UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – CAMPOS I
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO

Thalisson Firmo Dutra

DESENVOLVIMENTO DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS BASEADAS EM AZOBENZENOTETRAÉSTERES ALQUÍLICOS

João Pessoa - PB
2018

Thalisson Firmo Dutra

DESENVOLVIMENTO DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS BASEADAS EM AZOBENZENOTETRAÉSTERES ALQUÍLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano

Coorientadora: M.ª Thamires dos Santos Moreira

João Pessoa - PB

2018

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

D978d Dutra, Thalisson Firmo.
Desenvolvimento de moléculas discóticas baseadas em azobenzenotetraésteres alquílicos / Thalisson Firmo Dutra. - João Pessoa, 2018.
58 f. : il.

Orientação: Rodrigo Cristiano.
Coorientação: Thamires dos Santos Moreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCEN.

1. tetraésteres, azobenzeno, cadeias alquílicas. I. Cristiano, Rodrigo. II. Moreira, Thamires dos Santos. III. Título.

UFPB/CCEN

Thalisson Firmo Dutra

DESENVOLVIMENTO DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS BASEADAS EM AZOBENZENOTETRAÉSTERES ALQUÍLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharelado em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

João Pessoa, 21 de Junho de 2018

Prof. Dr. Rodrigo Cristiano (Orientador)

M.ª Thamires dos Santos Moreira (Coorientadora)

Profa. Dr.ª Neide Queiroz (UFPB)

Prof. Dr. Sávio Moita Pinheiro (UFPB)

À vida e a todos que nela passaram e contribuiram na pessoa que sou,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao ser que rege o tão assombroso e magnífico universo, por cada instante desta curta existência.

À minha família, que me incentivaram nos estudos e a construir o caminho que nos leva à conquista de nossos objetivos e sonhos.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Cristiano, pela oportunidade como aluno de iniciação científica, me apresentando ao complexo mundo dos cristais líquidos, e pela orientação na realização deste trabalho, bem como os ensinamentos na construção profissional e acadêmica.

À coorientadora Thamires Moreira, por todo o tempo e atenção nas etapas deste trabalho, desde o planejamento das moléculas até a escrita do texto, e também pela amizade.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Welisson, Marília Gabriela, Alan e Genilson. Em ressalva para a melhor parceira de IC Fernanda Soares, por todos os memes compartilhados nesta vida de universitário, e os dias que o proletariado foi humilhado, mas não desistiu, e pelas noites de conversas e risadas enquanto escrevia tal monografia, obrigado pela amizade.

Aos amigos do LPBS, Priscila, Isabela, Isabele, Francinara, Minfú, Rafael, Raquel, Raissa, Gracielle e Jeanne. A Helivaldo e Michelle aos rolês e séries durante a graduação e a Emmely pelo manual de como facilitar a vida universitária e pelas sábias discussões não-acadêmicas, fora os aperreios pelas sínteses que nunca davam certo.

Aos amigos feitos durante o curso Angêla, Max, Gabi, Eduardo, Ingrid, Karla, Junior, Aniely Thays e André pelos inusitados momentos de diversão.

Em especial as pessoas que mais contribuíram na minha formação no decorrer destes mais de quatro anos de curso, Annaíres e Bárbara. Presentes nos momentos de alegria, serenidade, tristeza, dificuldade e conquista, dentro e fora da universidade. Pessoas com personalidades tão diferentes, mas unidas pelo sonho de ser químico. Obrigado por tudo.

Aos professores, Neide Queiroz e Sávio M. Pinheiro por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora deste trabalho.

À UFPB e aos professores e funcionários do Departamento de Química.

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e apoio financeiro

Por fim, gostaria de agradecer grandemente minha mãe Valdete, minha mãe/tia/madrinha Valmira e minha irmã Thamires por toda forma de amor, e pelos momentos proporcionados que torna a vida única.

“Bem vindo ao mundo real. É uma droga, você vai adorar.”

(F·R·I·E·N·D·S)

“Você tem um carro rápido

Mas será que ele é rápido o bastante para nós voarmos para longe?

Nós temos que tomar uma decisão

Partimos esta noite ou vivemos e morremos assim.”

(Tracy Chapman - Fast Car)

RESUMO

Materiais orgânicos funcionais são recursos difundidos no meio científico e tecnológico por terem empregabilidade em diversas áreas. Em particular, os cristais líquidos (CLs) oferecem o desenvolvimento de novos materiais dinâmicos, estes possuem propriedades eletro-óticas únicas aliados com fluidez e ordem molecular. Neste contexto, este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo das propriedades térmicas e fotofísicas de doze compostos, cujas moléculas foram projetadas para dispor de estruturas discóticas derivadas de tetraésteres alquílicos de azobenzeno com a finalidade de gerar fases líquido-cristalinas. Características de automontagem e auto-organização comum aos CLs seriam controladas pela inserção de um grupo azo, desempenhando um papel "liga-desliga" das propriedades como um interruptor ótico, devido ao intrínseco efeito de fotoisomerização reversível *E-Z-E*, na presença de radiação na região UV-Vis. A molécula escolhida como base dos compostos discóticos foi o ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico, por possuir grupos carboxílicos ligados diretamente ao sistema aromático, estes capazes de serem convertidos em outros grupos, além da presença do grupo fotorresponsivo azo em seu centro. Visando agregar um caráter de fluidez, foram incorporadas ao centro cadeias alquílicas através de reações de esterificações de Fischer, utilizando álcoois alifáticos de cadeias lineares e ramificadas, com o intuito de compreender a relação entre a estrutura e o comportamento físico-químico exibido pelos materiais, contendo uma variedade de grupos alquilas. Os compostos finais foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C (RMN de ^{1}H e ^{13}C), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectrometria de massa (EM). Propriedades de isomerização fotoinduzida do grupo azo foram estudadas em solução por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis. Os comportamentos térmicos foram avaliados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). As cadeias alquílicas promoveram diferentes graus de fluidez aos compostos, o qual reflete na diminuição dos pontos de fusão devido aumento do tamanho e número de carbonos das cadeias. Os compostos de cadeias ramificadas apresentam um intervalo de histerese maior, quando comparados a seus isômeros de cadeias lineares. Porém, nenhum gerou fase líquido-cristalina. O estudo ótico confirmou a propriedade de fotoisomerização do grupo azo dos compostos em solução.

Palavras-chave: tetraésteres, azobenzeno, cadeias alquílicas.

