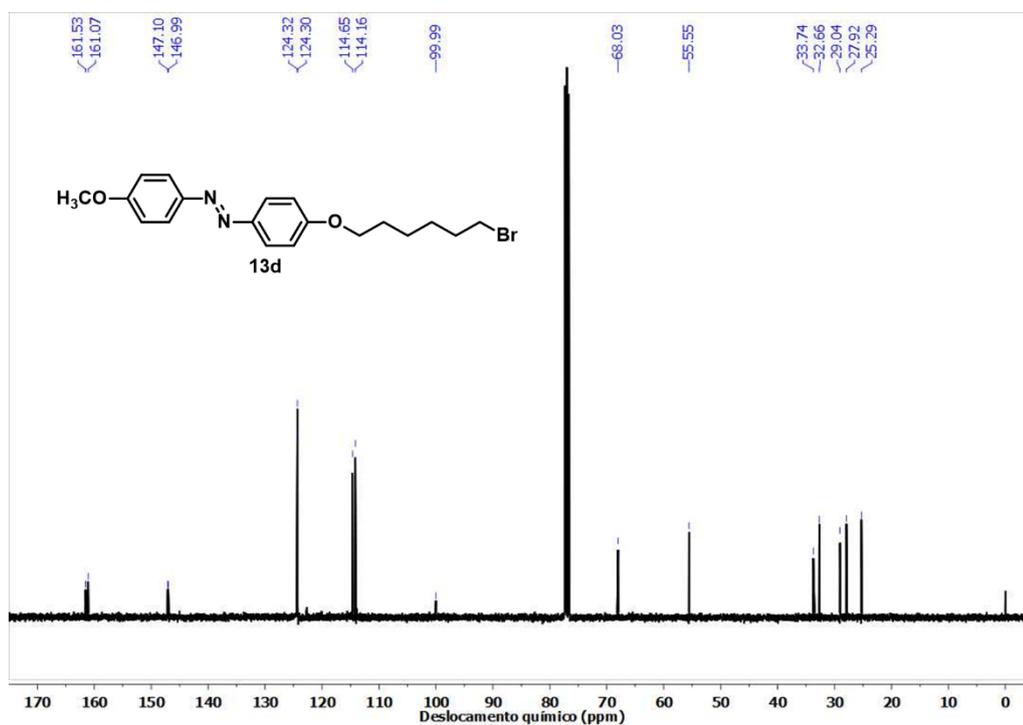


Espectro 14 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **13c**.**Espectro 15** – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **13c**.

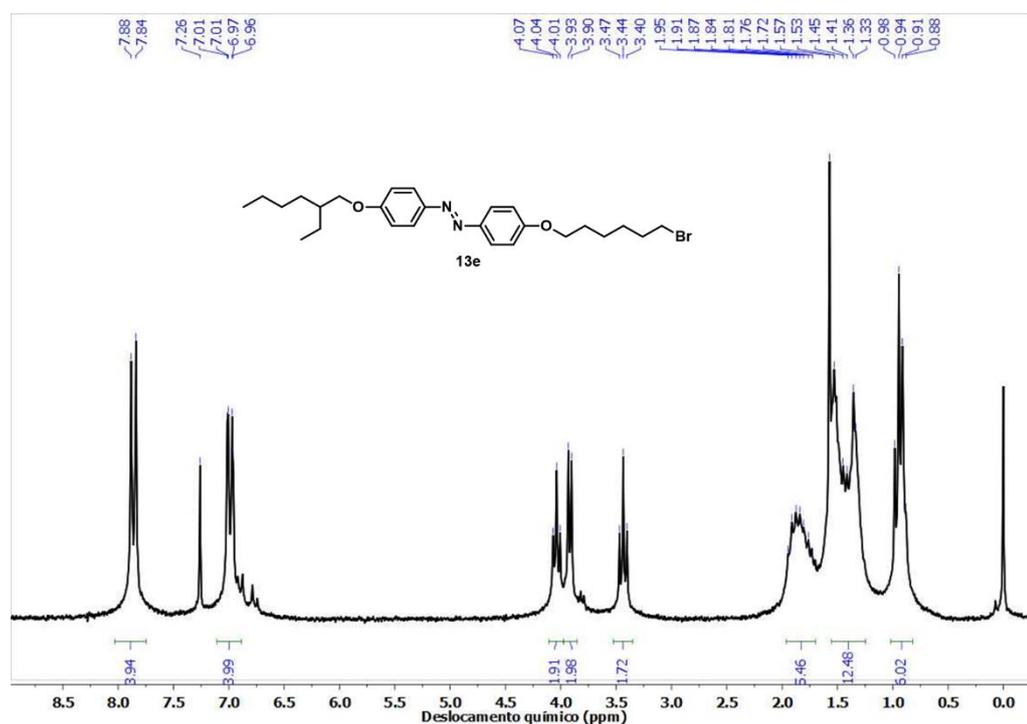
Espectro 16 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **13d**.



Espectro 17 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **13d**.

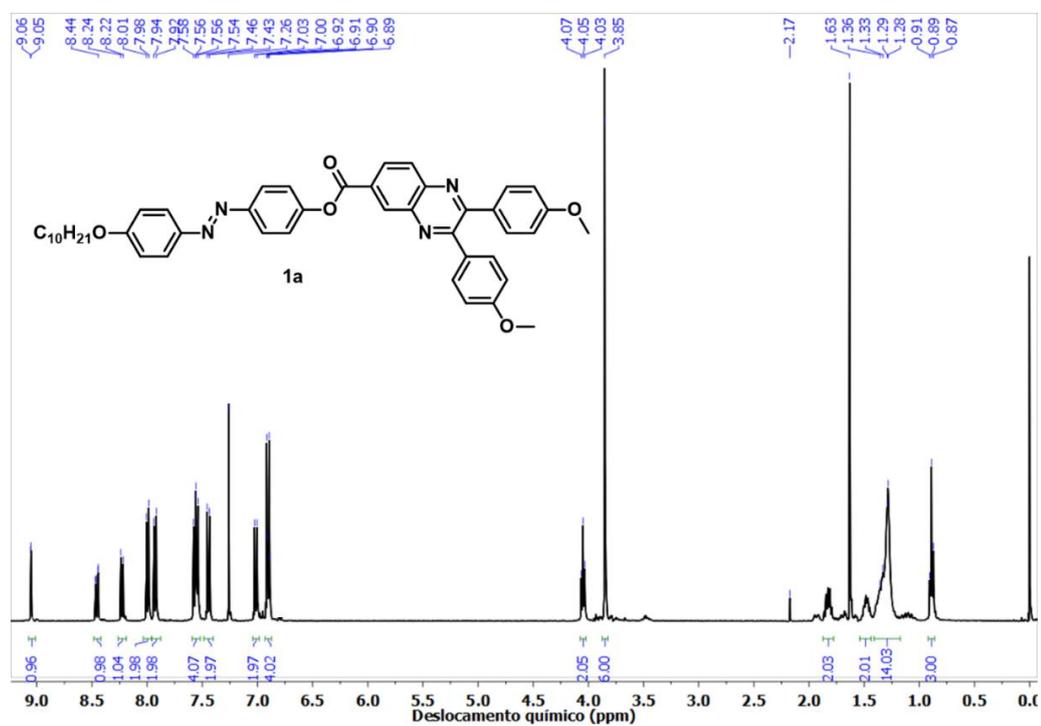


Espectro 18 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **13e**.

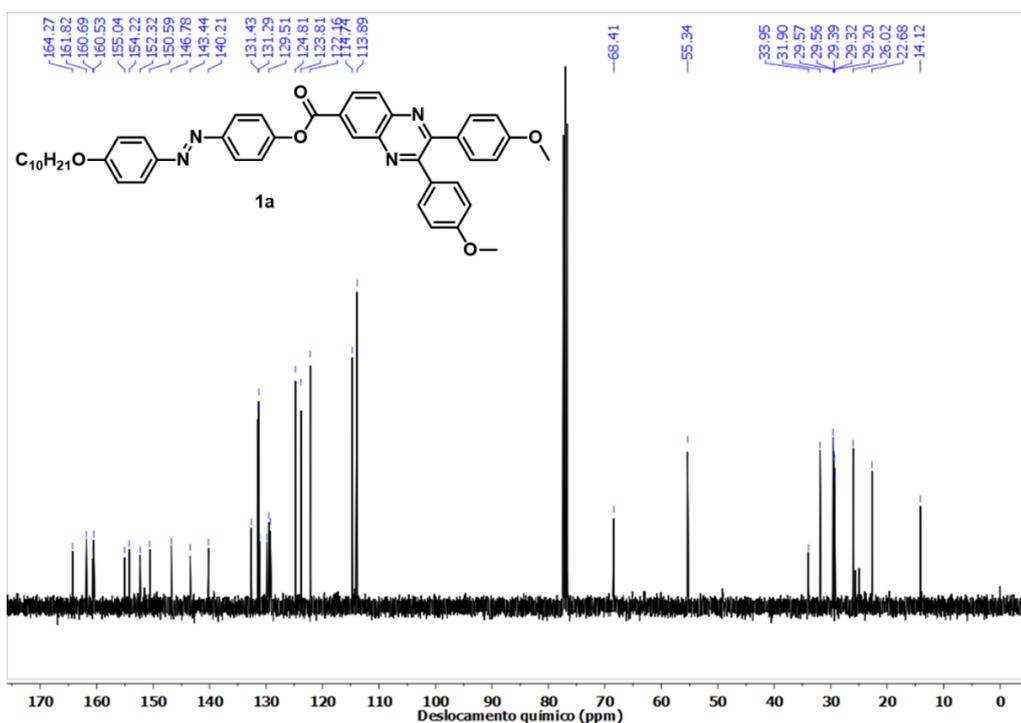


Espectros das moléculas finais.

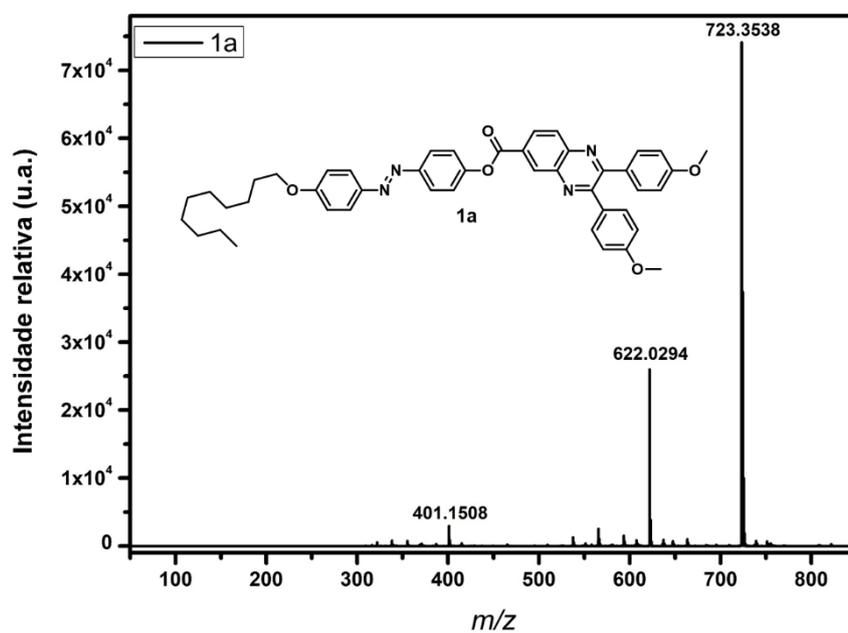
Espectro 1 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **1a**.



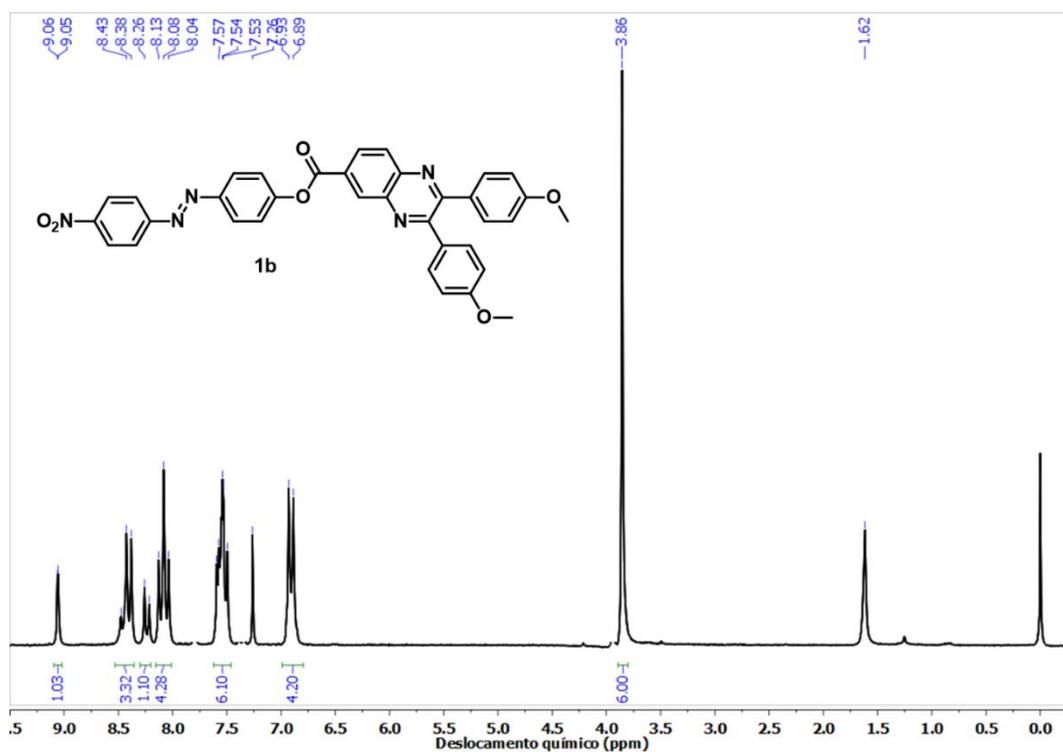
Espectro 2 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **1a**.



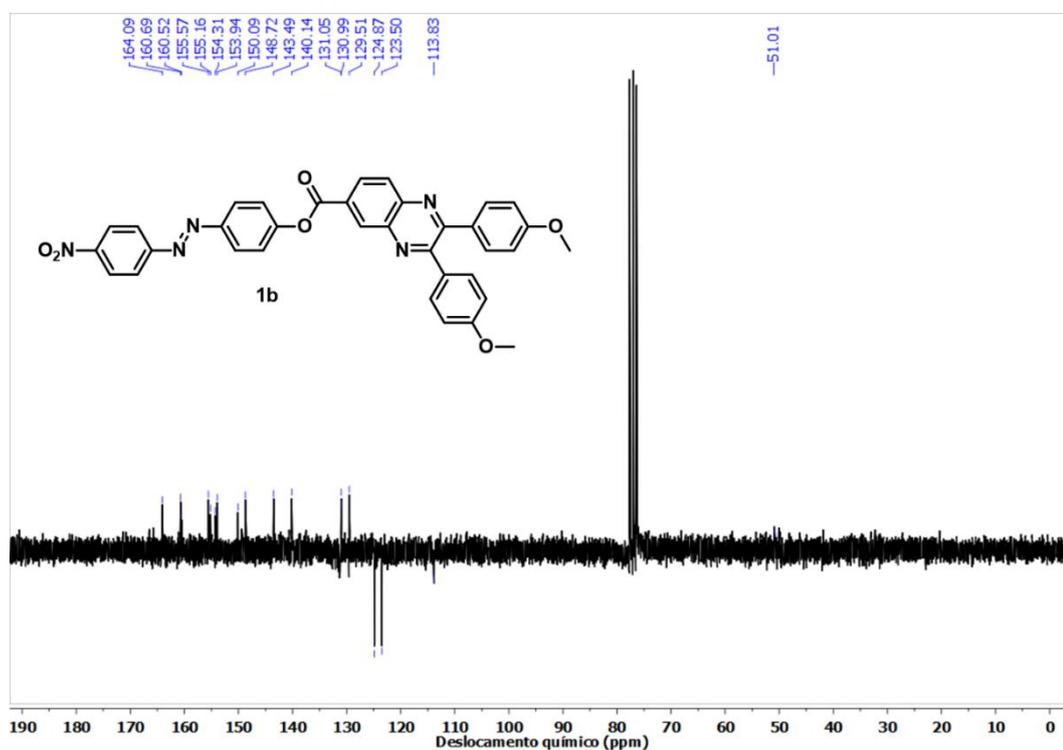
Espectro 3 – Espectro de massas do composto **1a**.