ABSTRACT

Functional organic materials are resources widespread in the scientific and technological environment for having employability in several areas. In particular, liquid crystals (LCs) offer the development of new dynamic materials, they have unique electro-optical properties allied with fluidity and molecular order. In this context, this work presents the synthesis, characterization and study of the thermal and photophysical properties of twelve compounds, whose molecules were designed to have discotic structures derived from alkyl tetra-esters of azobenzene to generate liquid-crystalline phases. Characteristics of self-assembly and self-organization common to LCs would be controlled by the insertion of the azo group, performing "on-off" role of the properties like the optical switch, due intrinsic reversible photoisomerization effect *E-Z-E*, in the presence of radiation in the UV-Vis region. The molecule chosen as the base of the discoid compounds was azobenzene-3,3', 5,5'-tetracarboxylic acid, because it has carboxylic groups directly connected to the aromatic system, these capable of being converted into other groups, besides the presence of the azo photoresponsive group on center, aiming to add character fluidity, alkyl chains were incorporated into the center using Fischer esterification reactions, using linear and branched chain aliphatic alcohols. To understand the relationship between the structure and the physical-chemical behaviour exhibited by the materials containing a variety of alkyl groups. The final compounds were characterized by ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), spectroscopy in the infrared region (IV) e mass spectrometry (MS). Photo-induced isomerization properties of the azo group were studied in solution by UV-Vis absorption spectroscopy. Thermal behaviour was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and polarized light optical microscopy (MOLP). The alkyl chains promoted different degrees of fluidity to the compounds, which reflects in the decrease of the melting points due to increase in the size and number of carbons of the chains. The branched chain compounds have a greater hysteresis interval, when compared to their isomers of linear chains. However, none generated liquid-crystalline phase. The optical study confirmed the photoisomerization property of the azo group of the compounds in solution.

Keywords: tetraesters, azobenzene, alkyl chains.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química (A) do benzoato de colesterila estudada por Reinitzer e Lehmann, (B) Base de Schiff ((E)-4-butil-N-(4-mehoxibenzilideno)anilina) utilizada nos primeiros displays de cristais líquidos por Heilmeier. 16

Figura 2 – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura. 17

Figura 3 – Representação ilustrativa da anisotropia geométrica (x >> y, z) e da estrutura de uma molécula em forma de bastão. B representa sistemas aromáticos rígidos; C o grupo conector central; X os grupos laterais polares, e A são grupos conectores entre cadeias terminais. 18

Figura 4 – Ilustração do empacotamento de moléculas calamíticas com perfil líquido-cristalino esmética A. 18

Figura 5 – Ilustração da representação geométrica de uma molécula discótica. 19

Figura 6 – Ilustração estrutural de moléculas discóticas com perfil líquido-cristalino colunar hexagonal. 19

Figura 7 – Estrutura química genérica de tetraésteres alquílicos derivados do (A) pireno, (B) trifenileno e (C) perileno com cadeias lineares e ramificadas (R= C_nH_{2n+1}). 20

Figura 8 – Ilustração da propriedade de isomerização reversível *E-Z-E* fotoinduzida de azobenzenos. 22

Figura 9 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azobenzenos. 22

Figura 10 – Ilustrações (A) estrutura dos tetraésteres com *n* sendo o número de carbonos nas cadeias alquílicas; (B) representação da anisotropia em formato de disco das moléculas finais e (C) representação do empacotamento das moléculas finais discóticas com perfil líquido-cristalino colunar. 24

Figura 11 – Esquema da estratégia de síntese das moléculas-alvo. 34

Figura 12 – Espectros de infravermelho do ácido 5-nitroisoftálico (linha vermelha) e do ácido benzeno-3,3’,5,5’-tetracarboxílico (linha preta). 35

Figura 13 – Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **2** em DMSO-d_6. 36

Figura 14 – Mecanismo de formação dos compostos finais por esterificação de Fischer. 37

Figura 15 – Espectros de infravermelho do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (linha preta) e do azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-hexila (linha azul). 39

Figura 16 – Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **3e** em $CDCl_3$. 40

Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **3e** em $CDCl_3$. 41

Figura 18 – Espectros de massas de alta resolução dos compostos **3a** e **3k**. 42

Figura 19 – Termogramas registrados por DSC (taxa: 10°C.min^{-1}) durante o primeiro e segundo ciclo térmico para os compostos sólidos de cadeias lineares **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **3h** e **3j**. Aquecimento (linha preta) e resfriamento (linha vermelha). 45

Figura 20 – Pontos de fusão dos tetraésteres com grupos alquilas lineares de acordo com o número de carbonos em função da temperatura (°C). 45

Figura 21– Fotomicrografias registradas por MOLP do composto **3j** (*n*-Hex), durante o primeiro aquecimento. (A) 31,1°C textura cristalina, (B) 35,0°C e (C) 36,0°C em processo de fusão e (D) 45,0°C amostra totalmente líquida. 46

Figura 22 – Termogramas registrados por DSC (taxa: 10°C.min^{-1}) durante o primeiro e segundo ciclo térmico para os compostos de cadeias ramificados **3d**, **3f**, **3g** e **3i**. Aquecimento (linha preta) e resfriamento (linha vermelha). 48

Figura 23 – Fotomicrografias registradas por MOLP do composto **3d** (*i*-Pr), durante o primeiro aquecimento e resfriamento. Aquecimento: (A) 147°C textura cristalina, (B) 152°C transição Cr → Cr^1, (C) 169°C início do processo de fusão, (D) 173°C amostra fundida. Resfriamento. 49

Figura 24 – Espectros de absorção no UV-Vis e alterações das bandas características dos compostos **3e**, **3f**, **3g**, **3j** e **3l** (respectivamente *n*-bu, *i*-bu, *s*-bu, *n*-hex e 2-et-hex) em solução (1,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, CH_2Cl_2); (esquerda UV - ON) após irradiação UV de 365 nm e (direita UV - OFF) mantendo a solução no escuro. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados térmicos dos tetraésteres derivados de pireno, trifenileno e perileno. 21

Tabela 2 – Os diferentes grupos alquila lineares ou ramificados (R' = C_nH_{2n+1}). 33

Tabela 3 – Rendimentos isolados na etapa de esterificação após processos de purificação.. . 38

Tabela 4 – Transições térmicas dos compostos finais **3a-l**. 43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 D – uma dimensão

2 D – duas dimensões

APCI – ionização química a pressão atmosférica

APT – teste de prótons ligados

Ar – aromático

ATR – espectroscopia de refletância total atenuada

br – sinal largo

$CDCl_3$ – clofórmio deuterado

CCD – cromatografia de camada delgada

CH_2Cl_2 – diclorometano

CLs - cristais líquidos

CLCs – cristais líquidos calamíticos

CLDs – cristais líquidos discóticos

Col – mesofase colunar

Cr – fase cristalina

d – dubleto

DCC – diciclo-hexil-carbodiimida

DMSO-d_6 – dimetilsulfóxido deuterado

DSC – calorimetria diferencial de varredura

HRMS – espectrometria de massas de alta resolução

Iso – fase líquido isotrópica

IV – infravermelho

J – constante de acoplamento

LCDs – displays de cristais líquidos

m – multipleto

MHZ – megahertz

MOFs – estrutura metalorgânicas

MOLP – microscopia ótica de luz polarizada

N – mesofase nemática

NLO – ótica não linear

OFETs – transistores orgânicos de efeito de campo

OLEDs – diodos orgânicos emissores de luz

OMOLEDs – matriz ativa de diodos orgânicos emissores de luz

OPVs – células solares fotovoltaicas

P.f. – ponto de fusão

ppm – partes por milhão

RMN de ^{1}H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ^{13}C – ressonância magnética nuclear de carbono 13

s – singleto

Sm – mesofase esmética

t – tripleto

TMS – trimetilsilano

UV-Vis – ultravioleta/visível

δ – deslocamento químico

λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS (CLS) 16
1.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS (CLCS) 17
1.1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS (CLDS) 19
1.1.3 MESÓGENOS DE TETRAÉSTERES DISCÓTICOS 20
1.2 AZOBENZENOS 21
1.3 FUNCIONALIZAÇÃO 23
2. OBJETIVOS 24
2.1 OBJETIVOS GERAIS 24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 24
3. METODOLOGIA 26
3.1 MATERIAIS E REAGENTES 26
3.2 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS 26
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 33
4.1 PLANEJAMENTO SINTÉTICO 33
4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CENTRO AZOBENZENOTETRA-ÀCIDO 34
4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS AZOBENZENOTETRAÉSTERES 36
4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS 43
4.5 PROPRIEDADES ÓTICAS 50
5. CONCLUSÃO 54
REFERÊNCIAS 55

1. INTRODUÇÃO

A civilização acompanha uma verdadeira revolução tecnológica, com progressos inovadores surgindo a todo o momento. Dos primórdios aos dias atuais, a evolução tecnológica é algo que sempre esteve presente na vida do homem, provocando mudanças importantes no processo de desenvolvimento e construção da sociedade. A tecnologia tem evoluído de forma acelerada em diferentes áreas, com o objetivo de melhorar a qualidade de vida do ser humano. A Química tem grande participação da evolução tecnológica graças aos estudos que possibilitaram o desenvolvimento de materiais moleculares menores, mais leves e de menor consumo de recursos.

A busca por sistemas eletrônicos moleculares que operem com baixo consumo de energia e elevada eficiência tem impulsionado muitas pesquisas tanto na área de orgânica sintética buscando o aperfeiçoamento molecular estrutural, quanto na eletrônica orgânica, elaborando dispositivos dinâmicos. Assim, o desenvolvimento de materiais inteligentes com base em moléculas orgânicas é bastante atrativo para aplicações tecnológicas, em particular em dispositivos eletro-óticos.

As propriedades físicas e químicas de uma molécula são decorrentes de sua estrutura molecular, o que proporciona uma infinidade de materiais. Moléculas orgânicas funcionais capazes de exibirem processos de automontagem e auto-organização representam a classe de materiais moles (do inglês – "*Soft Materials*"). Os materiais moles apresentam natureza complexa e bastante dinâmica, devido à organização molecular em variados tipos de ordens, impulsionadas por forças intermoleculares, isto é, o empilhamento π-π aromático, interações eletrostáticas, forças hidrofóbicas, forças de van der Waals e de ligação de hidrogênio.[1,2]

Apesar de o termo ser pouco disseminado, os materiais moles estão comumente empregados em produtos do nosso cotidiano, como em tintas, sabões, detergentes, plásticos, alimentos e dispositivos eletrônicos, além de participarem do nosso organismo (proteínas, DNA, membranas, etc).[3,4] Deste modo, a exploração de materiais funcionais é de grande importância para a ciência dos materiais e áreas afins da Química, Física e Biologia.[4]

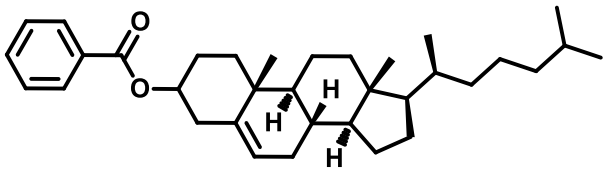
Portanto, é fundamental o estudo e planejamento estrutural da molécula, de modo a se obter materiais com propriedades desejadas. A relação estrutura–performance é essencial para projetar e sintetizar materiais inteligentes. Dentro deste contexto destacam-se os cristais líquidos (CLs).

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS (CLS)

Os cristais líquidos (CLs) são materiais moles funcionais que possuem tanto ordem quanto fluidez em níveis moleculares, supramoleculares e macroscópicas.[5] Os CLs são caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance dos líquidos isotrópicos.[6]

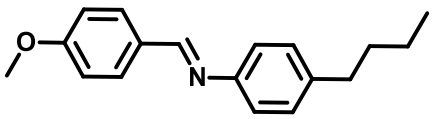
O primeiro relato do comportamento líquido-cristalino (mesomorfismo) foi feito por Friedrich Reinitzer um botânico austríaco da Universidade Germânica de Praga que em 1888 descreveu suas experiências sobre derivados de colesterol. Em particular o benzoato de colesterila (Figura 1A), para o qual ele observou que apresentava dois pontos de fusão diferentes, com 145,5°C o material se fundia para um fluido turvo e em 178,5°C tornava-se um líquido transparente.[7] Posteriormente o físico alemão Otto Lehmann investigou o material por microscopia ótico de luz polarizada acoplado a um sistema de controle de temperatura. Lehmann observou que o material era fluido como líquido e birrefringente como os cristais. Mesmo conhecidos há décadas, os CLs só foram explorados como tecnologia no início de 1960, estes se tornaram amplamente utilizados em aplicações eletro-óticas,[8] por George Heilmeier da Radio Corporation of America (RCA) desenvolvendo cristais líquidos com estrutura central de bases de Schiff (imina) para obtenção dos primeiros displays (figura 1B).

(A)



Benzoato de colesterila

(B)



Base de Schiff

Figura 1 – Estrutura química (A) do benzoato de colesterila estudada por Reinitzer e Lehmann, (B) Base de Schiff ((E)-4-butil-N-(4-mehoxibenzilideno)anilina) utilizada nos primeiros displays de cristais líquidos por Heilmeier.

CLs são amplamente utilizados na sociedade na tecnologia de mostradores planos (*Liquid Crystal Displays*, LCDs) de celulares, laptops, tablets entre outros. Atualmente compõem dispositivos eletro-óticos que envolve transistores orgânicos de efeito de campo (*Organic Field-Effect Transistors*, OFETs), células solares fotovoltaicas orgânicas (*Organic*

Photovoltaics cells, OPVs), diodos orgânicos emissores de luz (*Organic Light-Emitting Diodes*, OLEDs) e matriz ativa de diodos orgânicos emissores de luz (*Active-Matrix Organic Light-Emitting Diodes*, AMOLEDs).[9] Além de contar com aplicações como agentes administradores de fármacos, semicondutores, sensores químicos, géis moleculares e catalisadores.[10]

Por convenção as moléculas que apresentam comportamento líquido cristalino são chamadas de mesógenos, e as fases existentes entre o estado sólido e líquido são ditas mesofases (figura 2). Compostos em que a mesofase obtida é dependente a uma determinada temperatura, e a unidade geradora desse mesomorfismo é a própria molécula são designados CLs termotrópicos. Estes são divididos em calamíticos e discóticos de acordo com sua anisotropia, apresentando mesofases distintas e classificadas especificamente pelo grau de ordenamento.