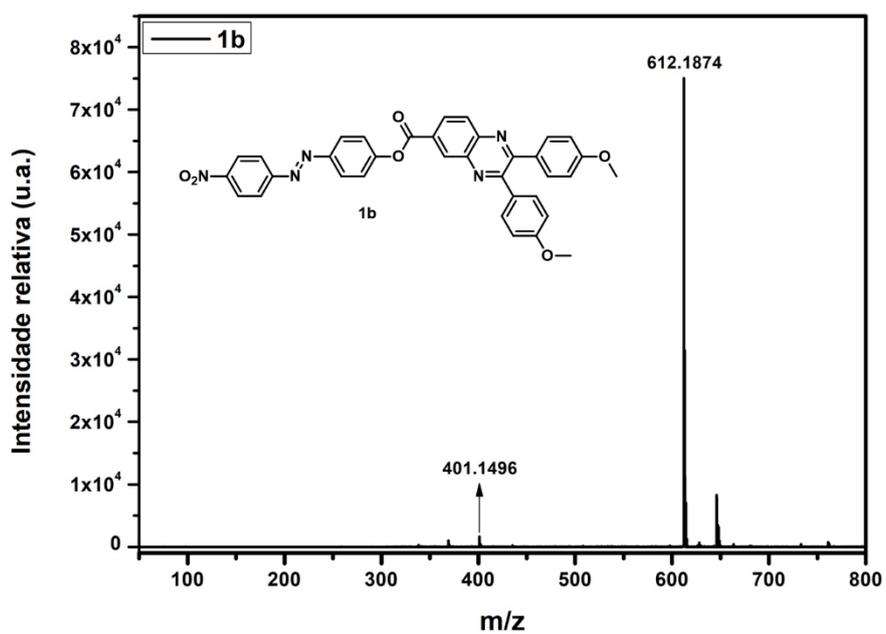
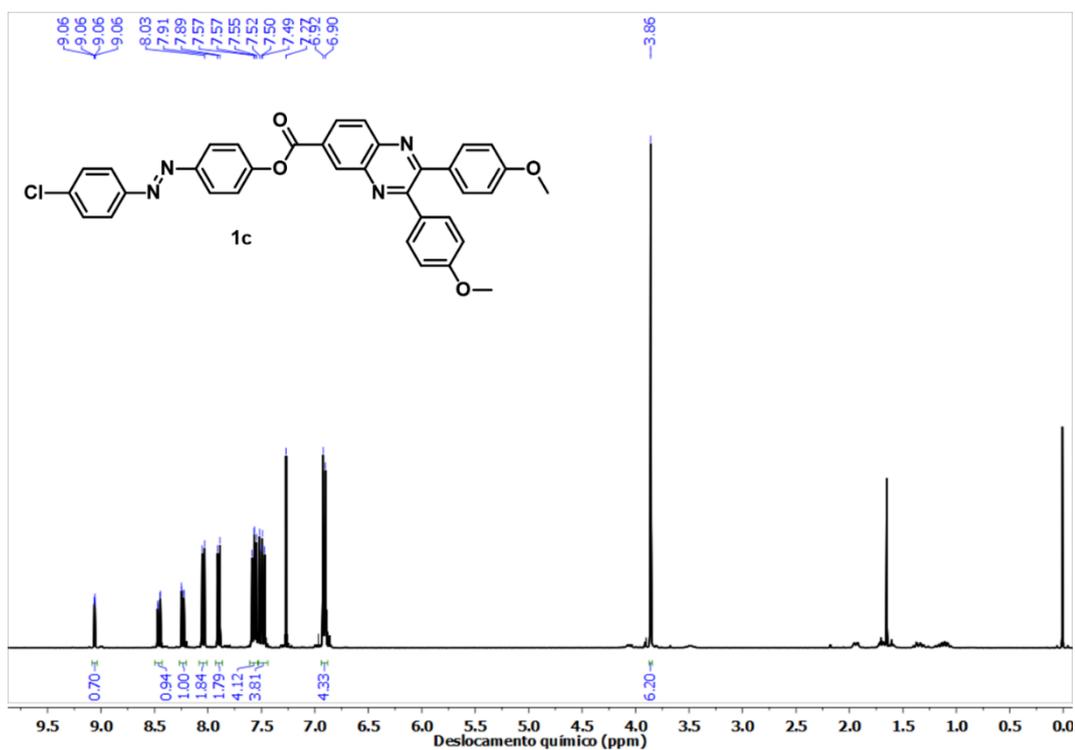
Espectro 4 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **1b**.

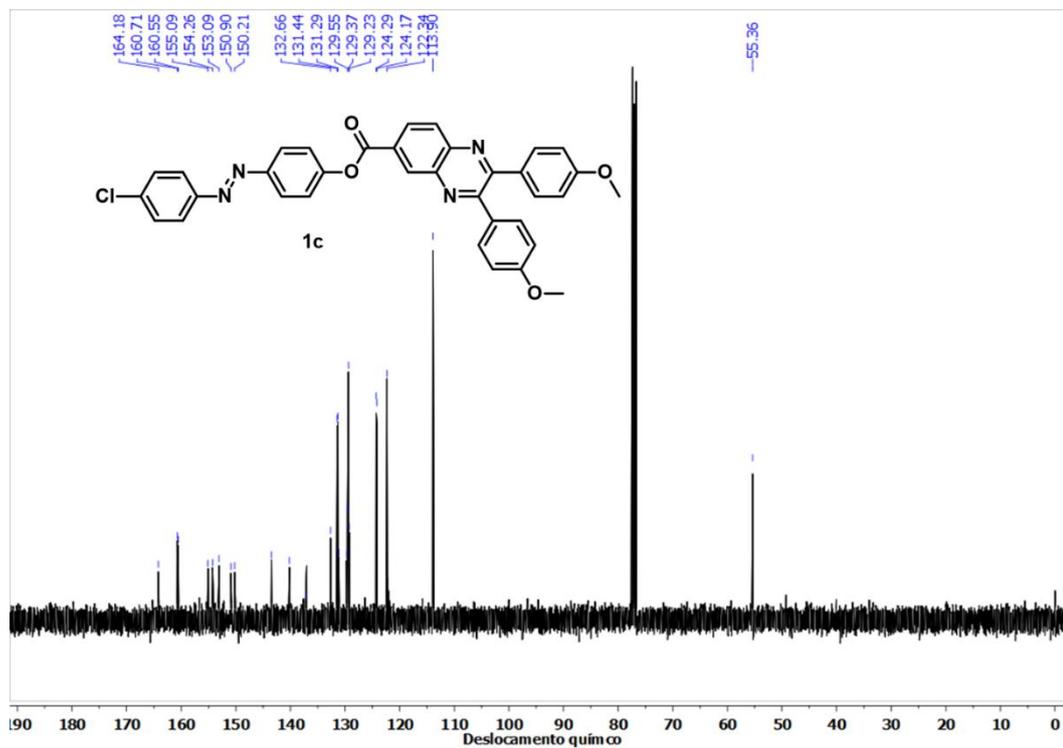
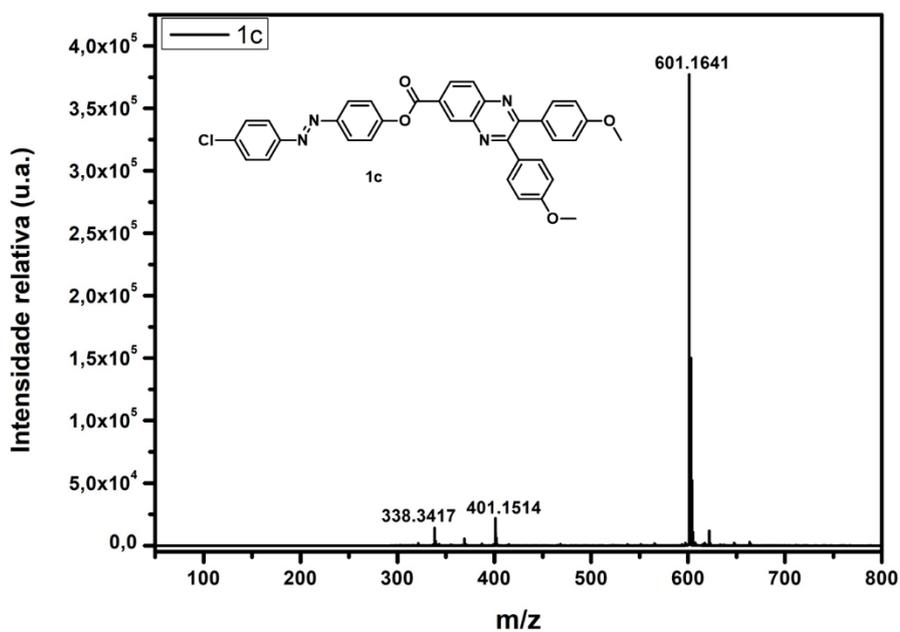


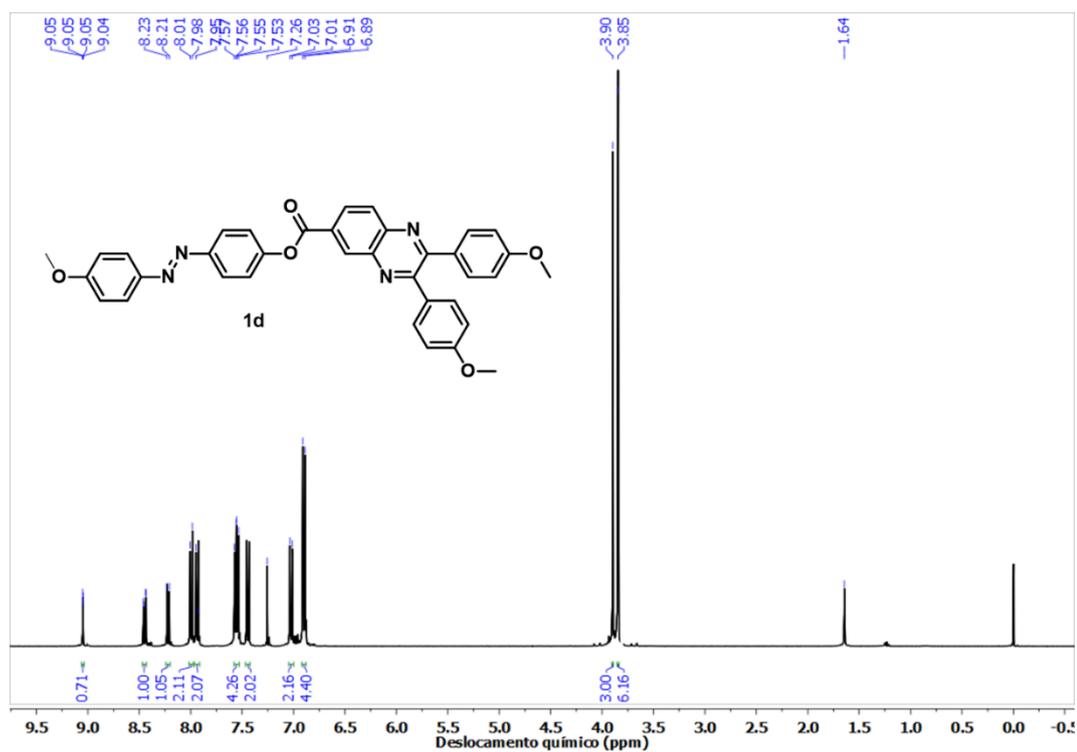
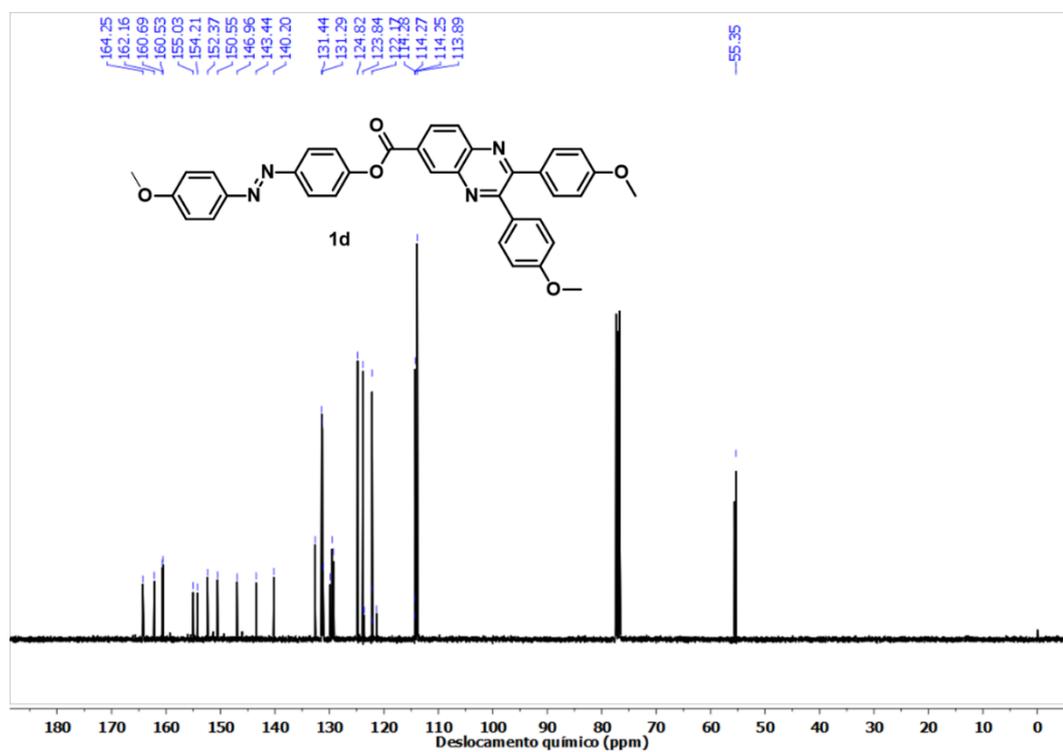
Espectro 5 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **1b** obtido pela técnica APT.



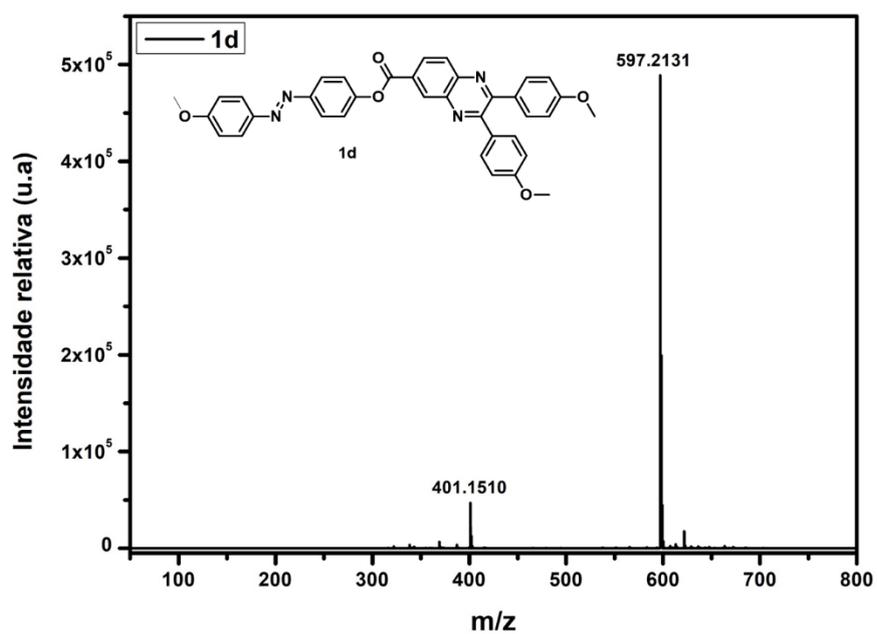
Espectro 6 – Espectro de massas do composto 1b.

Espectro 7 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto 1c.

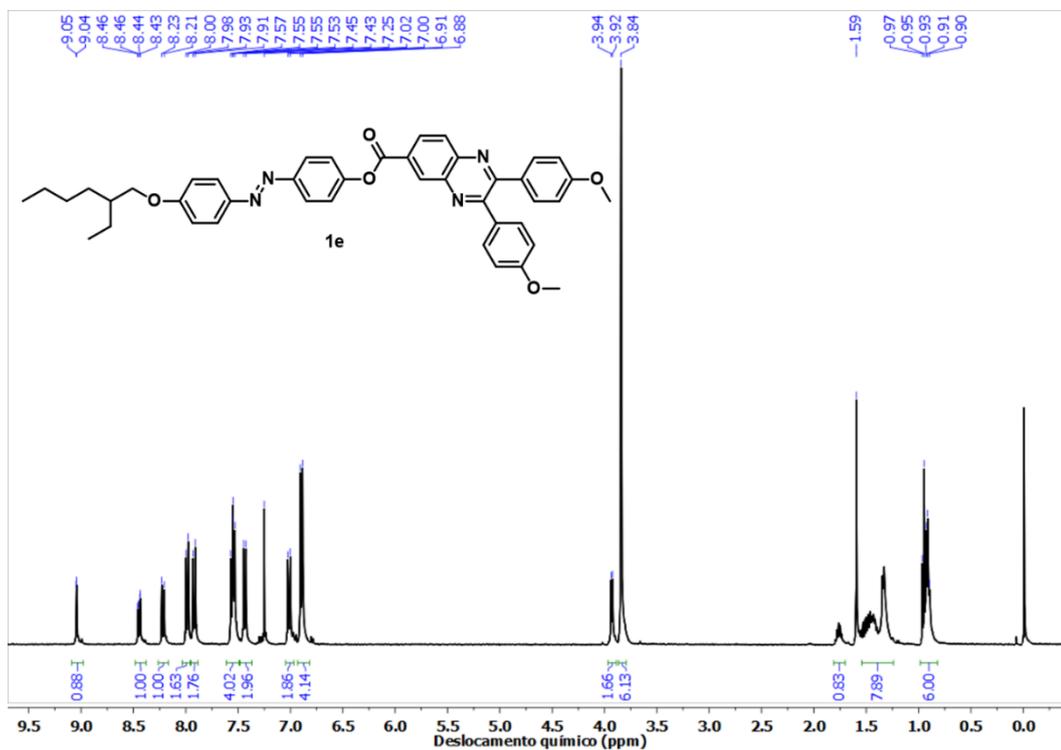
Espectro 8 – Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do composto **1c**.**Espectro 9** – Espectro de massas de alta resolução do composto **1c**.

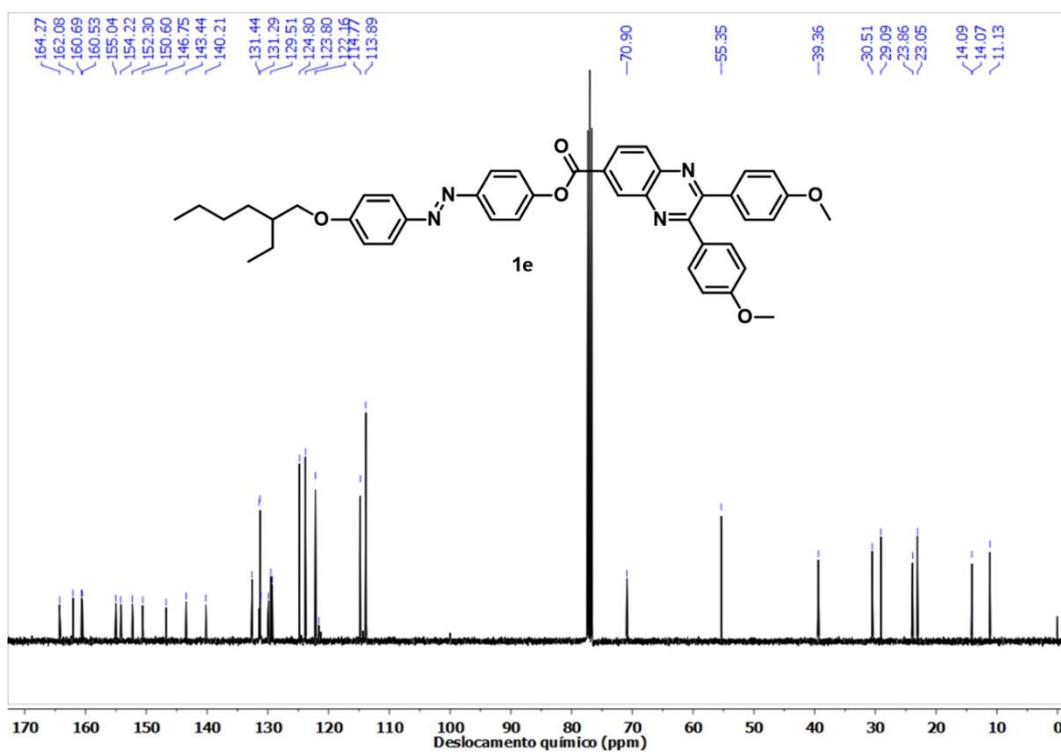
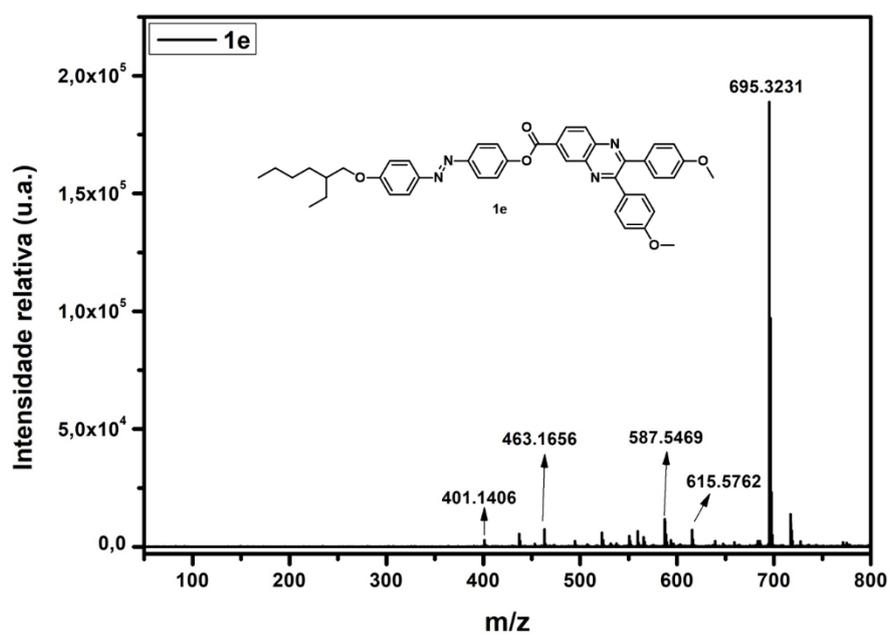
Espectro 10 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **1d**.**Espectro 11** – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **1d**.

Espectro 12 – Espectro de massas de alta resolução do composto **1d**.

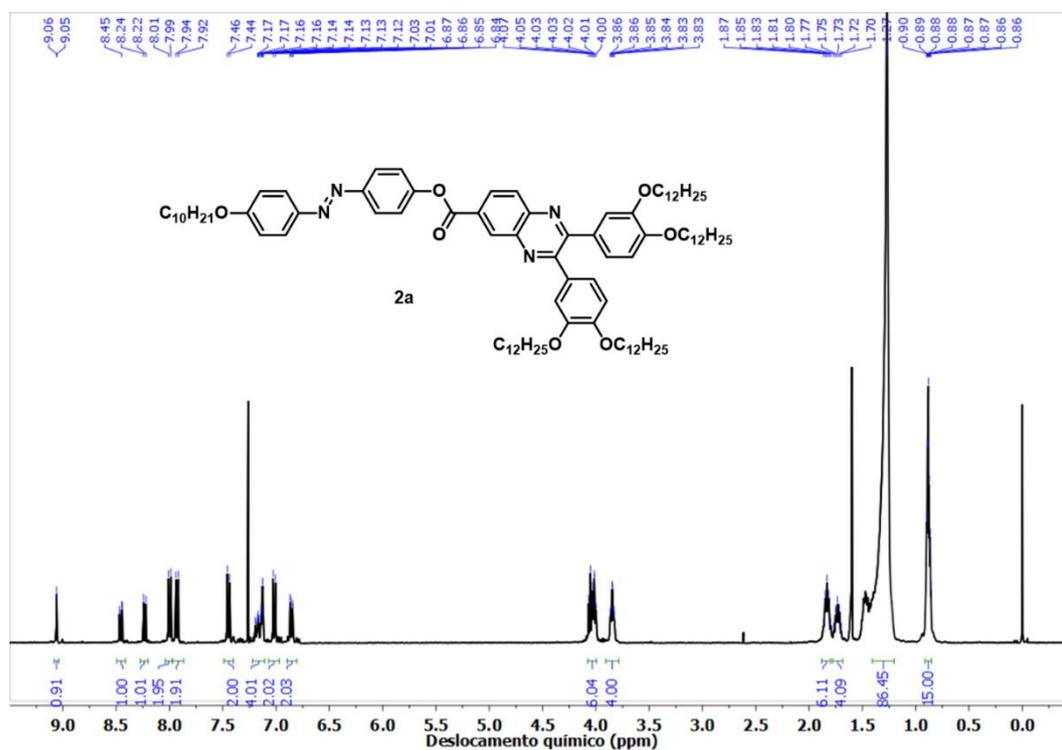


Espectro 13 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) em CDCl₃ do composto **1e**.

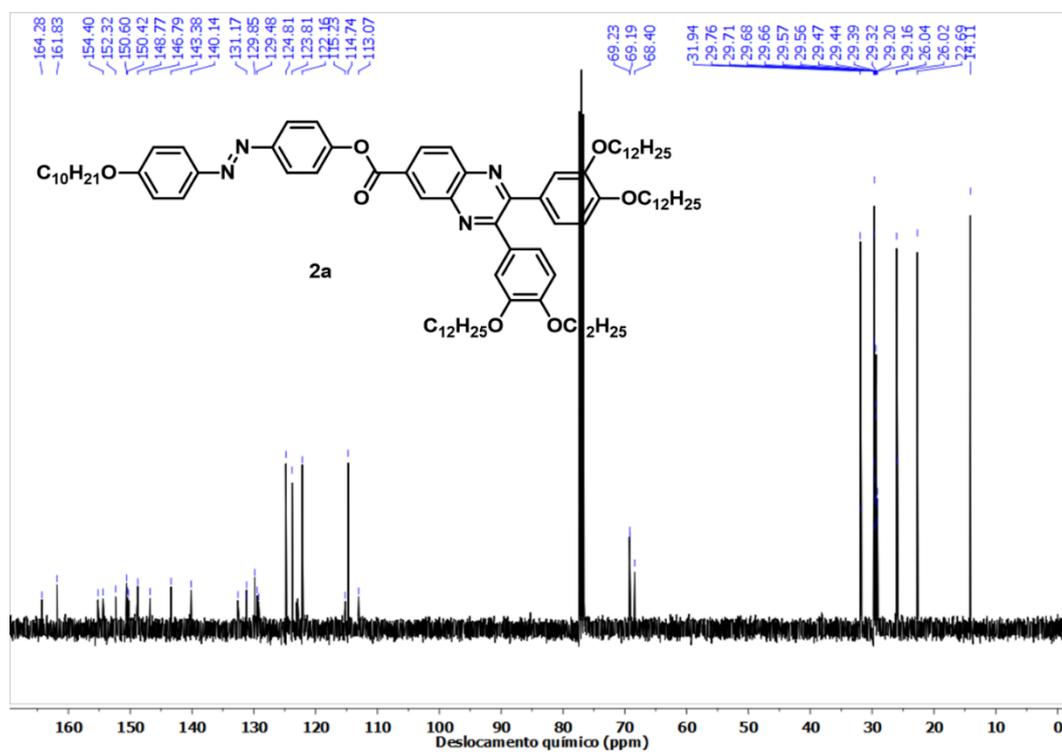


Espectro 14 – Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do composto **1e**.**Espectro 15** – Espectro de massas de alta resolução do composto **1e**.

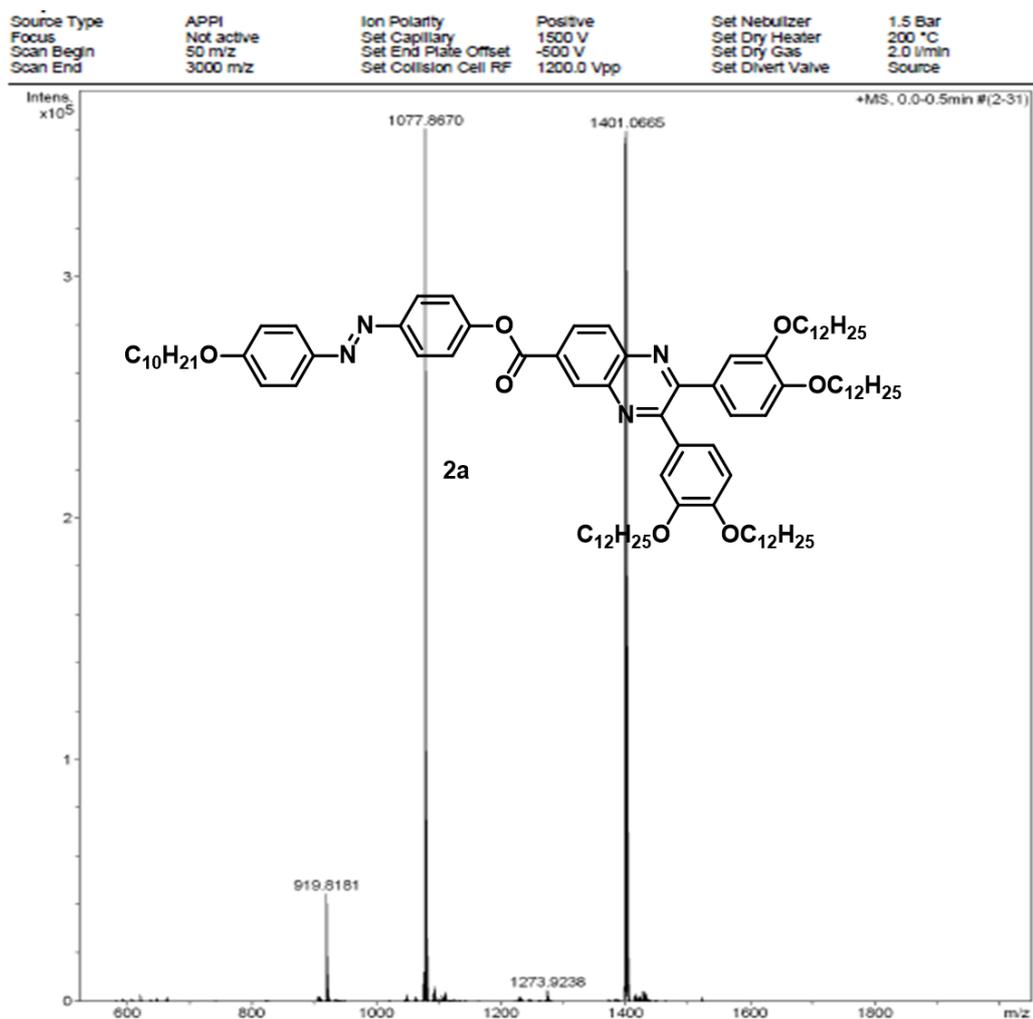
Espectro 16 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2a**.



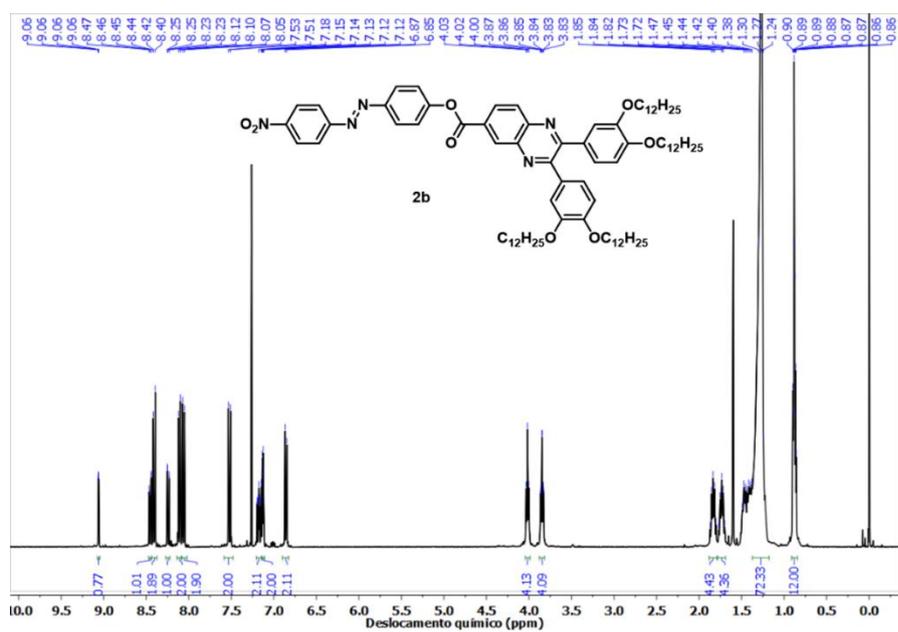
Espectro 17 – RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2a**.



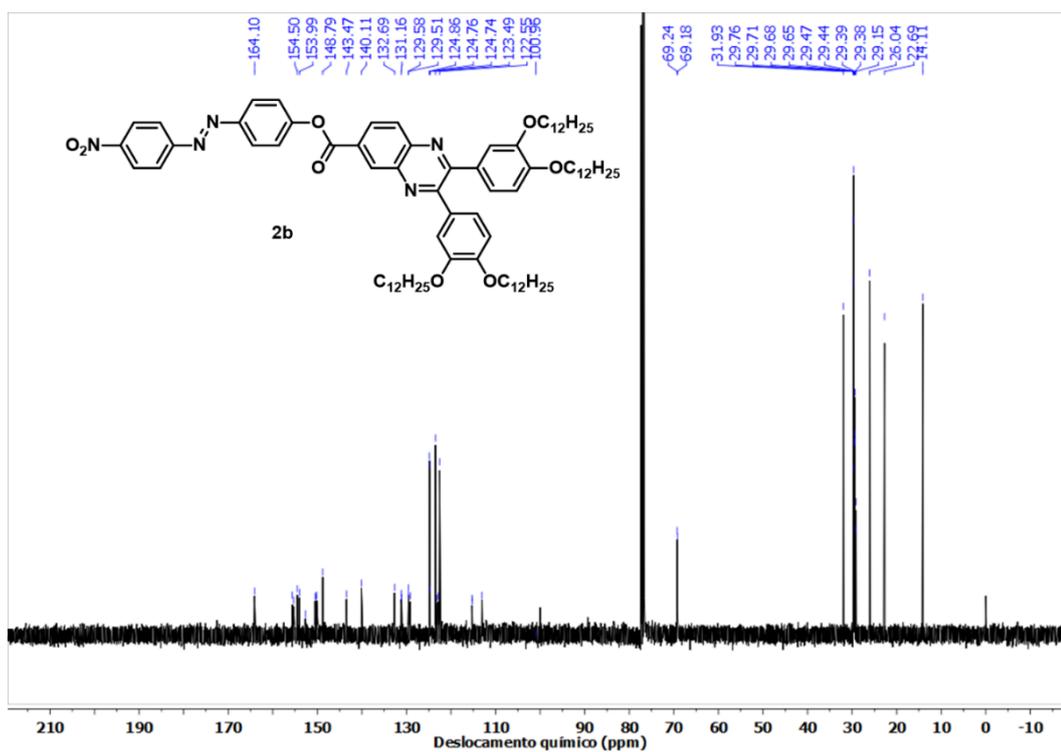
Espectro 18 – Espectro de massas de alta resolução do composto 2a.



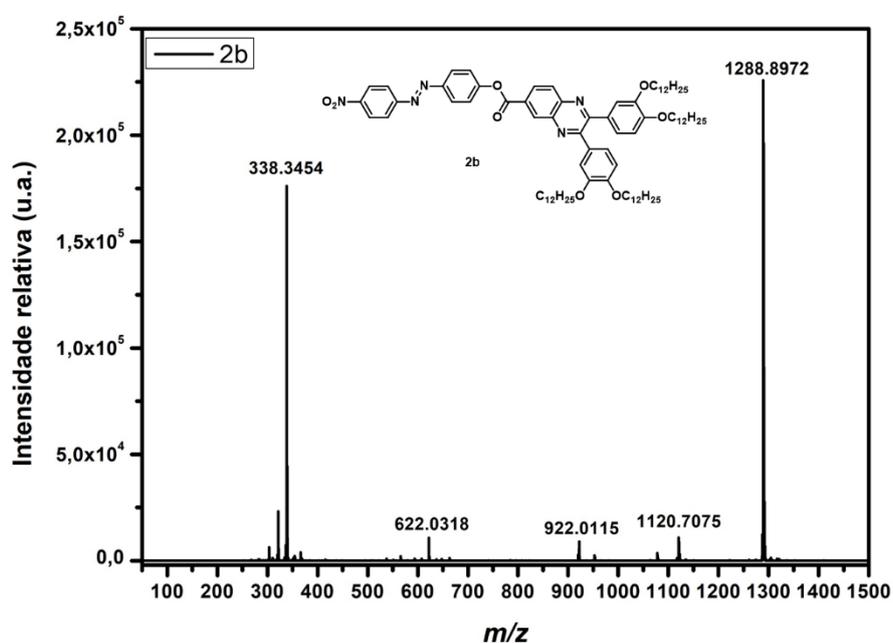
Espectro 19 – Espectro de RMN ¹H (400 MHz) em CDCl₃ do composto 2b.