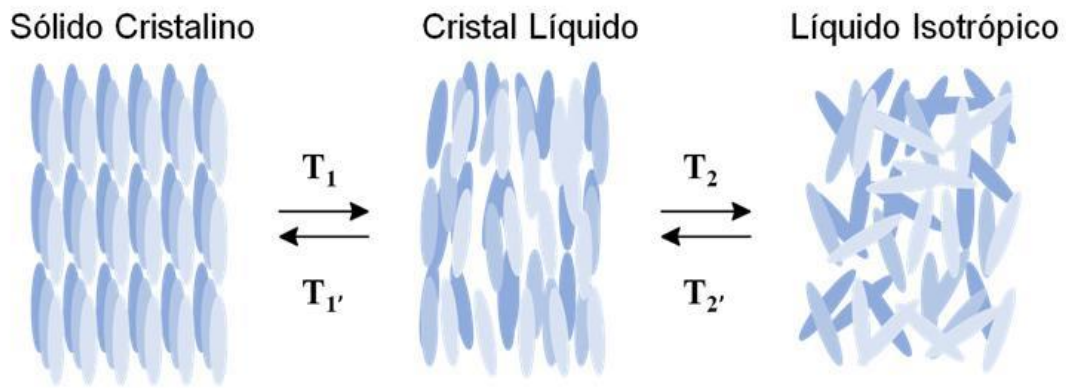


Figura 2 – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura.

1.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS (CLCS)

Uma das características fundamentais dos CLs é sua elevada anisotropia, isto é, um dos eixos moleculares é muito mais longo ou mais curto que os outros dois eixos. Na sua maioria os cristais líquidos termotrópicos são compostos por moléculas calamíticas, estas tendo uma das dimensões bem maior que as outras duas tornando sua anisotropia geométrica na forma de bastão (x >> y, z).[11] É importante que a molécula seja relativamente rígida em uma parte do seu comprimento, uma vez que ele deve manter uma forma alongada, a fim de produzir interacções que favorecem o alinhamento. Em geral, são formadas por um grupo central rígido alongado com dois ou mais anéis aromáticos, ligados diretamente ou com

grupos conectores ligados entre estes anéis e cadeias alifáticas nas extremidades (parte flexível), podendo ter também grupos polares (X), os quais devem alterar a polaridade e o empacotamento das moléculas, como ilustrado na figura 3.

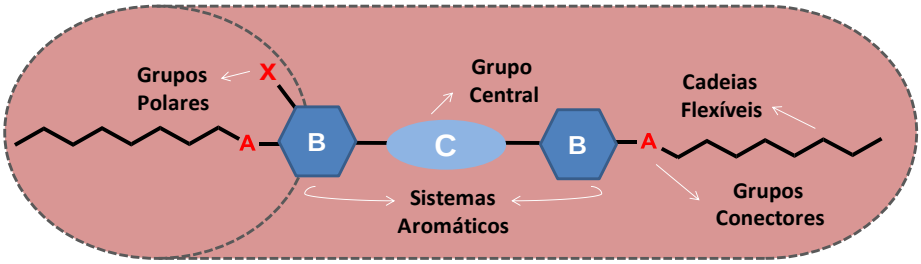


Figura 3 – Representação ilustrativa da anisotropia geométrica (x >> y, z) e da estrutura de uma molécula em forma de bastão. B representa sistemas aromáticos rígidos; C o grupo conector central; X os grupos laterais polares, e A são grupos conectores entre cadeias terminais.

Dentro da classificação de cristais líquidos calamíticos existem três mesofases principais reportadas na literatura: esmética, nemática e colestérica.

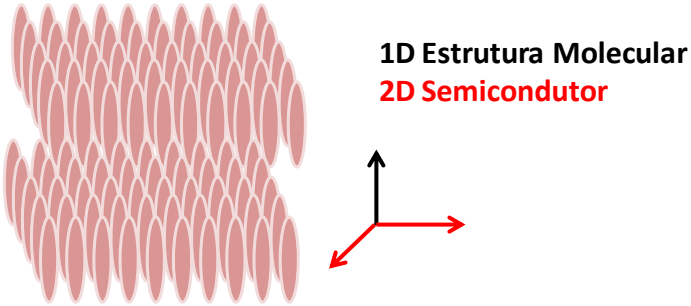


Figura 4 – Ilustração do empacotamento de moléculas calamíticas com perfil líquido-cristalino esmética A.

A mesofase nemática (N) é a mais simples, e caracteriza-se por apresentar apenas uma ordem orientacional, tendo ausência de qualquer ordem posicional, sendo assim a mais desordenada. As mesofases esméticas (SmA, SmB, SmC entre outras) são caracterizadas por apresentar ordem orientacional e posicional de curto alcance de tal forma que as moléculas se estruturam em camadas. A fase SmA (figura 4) se orienta paralelamente ao plano das camadas, e entre as mesofases esméticas é a menos ordenada. Na fase colestérica, as moléculas estão dispostas em camadas e ordenadas em direções ligeiramente diferentes, a mesofase colestérica também é um tipo nemático de mesofase, exceto pela presença de moléculas quirais oticamente ativas.

1.1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS (CLDS)

Os CDLs em sua maioria são constituídos por um núcleo rígido central geralmente planar, composto geralmente de sistemas aromáticos, com cadeias alifáticas laterais terminais (figura 5), tornando sua anisotropia geométrica na forma de disco (x, z >> y).[12] A maioria dos CLs discóticos são capazes de gerar mesofases colunares devido às intensas interações π-π entre os orbitais dos núcleos aromáticos.

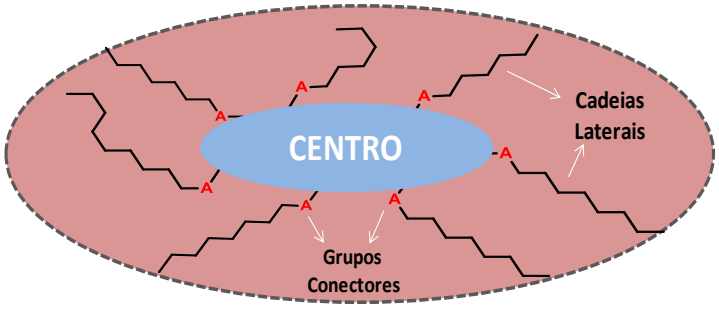


Figura 5 – Ilustração da representação geométrica de uma molécula discótica.

Os CLDs são materiais que se destacam no meio científico e tecnológico, devido ao seu empacotamento em colunas com elevada mobilidade eletrônica unidimencional (1D).[13] Característico da estrutura molecular com elevada sobreposição dos sistemas π-eletrônico conjugado, responsável pela condução e envolto por cadeias flexíveis isolantes. Assim, esses materiais semicondutores podem ser descritos como "fios moleculares" ou nanofios[14], como ilustrado na figura 6.

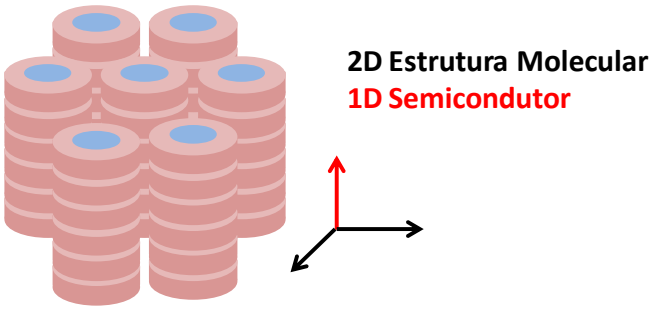


Figura 6 – Ilustração estrutural de moléculas discóticas com perfil líquido-cristalino colunar hexagonal.

Dependendo da aplicação desejada, oferecem excelentes vantagens tecnológicas quando comparados a semicondutores inorgânicos utilizados atualmente. Podem ser vistos

como uma alternativa para fabricação de dispositivos ultraleves, finos, de baixo consumo de energia, baixo custo e com maior eficiência.[15]

Os estudos direcionados aos cristais líquidos partem de uma visão química e física desse estado de matéria. A área da Química se concentra principalmente na relação entre a estrutura molecular e as propriedades das várias mesofases desses materiais, bem como os métodos para sintetizar compostos de cristais líquidos e o comportamento dessas moléculas. Nos aspectos da física, os cristais líquidos são almejados por suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas, juntamente com diferentes modelos teóricos que descrevem as mesofases e as transições dos materiais e o comportamento líquido-cristalino em dispositivos eletrônicos.[16]

1.1.3 MESÓGENOS DE TETRAÉSTERES DISCÓTICOS

Desde os primeiros relatos que moléculas com anisotropia geométrica em forma de disco podiam gerar mesomorfismo, diversos estudos foram direcionados nesses materiais para melhor compreensão, resultando em uma vasta gama de aplicações em dispositivos orgânicos. Deste modo, moléculas orgânicas planas e conjugadas tornaram-se atrativas na obtenção de mesógenos, como tetraésteres (figura 7) derivados de pireno[17,20], trifenileno[18,20] e perileno[17,19] contendo cadeias alquílicas lineares ou ramificadas, possuem registros de comportamento líquido-cristalino do tipo colunar (ver tabela 1).

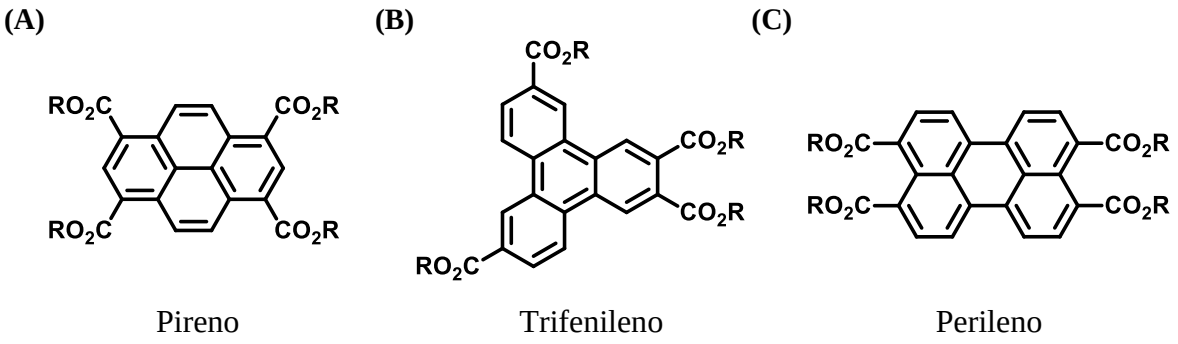


Figura 7 – Estrutura química genérica de tetraésteres alquílicos derivados do (A) pireno, (B) trifenileno e (C) perileno com cadeias lineares e ramificadas (R= C_nH_{2n+1}).

Na tabela 1, estão dispostos os dados térmicos das moleculas discóticas derivadas de tetraésteres alquílicos, cujo efeito das cadias na geração do mesomorfismo varia de acordo com o centro rígido.

Tabela 1 – Dados térmicos dos tetraésteres derivados de pireno, trifenileno e perileno.

R	DERIVADOS DE TETRAÉSTERES ALQUÍLICOS		
	Pireno[17,20] (A)	**Trifenileno[18,20] (B)**	**Perileno[17,19] (C)**
Metil	Cr-266-[Col-262-]Iso		Cr-322-Iso
Etil	Cr-190-Col-204-Iso	Cr-70-Col-218-Iso	Cr-244-Col-313-Iso
Propil	Cr-181-Iso	Cr-59-Col-186-Iso	Cr-193-Col-281-Iso
Butil	Cr-101-Iso	Cr-49-Col-147-Iso	Cr-161-Col-242-Iso
Pentil	Cr-101-Iso	Cr-50-Col-109-Iso	Cr-114-Col-203-Iso
Hexil	Cr-104-Iso	Cr-58-Col-91-Iso	Cr-72-Col-177-Iso
Octil	Cr-88-Iso	Cr-50-Iso	Cr-62-Col-132-Iso
rac-2-Etilhexil	Col-94-Iso	Col-121-Iso	Col-240-Iso

Cr = fase cristal, Col = mesofase colunar, Iso = líquido isotrópico. Valor entre colchetes refere-se à mesofase monotrópica.

Mesmo os centros possuindo apenas sistemas aromáticos, o tamanho das cadeias contribui no mesomorfismo, pois variações mínimas podem conduzir à perda ou melhorias nas propriedades líquido-cristalinas.[21,22] Grupos polares como ésteres conectados diretamente ao núcleo central rígido tendem a aumentar a anisotropia discótica, o que torna o sistema aromático mais deficiente eletronicamente, em relação a grupos éteres, contribuindo na geração de mesomorfísmo. Em certos mesógenos é discutido o grau de estabilidade da mesofase gerada, em relação à presença de cadeias ramificadas ou lineares, bem como a presença de heteroátomos que podem estender tal mesofase a temperatura ambiente.[23,24]

1.2 AZOBENZENOS

Azobenzenos ou azo-aromáticos são caracterizados pela ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (Ar-N=N-Ar). O uso dos compostos azobenzenos é voltado principalmente para corantes e pigmentos, este caso pode ser atribuído à posse de várias vantagens tais como facilidade de preparo, materiais de partida de baixo custo e cores intensas.[25,26] Essa classe de compostos também conta com aplicações versáteis em diversas áreas desde a nanotecnologia e a biofísica até a biologia, presentes principalmente em materiais fotorresponsivos, displays (*Liquid Crystal Display*, LCDs), hologramas, sistemas óticos de armazenamento de dados, ótica não linear (*Nonlinear Optics*, NLO).[26]

O grupo azo é bastante conhecido como cromóforo de coloração intensa, que ocorre pelo fato do grupamento azo estar em ressonância com os dois sistemas aromáticos, promovendo um sistema conjugado, e que por consequência, diminui consideravelmente a energia necessária para uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, assim emitindo um comprimento de

onda na região do visível, tudo isto devido à sensibilidade relacionada intimamente com seu espectro de absorção.[27] Os compostos que contém a ligação exibem o processo de fotoisomerização reversível intrínseco, relativo à existência dos isômeros *E*-*Z*,[28,29] como ilustrado na figura 8.