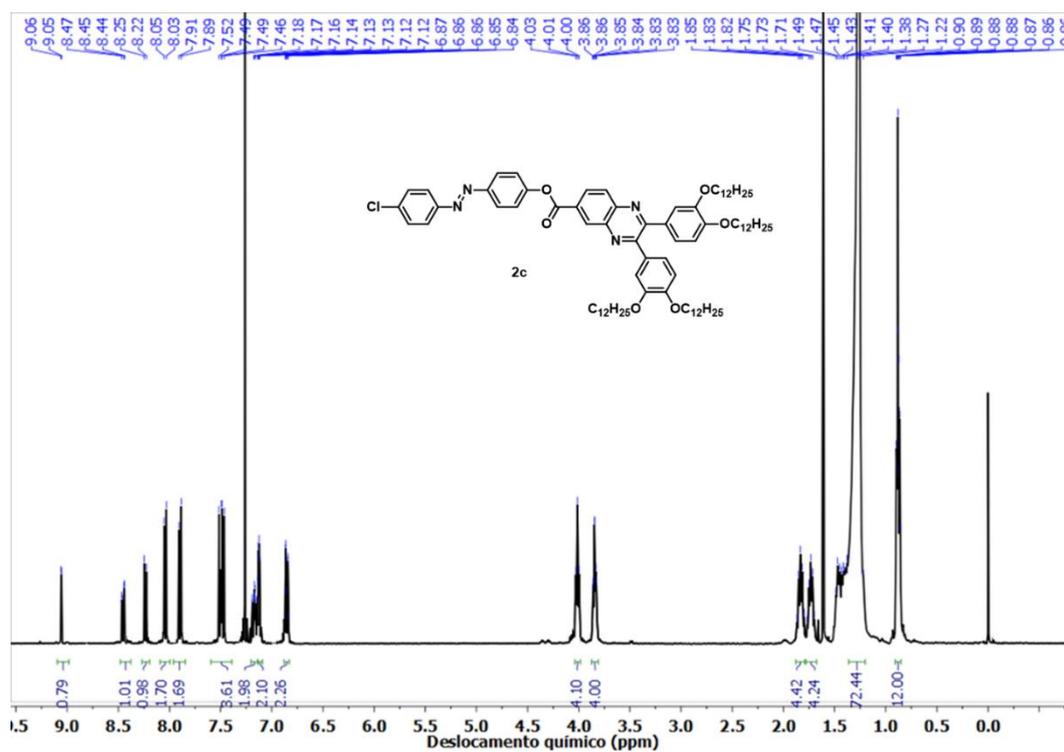
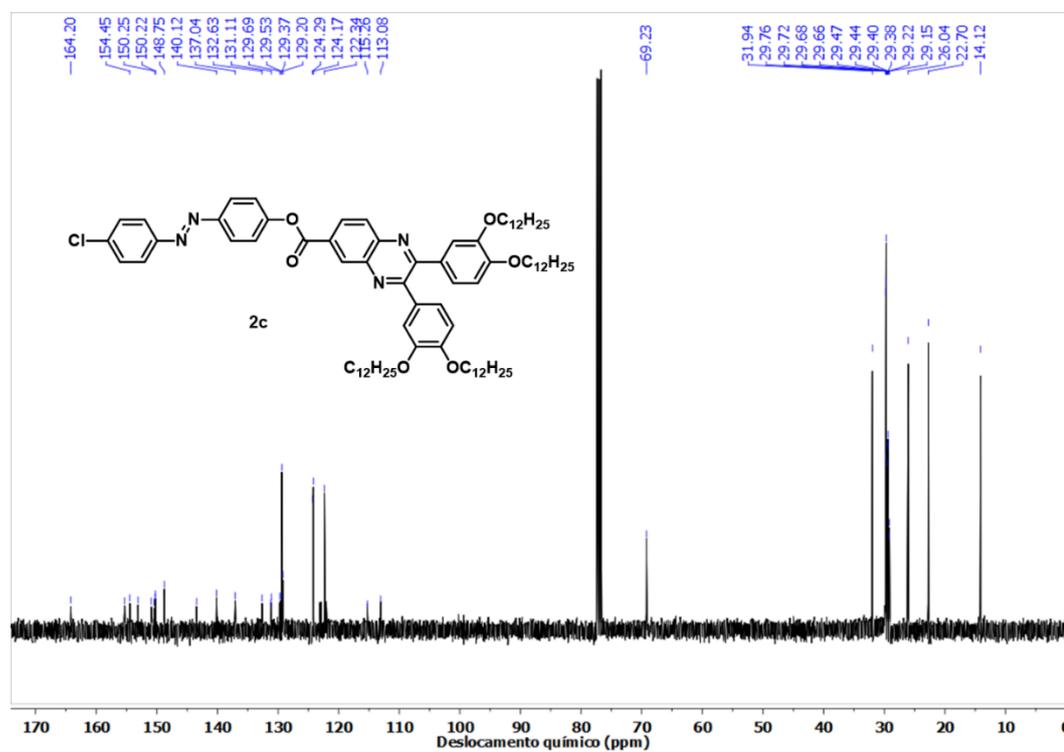


Espectro 20 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2b**.

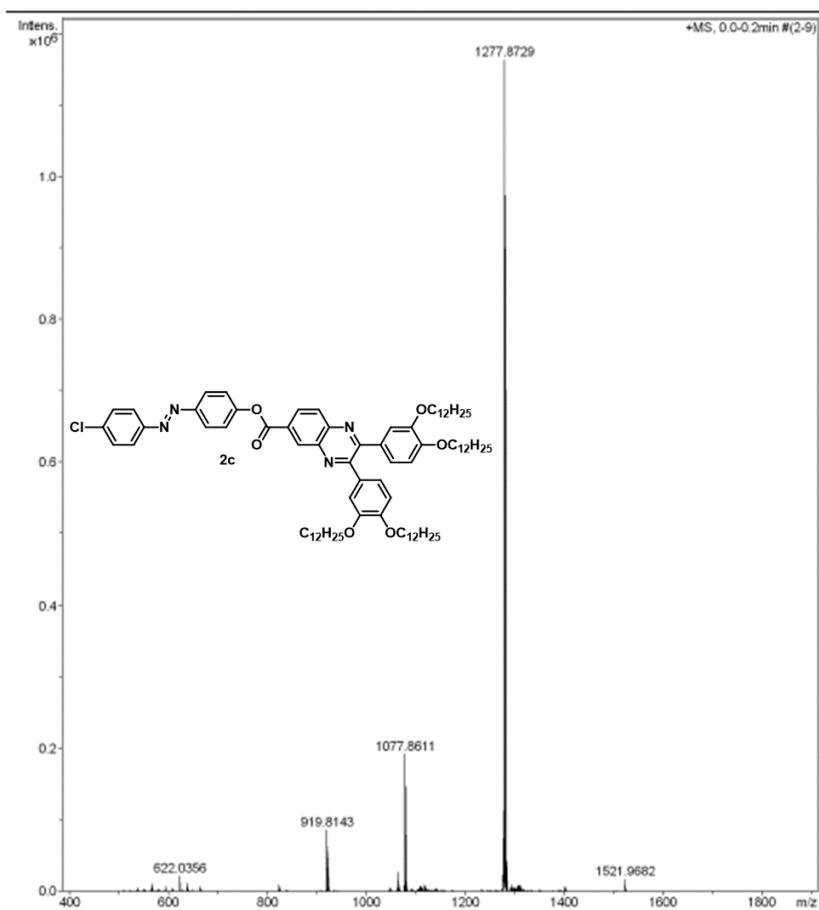


Espectro 21 – Espectro de massas de alta resolução do composto **2b**.

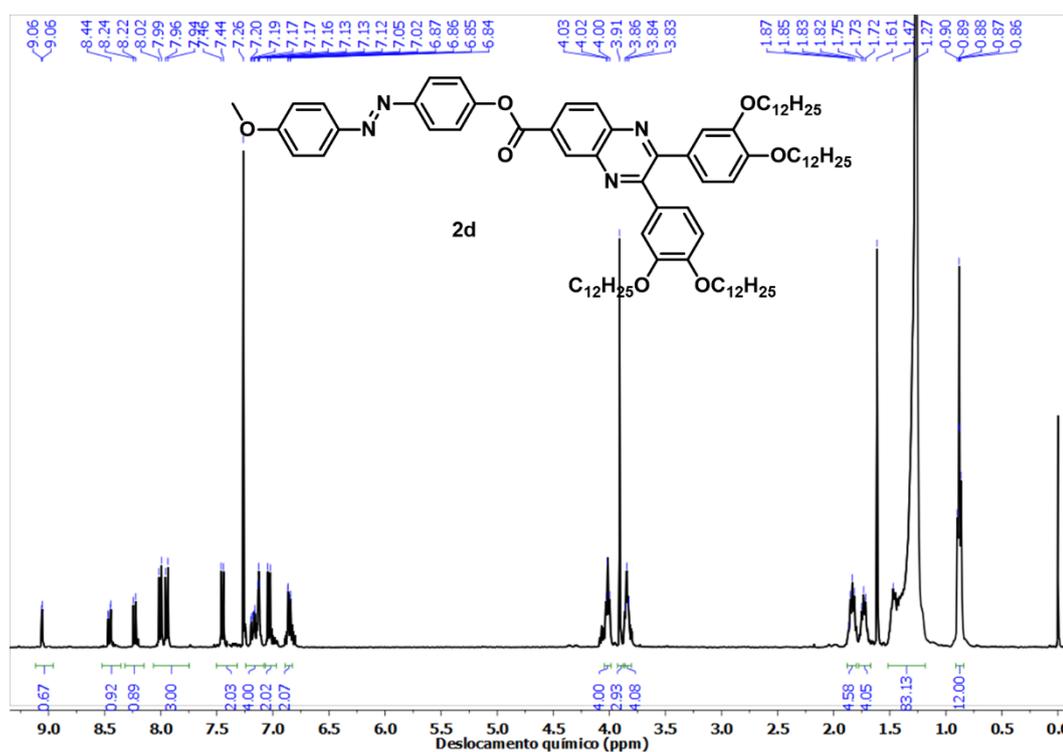


Espectro 22 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2c**.**Espectro 23** – Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do composto **2c**.

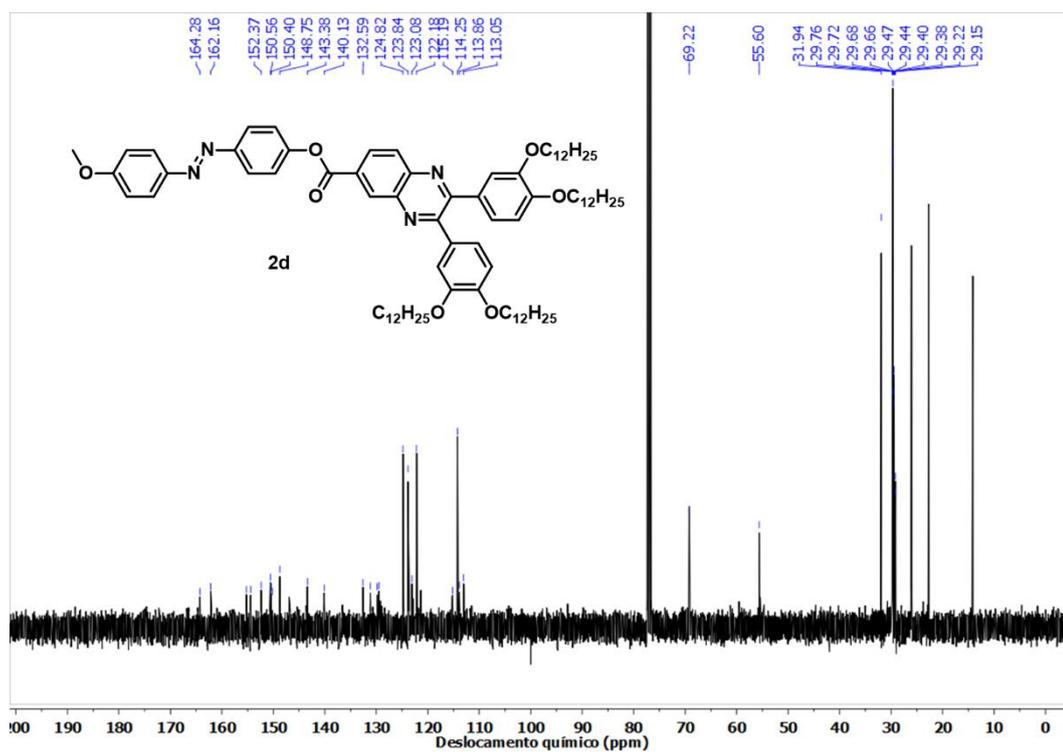
Espectro 24 – Espectro de massas de alta resolução do composto **2c**.



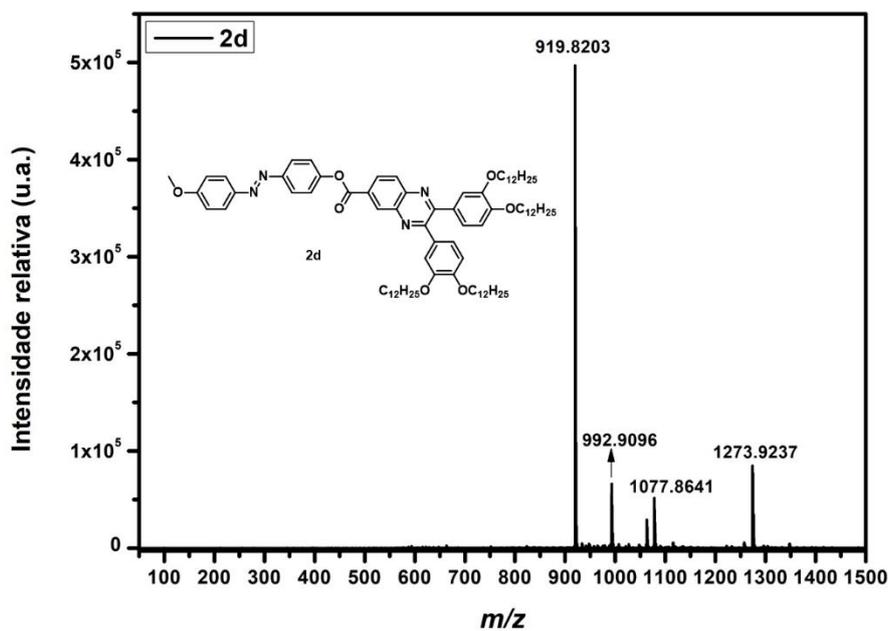
Espectro 25 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2d**.

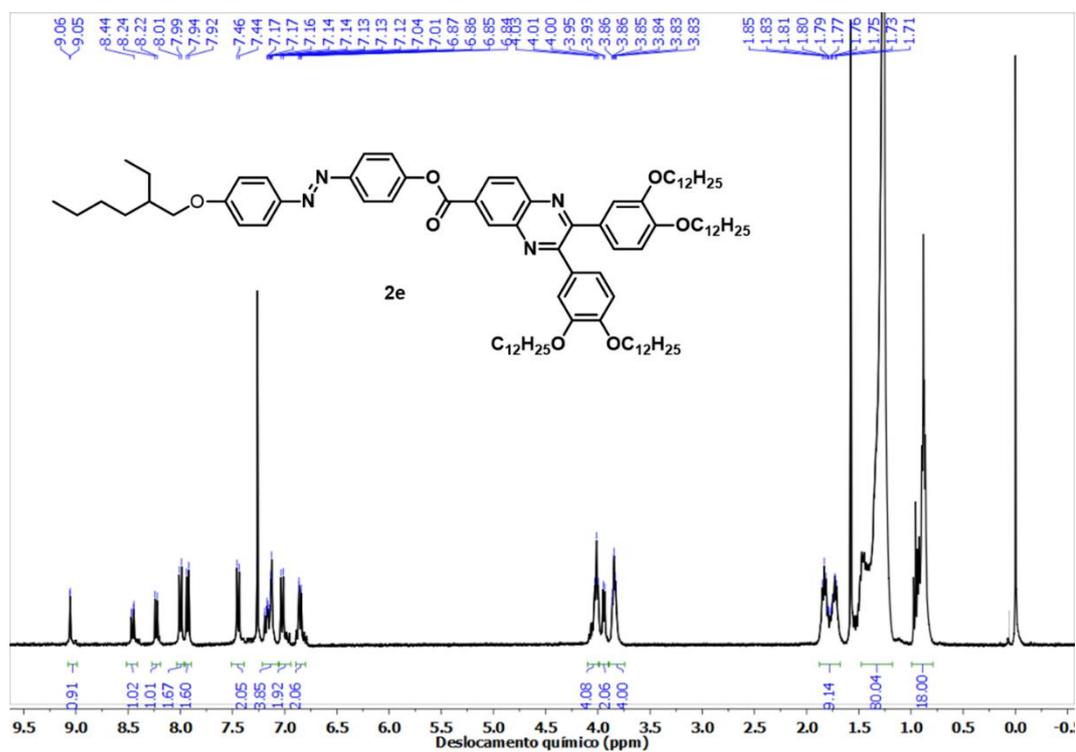
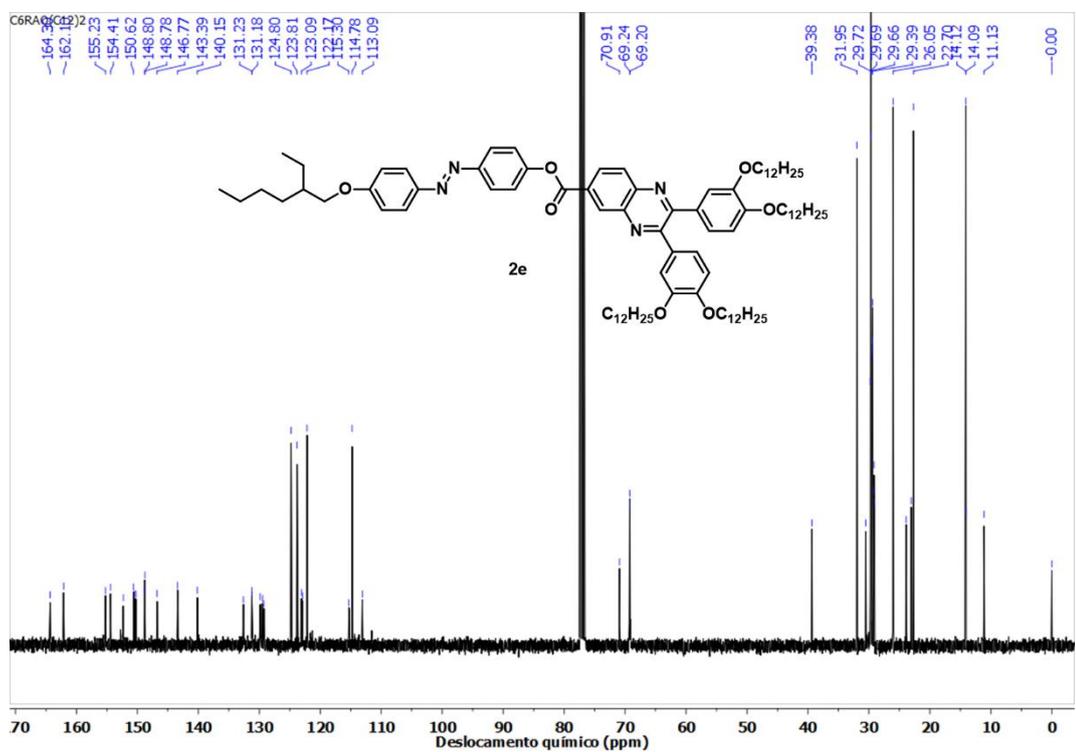


Espectro 26 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2d**.