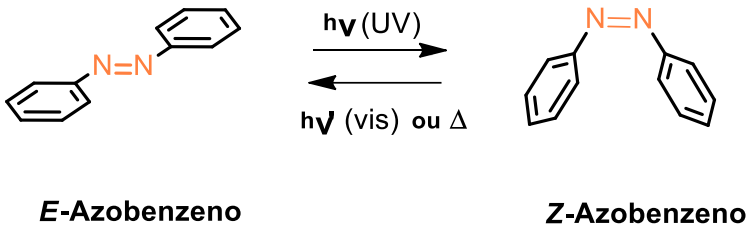


Figura 8 – Ilustração da propriedade de isomerização reversível *E*-*Z*-*E* fotoinduzida de azobenzenos.

Vários estudos mecanísticos foram e são realizados no intuito de entender o mecanismo de fotoisomerização dos azobenzenos e demais azocompostos, bem como a influência de vários parâmetros. Mas, existem duas propostas para tal transformação molecular dos azobenzenos que são mais aceitas no meio científico, exibidos na figura 9.

A isomerização pode ocorrer através de um mecanismo de inversão no ângulo da ligação CNN, onde um elétron dos pares de elétrons não-ligantes de qualquer átomo de nitrogênio pode levar a uma transição eletrônica n $\rightarrow$ π^* ($S_0 \rightarrow S_1$), passando por um intermediário quase linear, onde a hibridização de um dos nitrogênios passa de sp^2 para sp. O outro mecanismo sugere a rotação da ligação N=N, acompanhada de clivagem da ligação π, a qual é restaurada depois de completada a rotação, que envolve uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$). Este mecanismo é semelhante ao produzido na isomerização de estilbenos.[30]

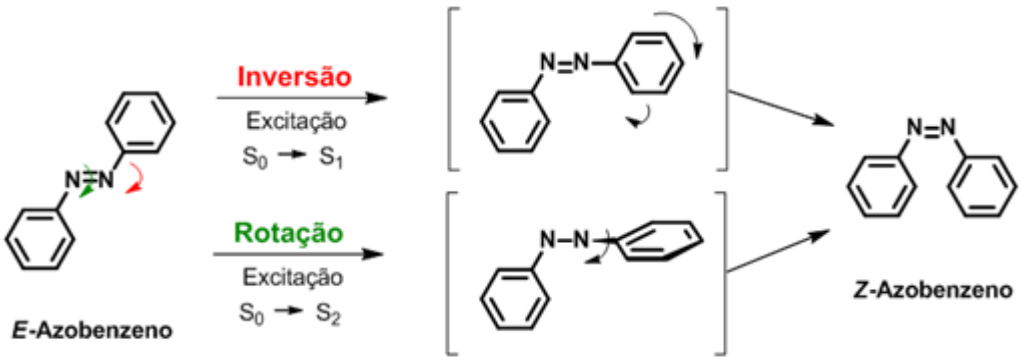


Figura 9 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azobenzenos.

Ainda não existe uma elucidação completa do mecanismo de isomerização, porém há uma grande concordância de que ambos os mecanismos são competitivos, sendo um ou outro mais favorecido dependendo das condições, do meio reacional e da própria estrutura molecular.[30,31]

1.3 FUNCIONALIZAÇÃO

A funcionalização dos materiais líquido-cristalinos é uma estratégia bastante explorada que permite através da organização molecular modificar, adicionar e controlar algumas propriedades, resultando em materiais funcionais dinâmicos.

A funcionalização desses materiais através da inserção do grupo azo, tornou-se uma estratégia que tem atraído grande interesse, devido agregar propriedades únicas que provocam mudanças de sua forma e/ ou propriedades físicas por fotoestimulação de forma reversível, resultantes de mudanças conformacionais responsáveis pela isomerização *cis-trans* fotoinduzida.[32] A utilização da luz como um estímulo externo para desencadear sistemas químicos, fotorreações e isomerizações estruturais de moléculas é intrinsecamente rápido, facilmente sintonizável em energia e intensidade, tornando os processos induzidos pela luz muitas vezes reversíveis.[33]

Deste modo, o controle de propriedades líquido-cristalinas de um material pode ser explorada pela inserção do grupo azo. Estes podem atuar como um interruptor de fase CL, como um sistema liga e desliga por meio da administração da fotoisomerização. Assim sendo, o processo de liga-desliga de fase ocorre através da exposição do material à irradiação de determinado comprimento de onda na região do ultravioleta, que proporcione a modificação da forma *trans* para *cis*, ocasionando a perda das propriedades do CL, devido a desestruturação da anisotropia em forma de disco da molécula. No entanto, a irradiação de um comprimento de onda não apropriado ou no escuro (livre de radiação) promove a restauração das propriedades do CL.[34,35]

Neste contexto, o presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de moléculas discóticas capazes de se auto-organizar em nano estruturas colunares. A inserção de cadeias flexíveis lineares e ramificadas deve proporcionar diferentes graus de fluidez ao material. A presença do grupo fotoisomerizável azo, torna-se uma estratégia explorada para obter um interruptor liga-desliga das propriedades físicas e óticas. Tais aspectos tornam estes materiais muito atrativos para aplicações tecnológicas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A presente monografia tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar moléculas derivadas de tetraésteres alquílicos de azobenzeno com estrutura discótica, estas possíveis candidatas a exibirem propriedades mesomórficas, como ilustrado na figura 10.

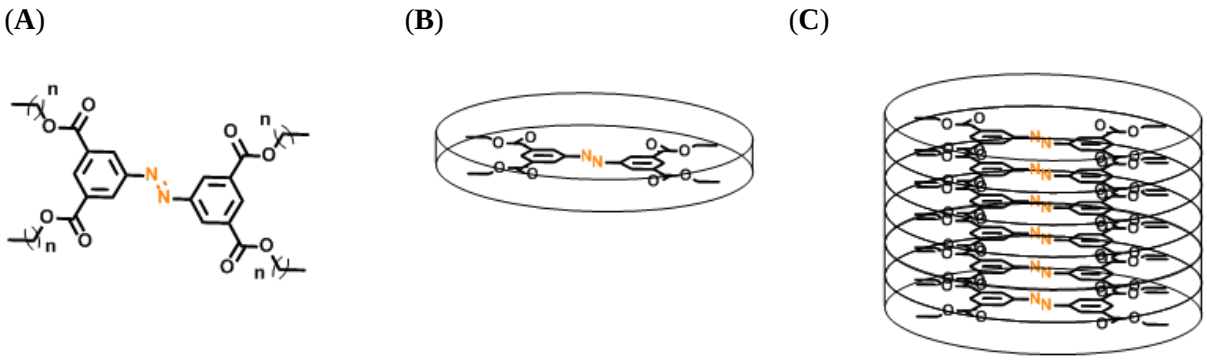


Figura 10 – Ilustrações (A) estrutura dos tetraésteres com *n* sendo o número de carbonos nas cadeias alquílicas; (B) representação da anisotropia em formato de disco das moléculas finais e (C) representação do empacotamento das moléculas finais discóticas com perfil líquido-cristalino colunar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejar e sintetizar moléculas discóticas contendo o grupo funcional azo no centro e cadeias alquílicas lineares ou ramificadas nas extremidades, estas com potencial de exibir propriedades mesomórficas.

- Caracterizar os compostos através de propriedades físicas (ponto de fusão), e análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio ^{1}H e carbono ^{13}C, e espectrometria de massas (EM).

- Investigar as propriedades térmicas dos compostos através de calorimetria diferencial de varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), microscopia ótica de luz polarizada (MOLP, *Polarized Light Optical Microscopy*) e análise temogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric analysis*).

- Examinar o comportamento ótico das moléculas em solução através de espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis.

- Relacionar as propriedades observadas aos compostos contendo diferentes espaçadores de cadeias alquílicas lineares ou ramificadas.

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Ácido 5-nitro isoftálico (98%, Sigma-Aldrich®), dextrose (Sigma-Aldrich®), hidróxido de sódio (99%, Synth®), hexano (Quimex, P.A.), acetato de etila (Química Moderna, P.A.), diclorometano (Química Moderna, P.A.), metanol (Química Moderna, P.A.), etanol (Neon®, P.A.) isopropanol (Dinâmica®, P.A.), propanol (Vetec®, P.A.), butanol (Química Moderna, P.A.), pentanol (99%, Dinâmica®), *sec*-butanol (Dinâmica®, P.A.), isobutanol (Reagem®, P.A.), isopentanol (99%, Reagem®), hexanol (99%, Janssen Chimica®), octanol (98%, Janssen Chimica®), água destilada, ácido sulfúrico (Vetec®, P.A), bicarbonato de sódio (Dinâmica®, P.A.), Sulfato de sódio anidro (Vetec®, P.A), Sílica gel 60 (230-400 mesh, Merck).

3.2 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS

Os espectros de absorção vibracional na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21 em ATR. Os espectros de RMN de hidrogênio ^{1}H e carbono ^{13}C em técnica APT foram registrados em um espectrômetro VARIAN Mercury 200-MHz, 400-MHz e 500-MHz, usando TMS como padrão interno.

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro de massa em equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI, *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) As amostras foram injetadas usando uma seringa Hamilton de 500 μL modelo 1750 RN SYR.

Os pontos de fusão, transições térmicas e texturas dos compostos foram analisadas em um microscópio ótico de luz polarizada Nikon Digital Sighds-Fil acoplado a um sistema de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP 90.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um analisador Shimadzu com o modelo TGA-50.

As transições eletrônicas características dos compostos foram registradas em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis (170 – 780 nm) Shimadzu, modelo UV-1800, utilizando cubeta de quartzo com 1,0 cm de percuso ótico. A fonte de radiação

ultravioleta utilizada para induzir a fotoisomerização foi uma lâmpada com 365 nm de comprimento de onda.

Os termogramas de DSC foram obtidos em equipamentos Shimadzu com módulo DSC-60, equipado com um sistema de resfriamento, sob atmosfera de N_2 (fluxo de 50 $mL.min^{-1}$), com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 ºC min^{-1}.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- **Ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (2)**

Para um balão de fundo redondo de 250 mL foram transferidos 5 g (22,6 mmol) de ácido 5-nitroisoftálico **1** e 7,3 g (180,8 mmol) de NaOH e 50 mL de água destilada. O balão contendo a mistura foi mantido aquecido em banho de óleo a 80 °C sob forte agitação. Em paralelo, foram adicionados 20,3 g (113 mmol) de dextrose (D-glicose) em um béquer de 50 mL e dissolvidos em 30 mL de água destilada, e aquecida a 80°C para levar a total dissolução do açúcar. A solução de dextrose foi lentamente adicionada à mistura básica do balão, que ao final da adição tornou-se uma solução castanha escura. A reação foi mantida nas condições descritas por 24 horas. No final deste período o balão foi resfriado à temperatura ambiente e aerado por borbulhamento durante 32 horas, resultando em um precipitado marrom que foi filtrado a vácuo, obtendo um sólido amarelo. Este último foi dissolvido em água e acidificado com HCl, formando um precipitado laranja que foi filtrado a vácuo e lavado com acetona. Rendimento: 2,830 g (7,90 mmol, 70%). P.f.: > 300°C; (literatura > 350°C). RMN ^{1}H (200 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 13,6 (br, 4H, H-O_2C); 8,61 (m, 6H, Ar-H).

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetrametila (3a)**

Para um balão de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador, foram transferidos 0,150 g (0,419 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e metanol (40 mL). A mistura foi aquecida a temperatura de refluxo, sob agitação constante. Após dissolução do composto, prosseguiu-se com a etapa de catálise adicionando quatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. Com duração de 24 horas e acompanhada por CCD-SiO_2 (eluente 1:1 hexano/acetato de etila) a reação foi interpretada como concluída. O álcool metílico em excesso foi evaporado em rotaevaporador, ao produto bruto de cor amarela foi adicionado CH_2Cl_2 (30 mL) e transferido para um funil de separação, onde a fase orgânica foi