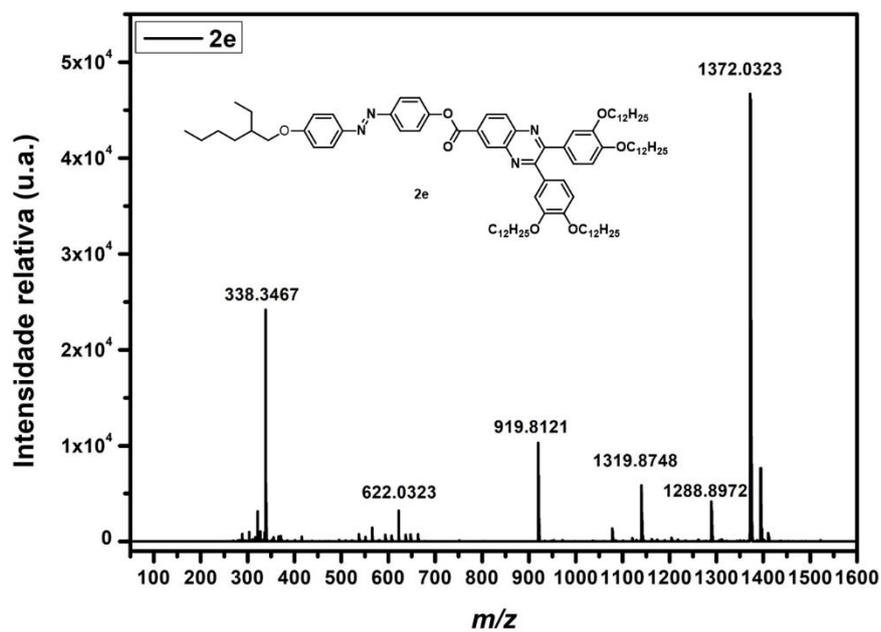


Espectro 27 – Espectro de massas de alta resolução do composto **2d**.

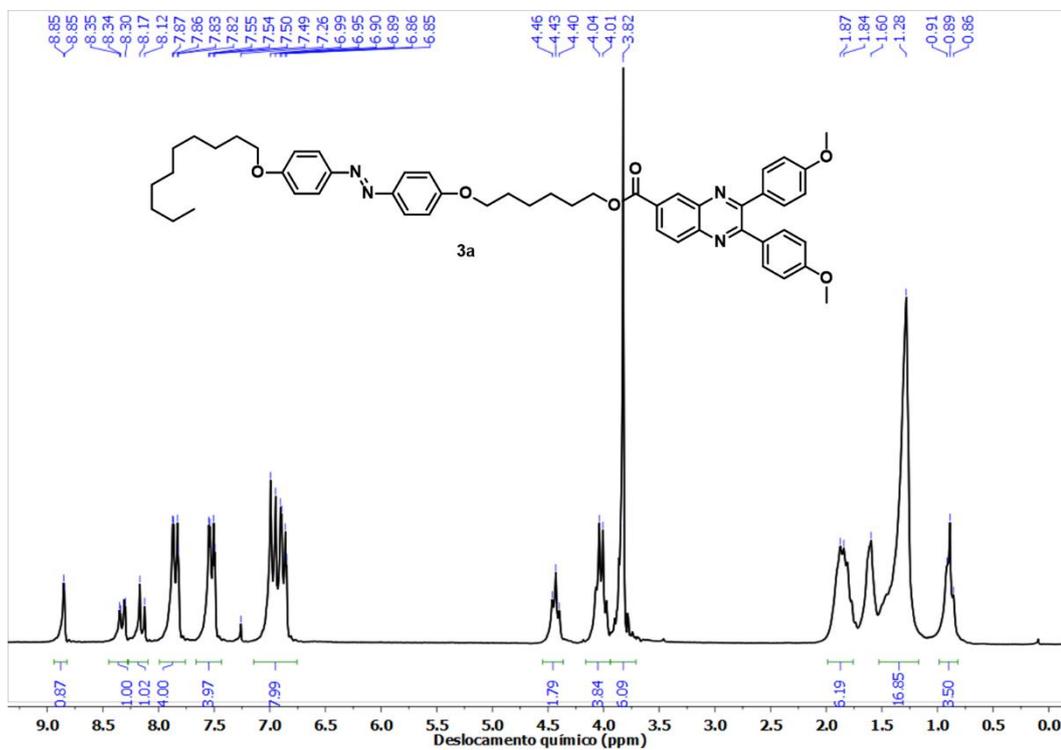


Espectro 28 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **2e**.**Espectro 29** – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **2e**.

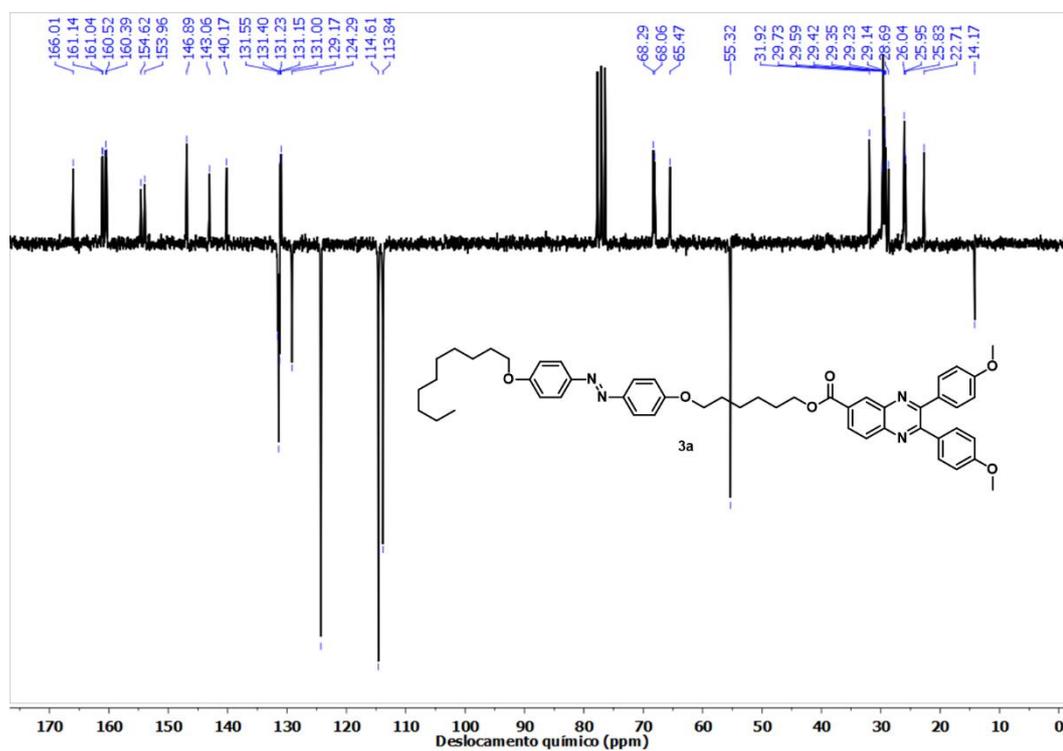
Espectro 30 – Espectro de massas de alta resolução do composto **2e**.



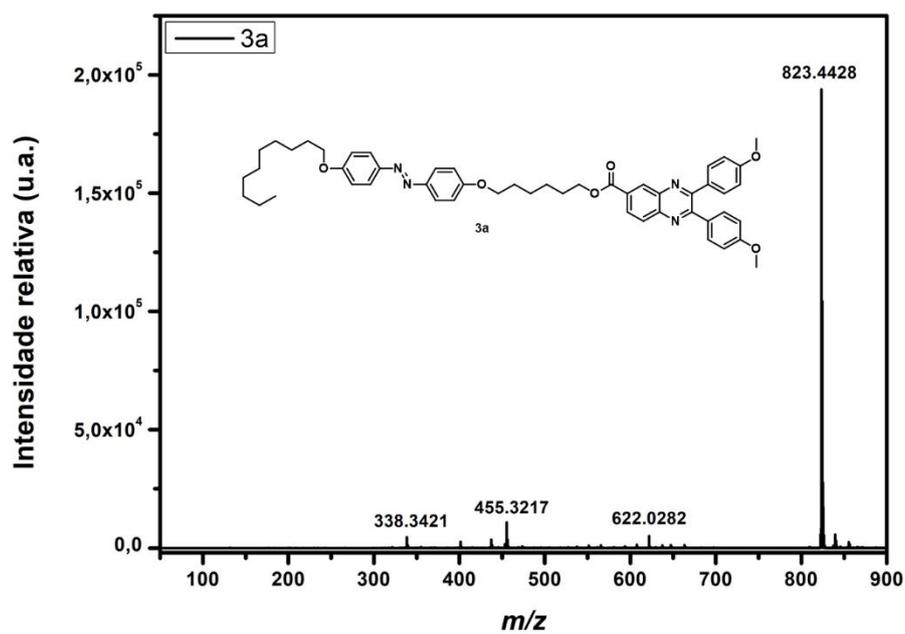
Espectro 31 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3a**.



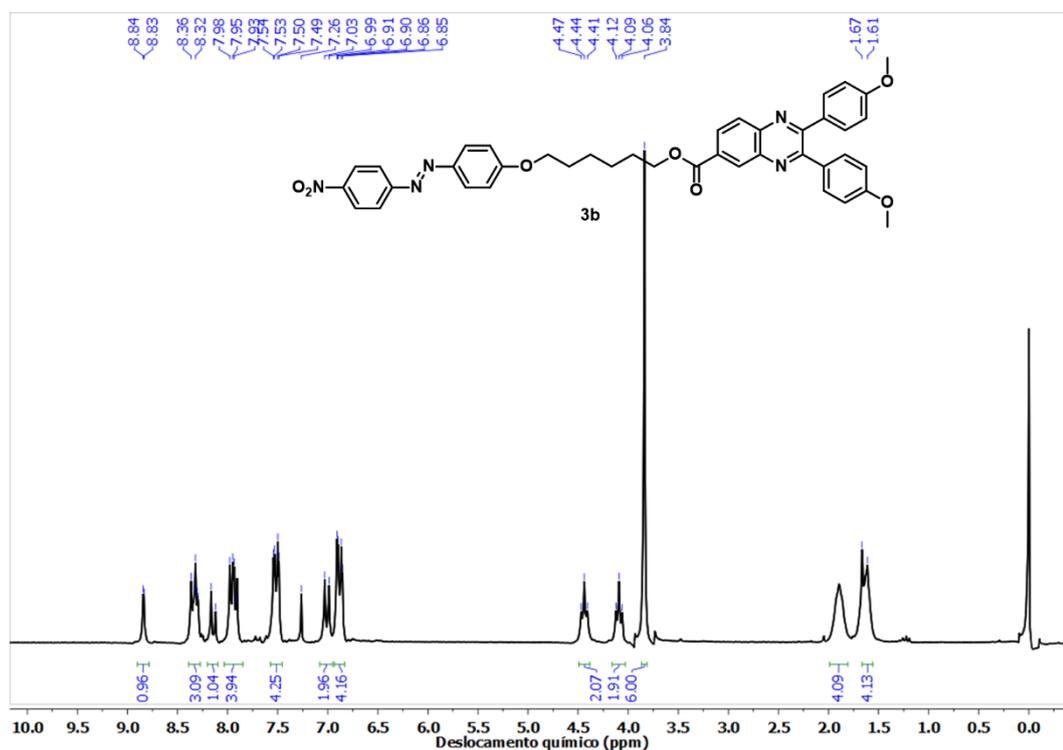
Espectro 32 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3a** obtido pela técnica APT.



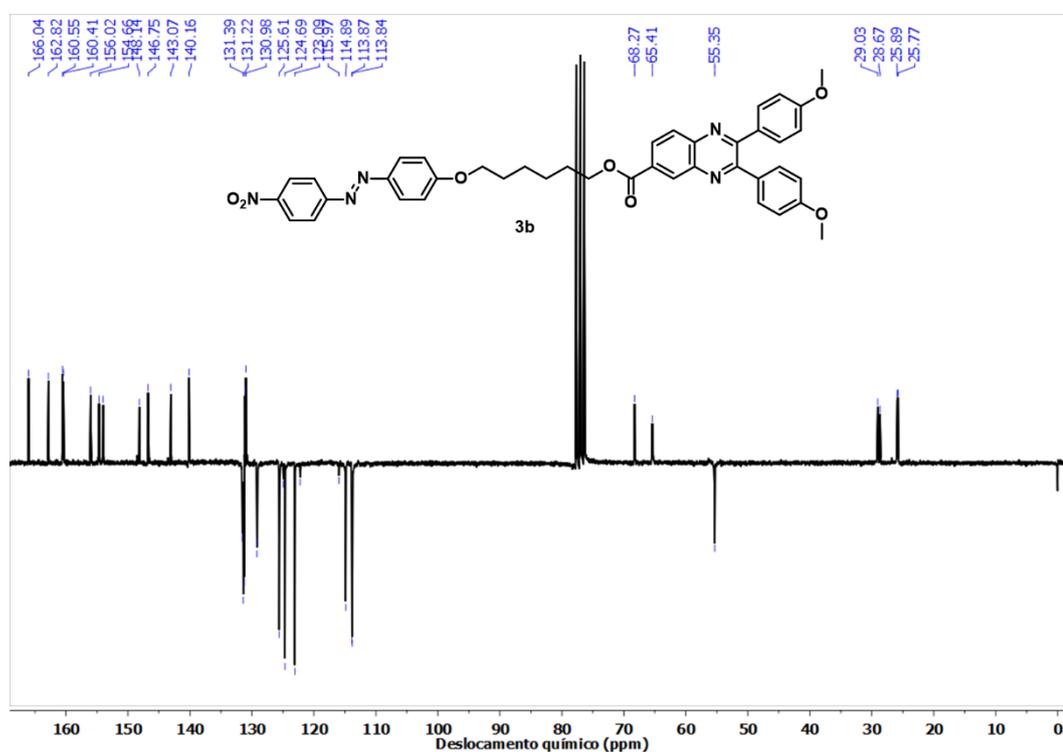
Espectro 33 – Espectro de massas de alta resolução do composto **3a**.

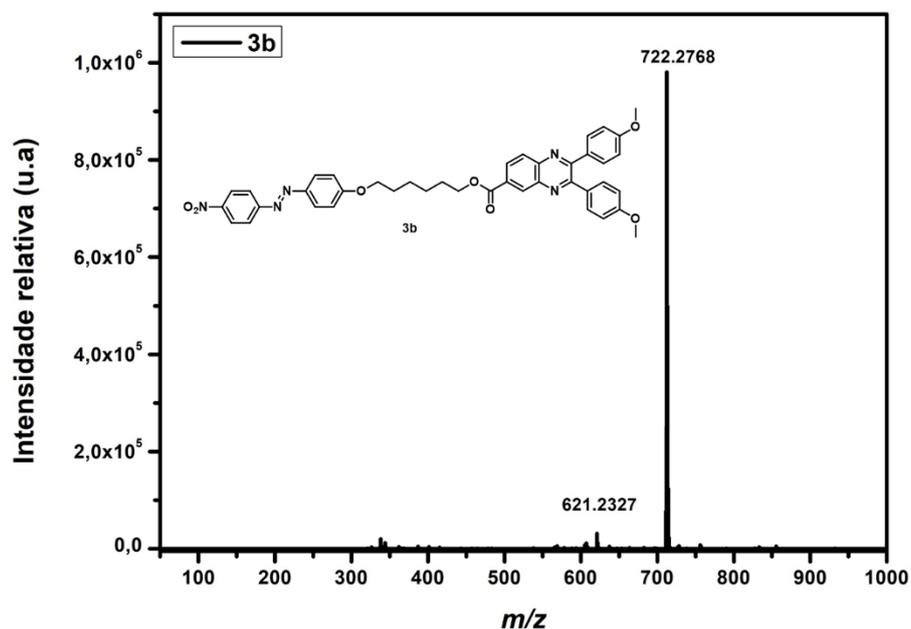
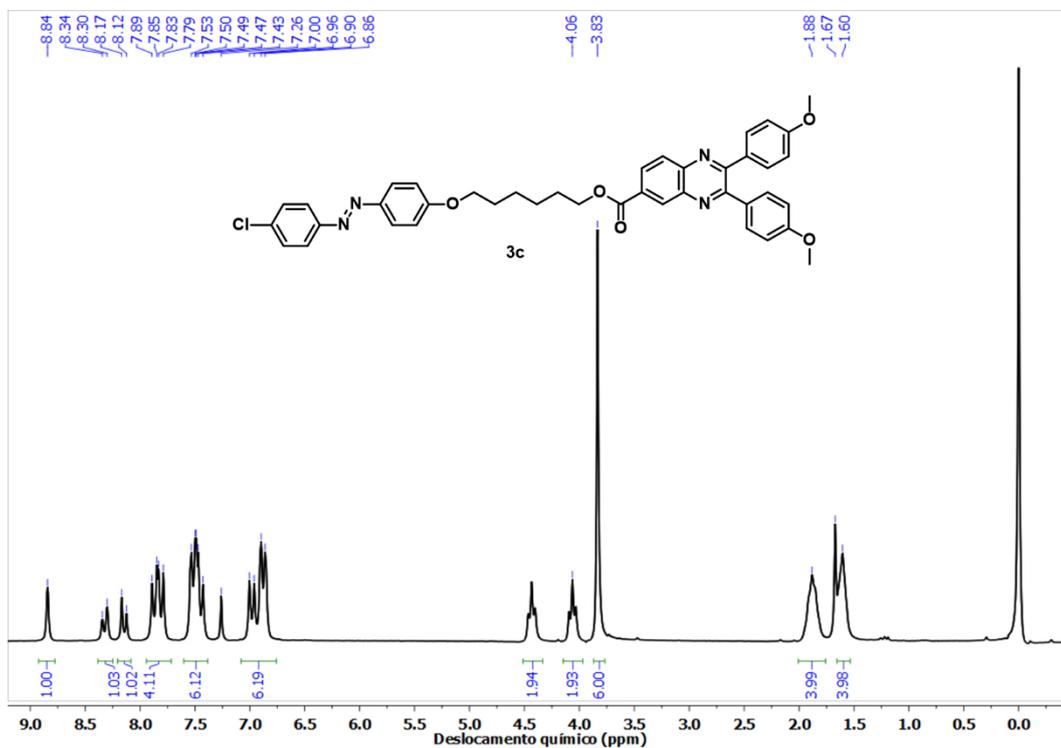


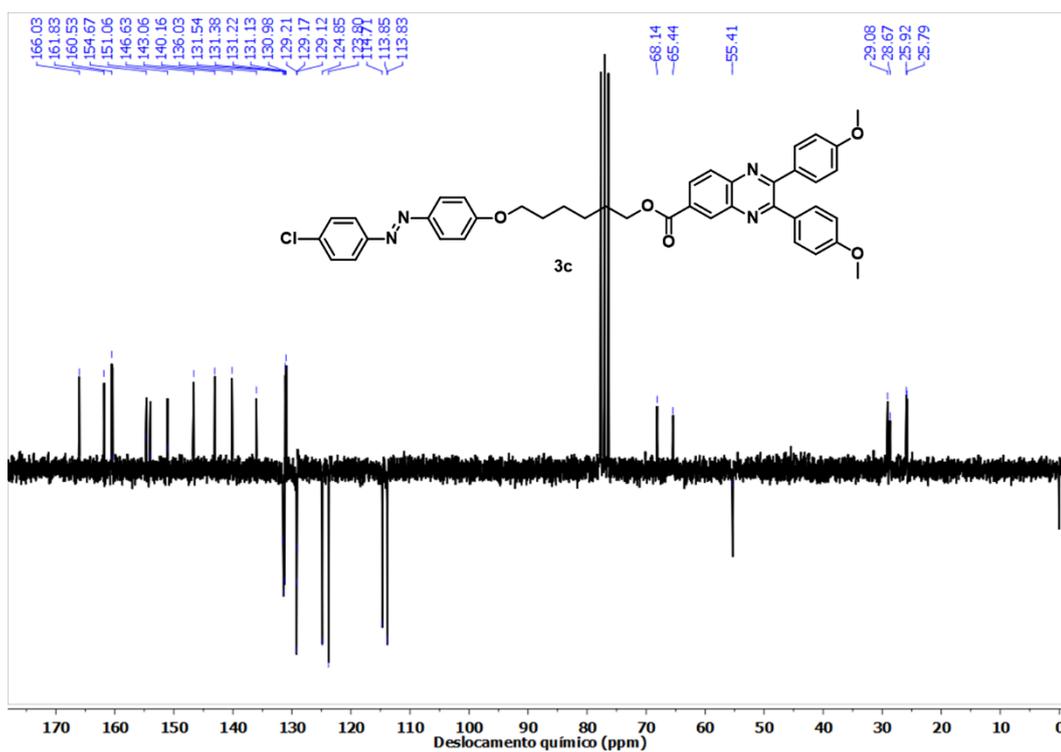
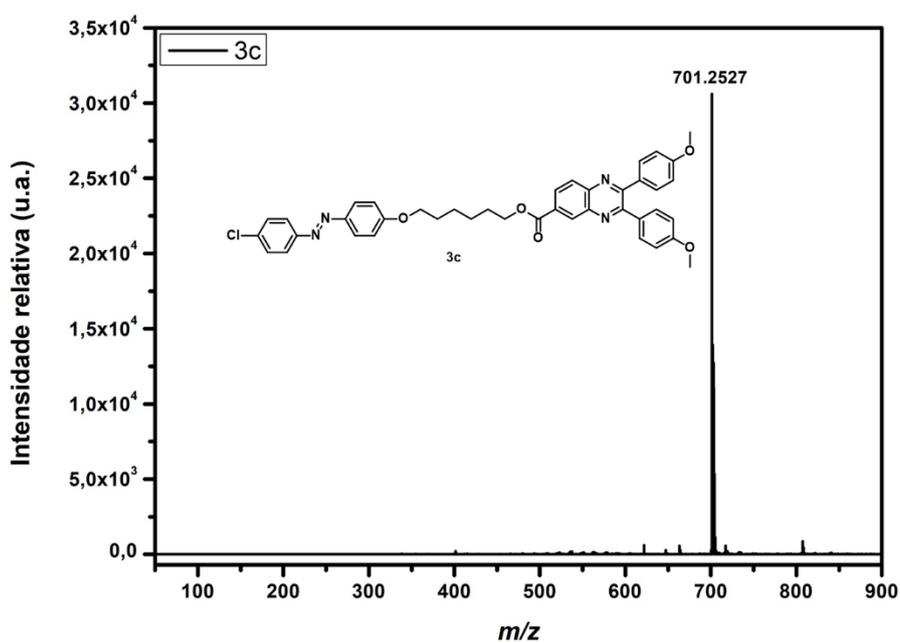
Espectro 34 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3b**.



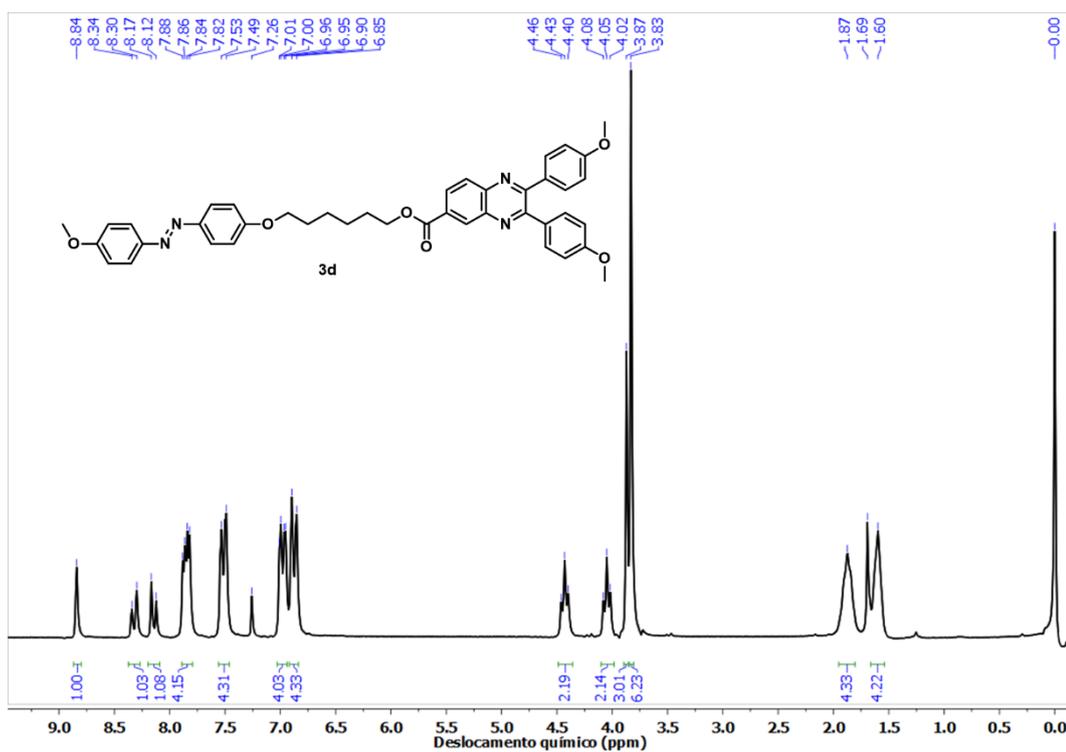
Espectro 35 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3b** obtido pela técnica APT.



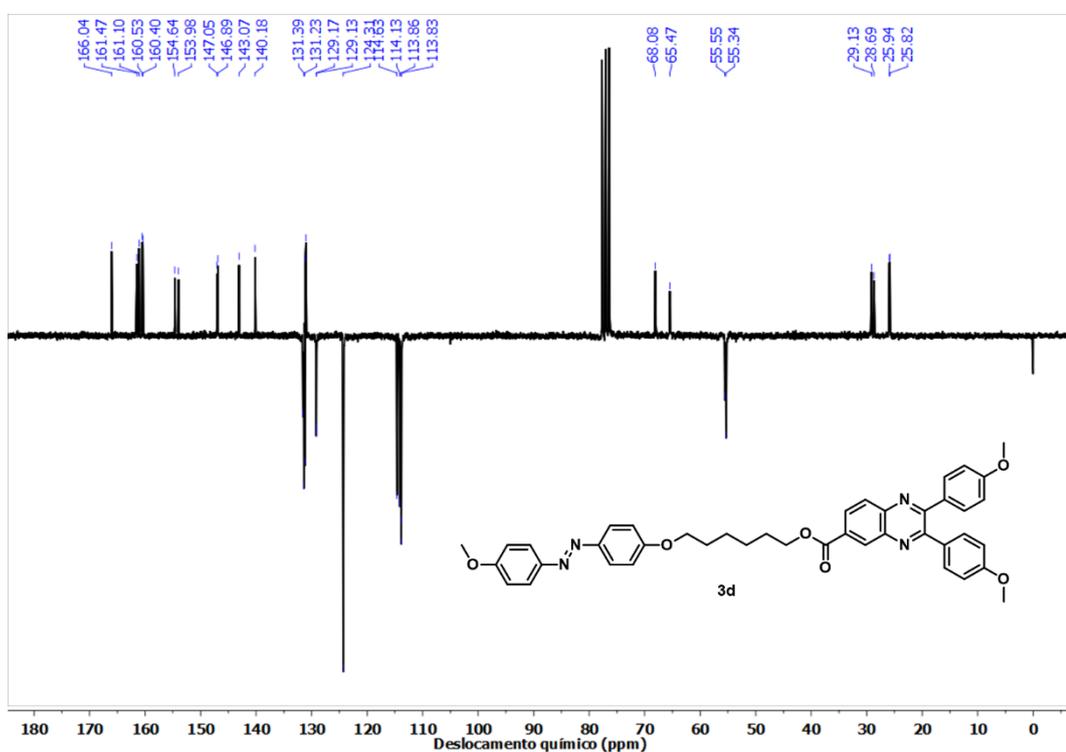
Espectro 36 – Espectro de massas de alta resolução do composto **3b**.**Espectro 37** – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3c**.

Espectro 38 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3c**.**Espectro 39** – Espectro de massas de alta resolução do composto **3c**.

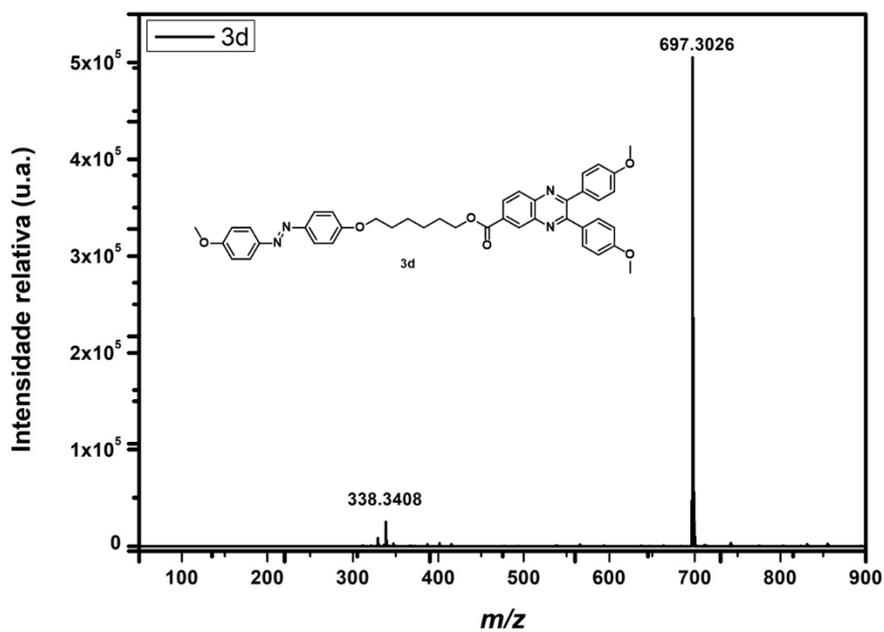
Espectro 40 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3d**.



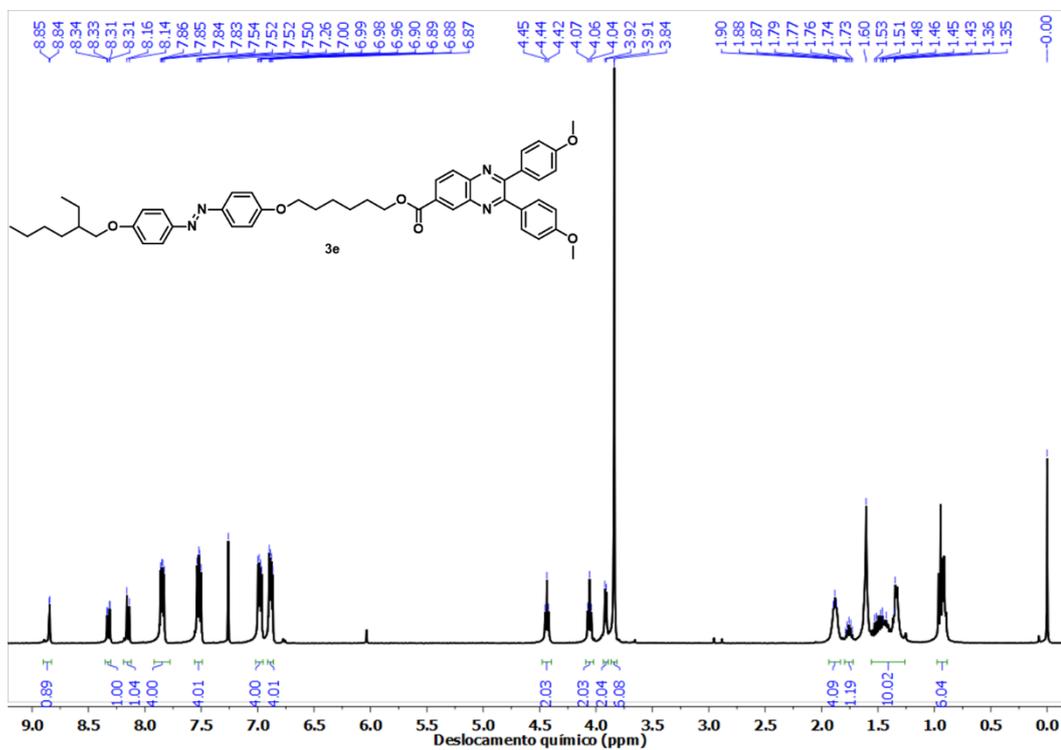
Espectro 41 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3d** obtido pela técnica APT.

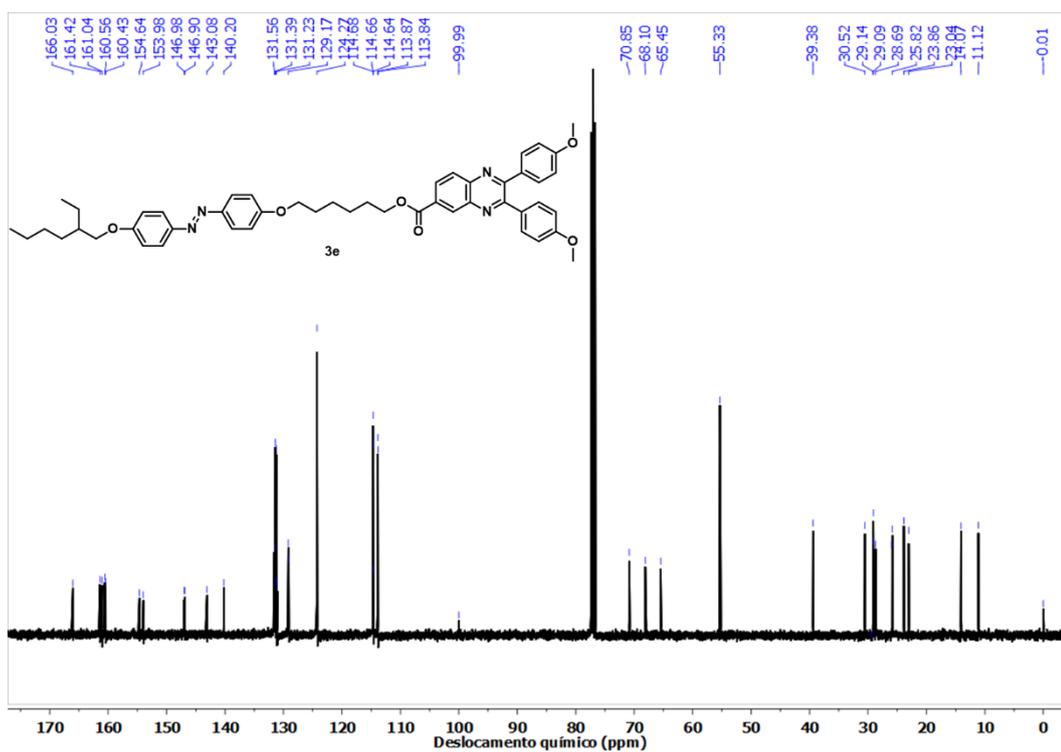
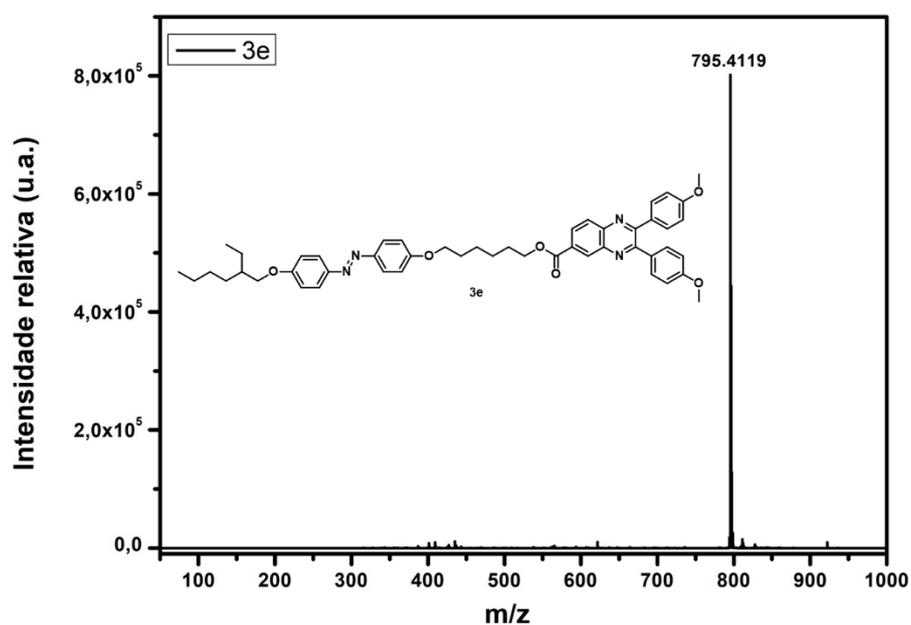


Espectro 42 – Espectro de massas de alta resolução do composto **3d**.

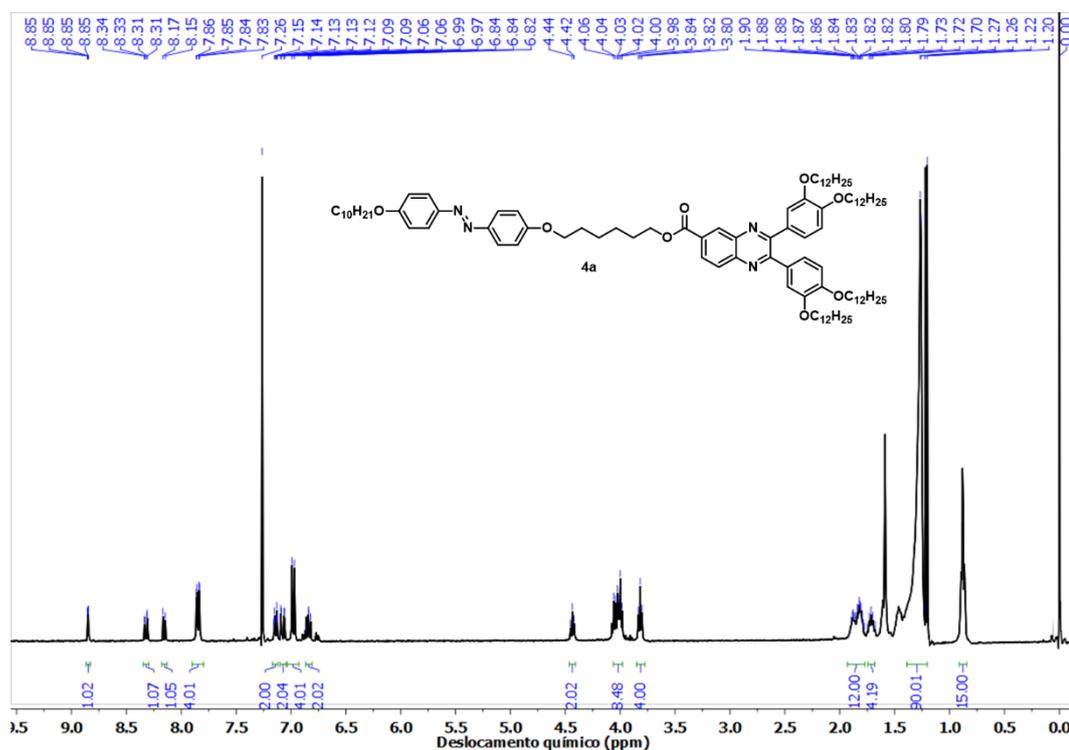


Espectro 43 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **3e**.

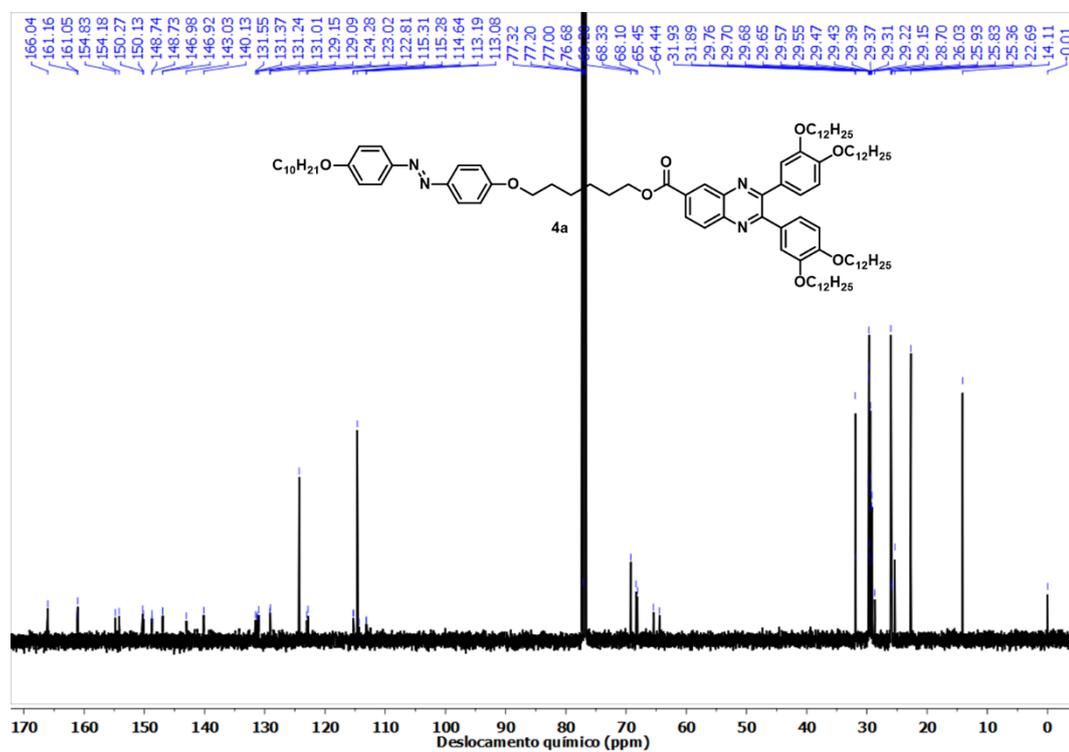


Espectro 44 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **3e**.**Espectro 45** – Espectro de massas de alta resolução do composto **3e**.

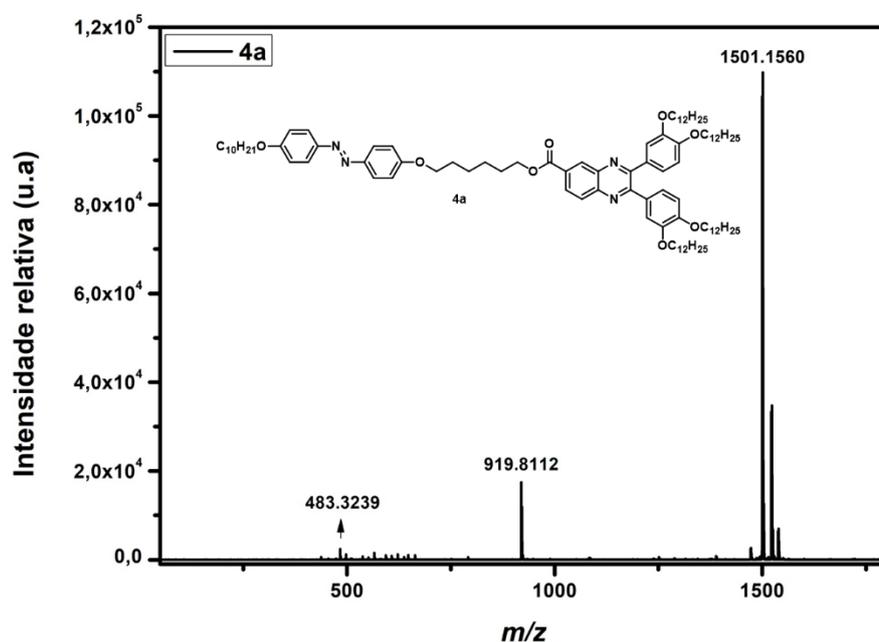
Espectro 46 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **4a**.



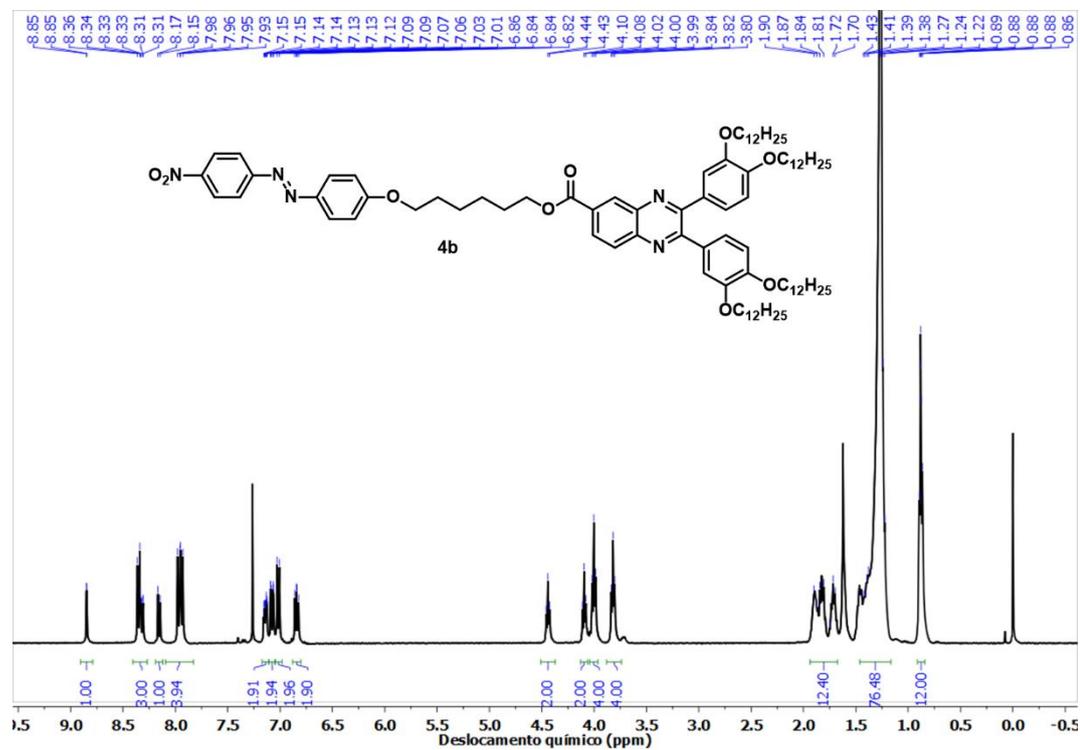
Espectro 47 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **4a**.

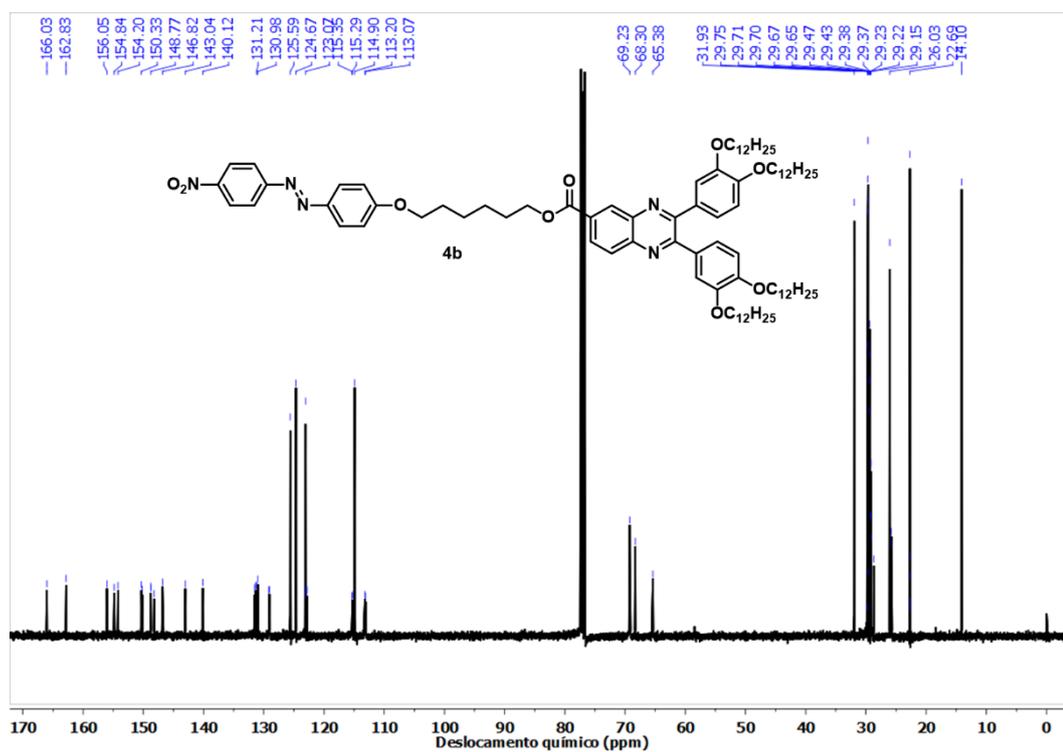
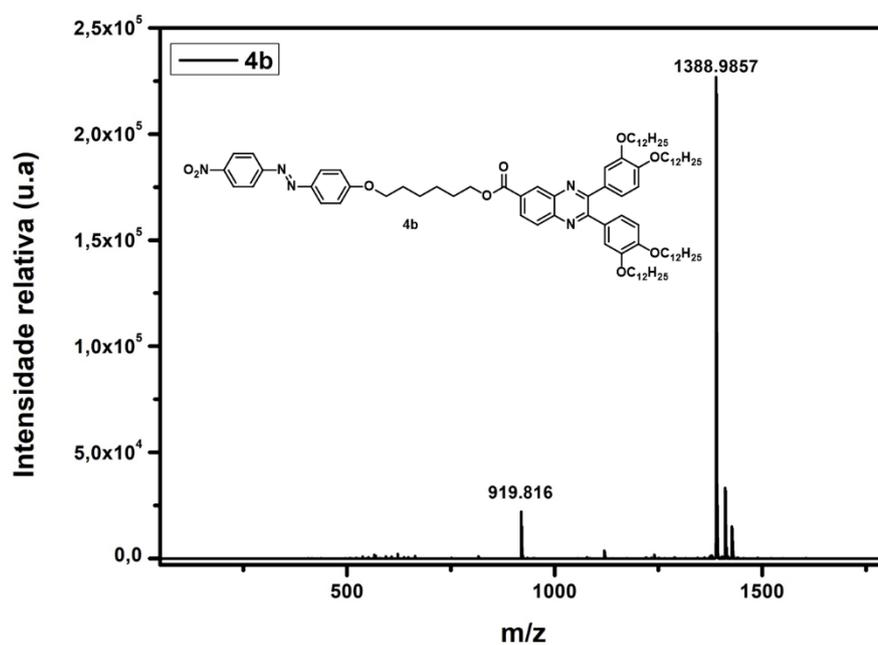


Espectro 48 – Espectro de massas de alta resolução do composto **4a**.

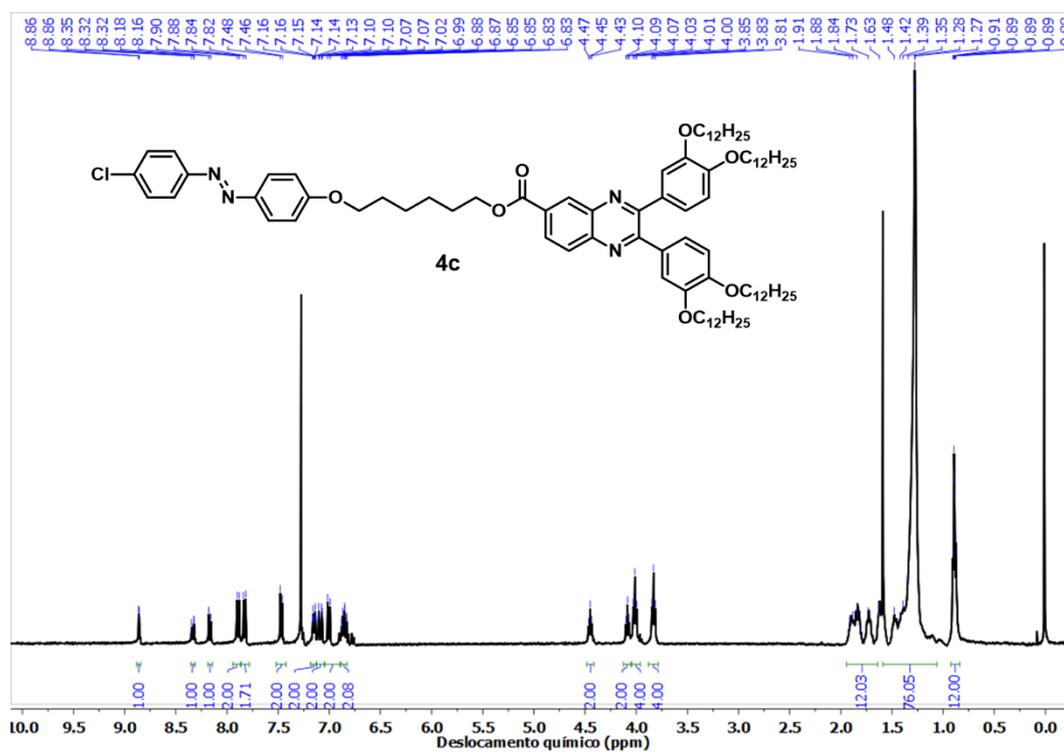


Espectro 49 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **4b**.

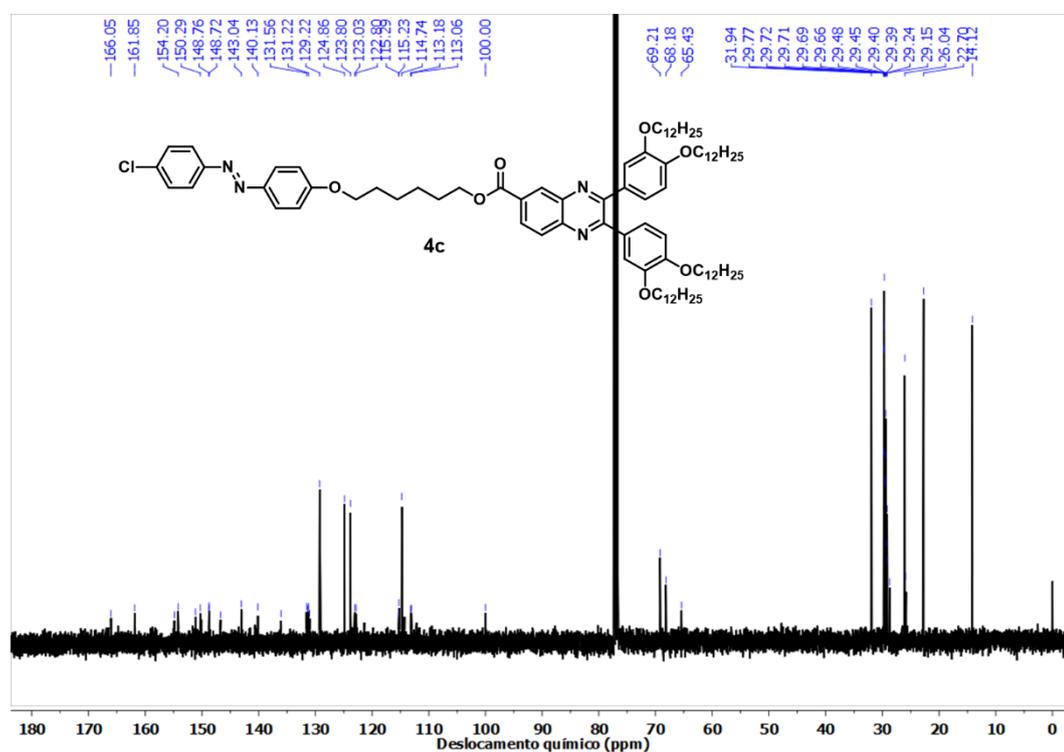


Espectro 50 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **4b**.**Espectro 51** – Espectro de massas de alta resolução do composto **4b**.

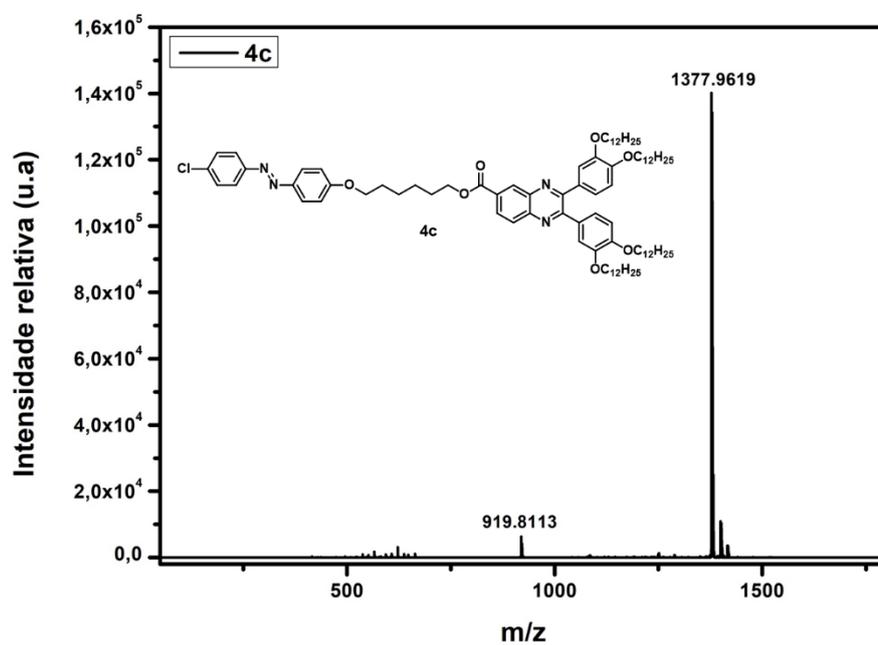
Espectro 52 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do composto **4c**.



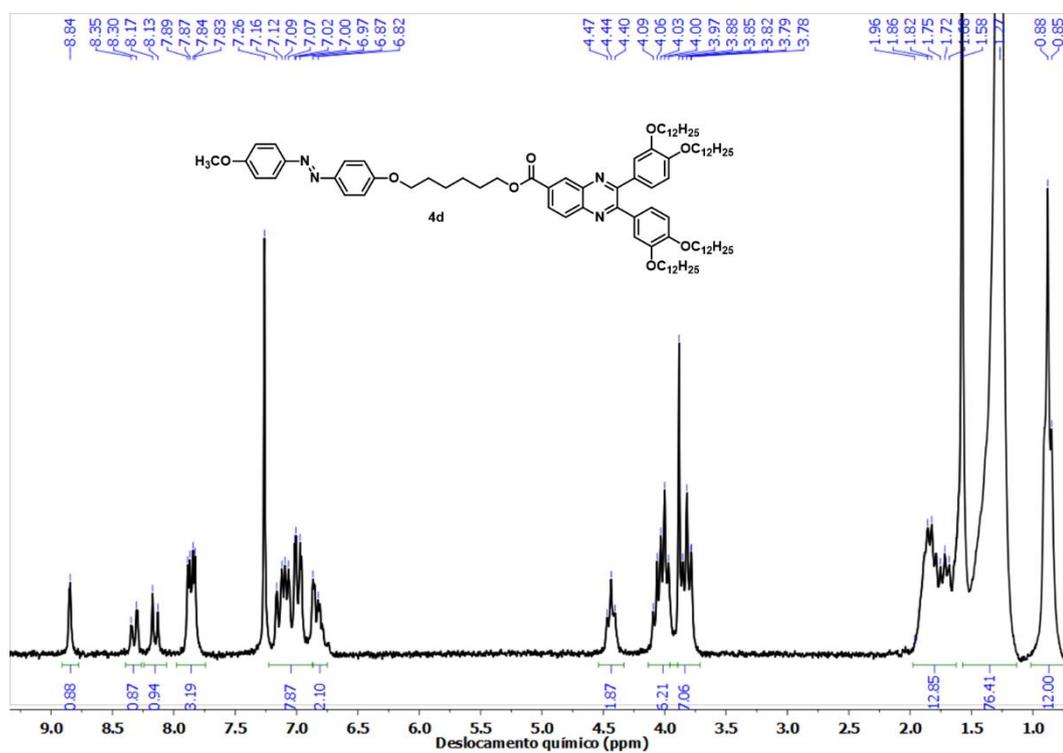
Espectro 53 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto **4c**.



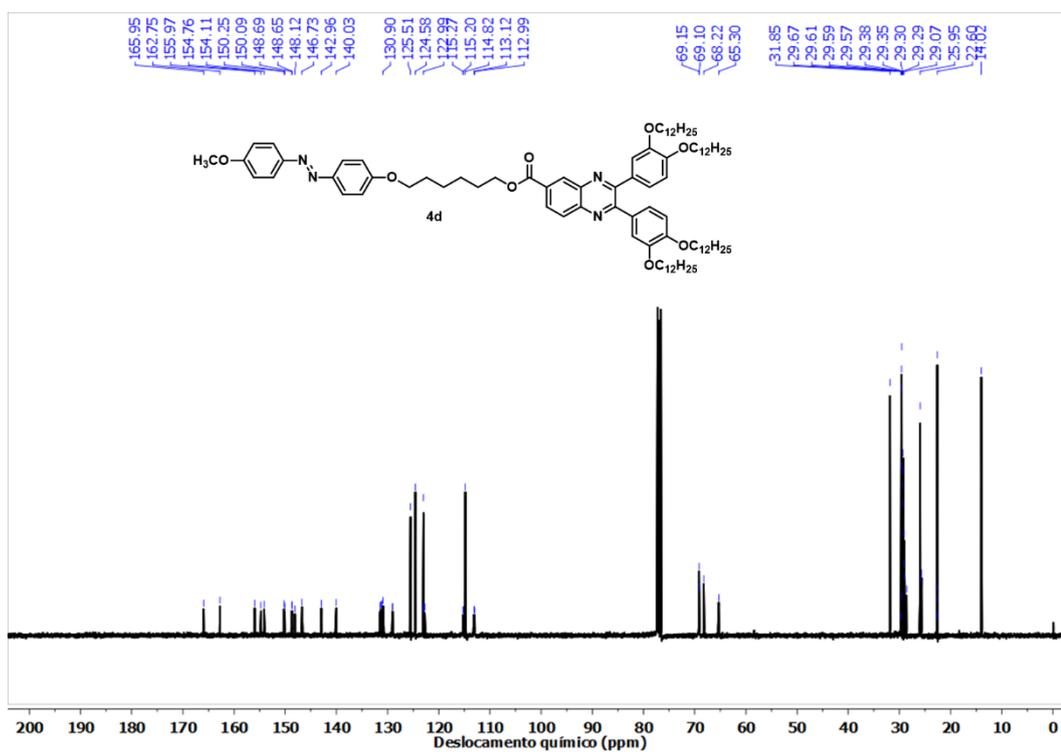
Espectro 54 – Espectro de massas de alta resolução do composto **4c**.



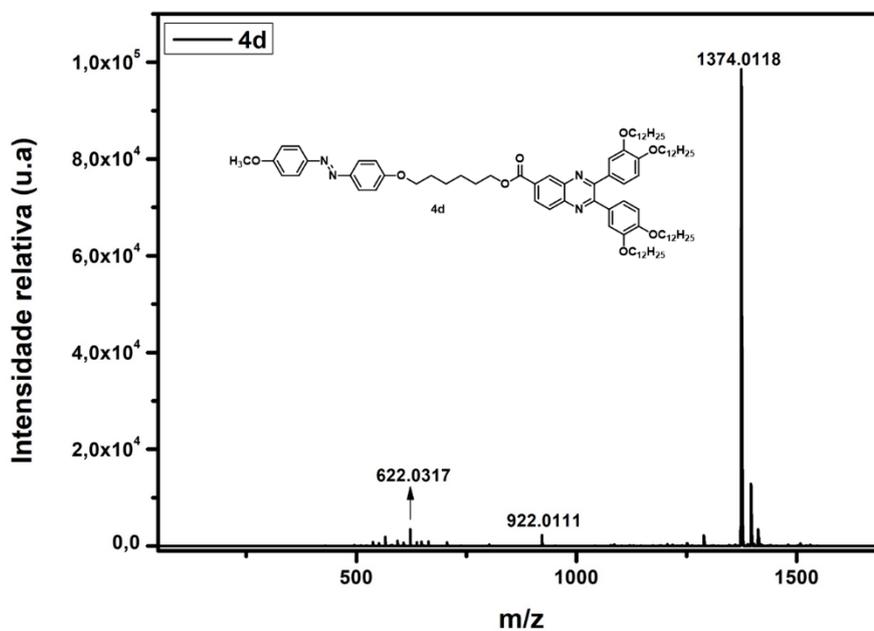
Espectro 55 – Espectro de RMN ¹H (200 MHz) em CDCl₃ do composto **4d**.

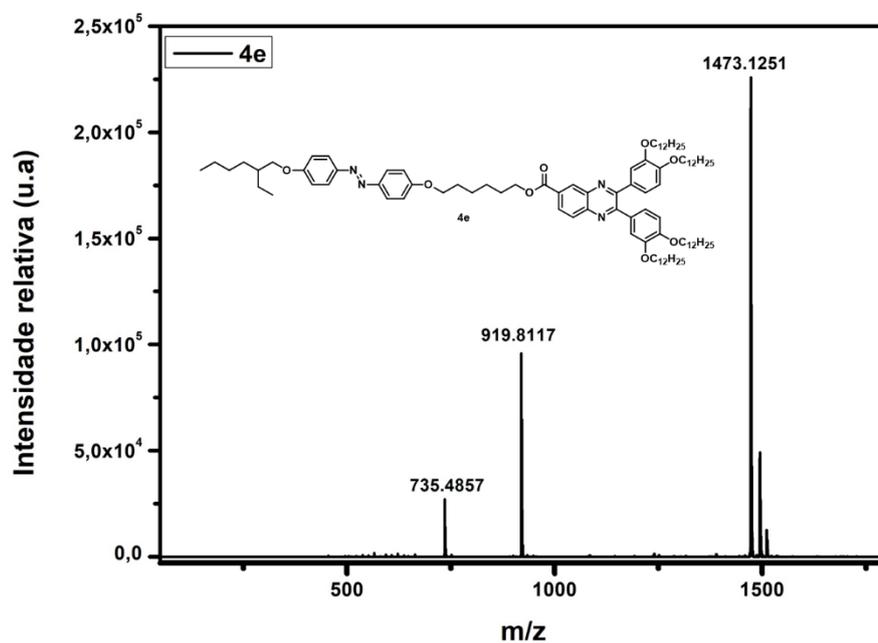
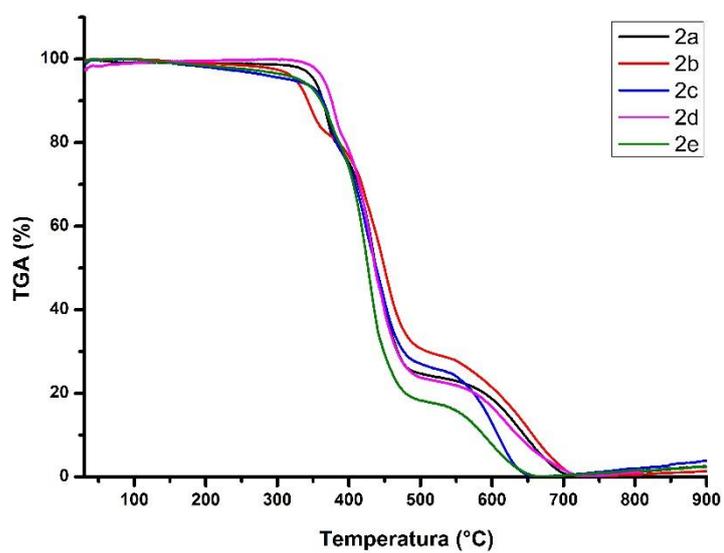


Espectro 56 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **4d**.

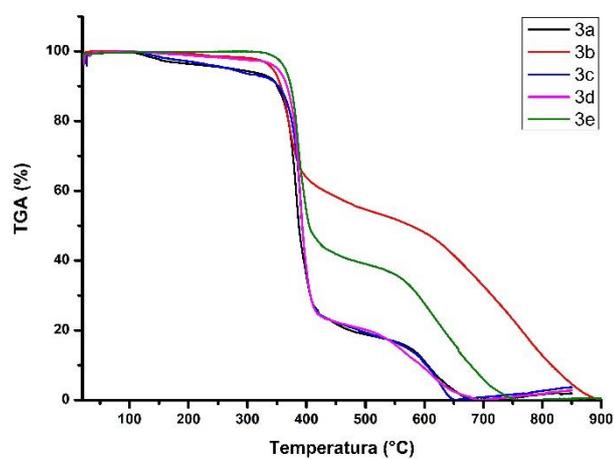


Espectro 57 – Espectro de massas de alta resolução do composto **4d**.



Espectro 60 – Espectro de massas de alta resolução do composto **4e**.**Espectro 61** – Termogramas obtidos por TGA em atmosfera de N_2 dos compostos **2a-e**

Espectro 62 – Termogramas obtidos por TGA em atmosfera de N₂ para os compostos **3a-e**.



Espectro 63 – Termogramas obtidos por TGA em atmosfera de N₂ para os compostos **4a-e**.