separada e lavada com solução saturada de $NaHCO_3$ (3x30 mL), água (3x30 mL) alternando-as durante o processo. Verificou-se o pH da ultima extração feita com água para certificar a ausência de ácido ou base (pH = 7). A fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 anidro para eliminar resquícios de água, então o solvente foi evaporado resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,117 g (0,283 mmol, 67,5%). P.f.: 229-231°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2954, 2924, 2848, 1726, 1431, 1334, 1315, 1251, 1203, 1176, 1105, 995, 920, 875, 790, 754, 723. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,83 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,78 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,01 (s, 12H, $-OCH_3$). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,71; 152,43; 133,20; 132,05; 128,17; 52,85. HRMS: m/z calculado para $C_{20}H_{18}N_2O_8$ $[MH]^+$: 415,1142; obtido: 415,1140.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetraetila (3b)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e purificação do **3a**. Utilizando 0,150 g (0,419 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e etanol (40 mL). Obtendo um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,143 g (0,304 mmol, 72,6%). P.f.: 186-187°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2985, 1720, 1446, 1365, 1311, 1240, 1188, 1097, 1022, 999, 966, 933, 921, 862, 752, 719. RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,83 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,79 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,48 (q, *J* = 7,1 Hz, 8H, $-OCH_2$), 1.47 (t, *J* = 7,1 Hz, 12H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,15; 152,31; 132,91; 132,25; 127,84; 61,74; 14,33. HRMS: m/z calculado para $C_{24}H_{26}N_2O_8$ $[MH]^+$: 471,1768; obtido: 471,1757.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-propila (3c)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3a**. Utilizando 0,250 g (0,698 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e propanol (50 mL). Após extração, o produto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente: hexano/acetato de etila (1:1). Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,245 g (0,465 mmol, 66,8%). P.f.: 119-121°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2962, 2929, 2875, 1724, 1458, 1390, 1332, 1240, 1203, 1056, 1037, 991, 921, 754, 721. RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,83 – 8,79 (t, 2H, Ar-H), 8,76 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,36 (t, *J* = 6,7 Hz, 8H, $-OCH_2$), 1,93 – 1,78 (m, 8H, $-CH_2-$), 1,06 (t, *J* = 7,4 Hz, 12H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,18; 152,31; 132,88; 132,25; 127,81; 67,27; 22,07; 10,45. HRMS: m/z calculado para $C_{28}H_{34}N_2O_8$ $[MH]^+$: 527,2394; obtido: 527,2392.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-isopropila (3d)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3a**. Utilizando 0,250 g (0,698 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e isopropanol (50 mL). Após extração, o produto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente: hexano/acetato de etila (3:1). Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,120 g (0,228 mmol, 32,6%). P.f.: 169-173°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2985, 2933, 1714, 1456, 1369, 1309, 1238, 1199, 1143, 1107, 970, 923, 896, 831, 756, 717. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,81 – 8,78 (t, 2H, Ar-H), 8,76 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 5,34 (m, *J* = 6,1 Hz, 4H, -OCH), 1,43 (d, *J* = 6,3 Hz, 24H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 164,89; 152,42; 133,04; 132,72; 127,88; 69,61; 22,11. HRMS: m/z calculado para $C_{28}H_{34}N_2O_8$ $[MH]^+$: 527,2394; obtido: 527,2384.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-butila (3e)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3a**. Utilizando 0,250 g (0,698 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e butanol (50 mL). Após extração, o produto bruto foi recristalizado em etanol. Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,276 g (0,474 mmol, 68,1%). P.f.: 97-99°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2955, 2870, 1720, 1481, 1330, 1312, 1273, 1247, 1192, 1107, 1032, 970, 924, 758, 723. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,82 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,78 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,43 (t, *J* = 6,5 Hz, 8H, $-OCH_2$), 1,94 – 1,73 (m, 8H, $-CH_2-$), 1,65 – 1,40 (m, 8H, - CH_2-), 1,02 (t, *J* = 7,2 Hz, 12H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,35; 152,39; 133,08; 132,34; 127,97; 65,77; 30,84; 19,40; 13,91. HRMS: m/z calculado para $C_{32}H_{42}N_2O_8$ $[MH]^+$: 583,3020; obtido: 583,3012.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-isobutila (3f)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3a**. Utilizando 0,250 g (0,698 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e isobutanol (50 mL). Após extração, o produto bruto foi recristalizado em etanol. Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,255 g (0,348 mmol, 62,8%). P.f.: 139-140°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2957, 2874, 1722, 1476, 1379, 1313, 1300, 1242, 1193, 1180, 1107, 993, 923, 756, 718. RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,84 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,80 (d, *J* = 1,6

Hz, 4H, Ar-H), 4,21 (d, *J* = 6,7 Hz, 8H, -OCH_2), 2,16 (m, *J* = 6,7 Hz 4H, -CH-), 1,08 (d, *J* = 6,7 Hz, 24H, -CH3). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,33; 152,50; 133,06; 132,43; 128,03; 71,88; 28,05; 19,34. HRMS: m/z calculado para $C_{32}H_{42}N_2O_8$ $[MH]^+$: 583,3020; obtido: 583,3016.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*sec*-butila (3g)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3a**. Utilizando 0,300 g (0,837 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e *sec*-butanol (50 mL). Após extração, o produto bruto foi recristalizado em etanol. Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,147 g (0,252 mmol, 30,2%). P.f.: 117-118 °C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2974, 2932, 1713, 1450, 1377, 1327, 1312, 1242, 1194, 1178, 1113, 1098, 1024, 995, 970, 941, 874, 758, 713. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,82 (t, *J* = 1,6 Hz 2H, Ar-H), 8,78 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 5,33 – 5,13 (m, 4H, -OCH), 1,81 (m, 8H, -CH_2-), 1,41 (d, *J* = 6,3 Hz, 12H, -CH3), 1,02 (t, *J* = 7,5 Hz, 12H, -CH3). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,03; 152,47; 133,03; 132,76; 127,87, 74,11; 29,06; 19,70; 9,94. HRMS: m/z calculado para $C_{32}H_{42}N_2O_8$ $[MH]^+$: 583,3020; obtido: 583,3015.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-pentila (3h)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação do **3a**. Utilizando 0,300 g (0,837 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e pentanol (50 mL). Com duração de 24 horas e acompanhada por CCD-SiO_2 (eluente 3:1 hexano/acetato de etila) a reação foi interpretada como concluída. A solução foi transferida para um funil de separação, onde a fase orgânica foi separada e lavada com solução saturada de $NaHCO_3$ (3x30 mL), água (3x30 mL) alternando-as durante o processo. Verificou-se o pH da ultima extração feita com água para certificar a ausência de ácido ou base (pH = 7). A solução foi transferida para um béquer onde foi concentrada sob aquecimento e agitação em torno de 10 mL, então foi adicionado etanol (50 mL) na solução concentrada e resfrida em geladeira para forçar uma precipitação. Após 16 horas o precipitado formado foi filtrado a vácuo, o mesmo foi recritalizado em o etanol, resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,333 g (0,521 mmol, 62,2%). P.f.: 74-77°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2959, 2868, 1720, 1475, 1310, 1238, 1226, 1188, 1173, 1109, 1101, 979, 922, 758, 723. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,83 (t, *J* = 1,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,79 (d, *J* = 1,4 Hz, 4H, Ar-H), 4,42 (t, *J* = 6,7 Hz, 8H, -OCH_2),

1,97 – 1,75 (m, 8H, -CH_2-), 156 – 1,33 (m, 16H, -CH_2CH_2-), 0,96 (t, *J* = 6,9 Hz, 12H, -CH_3). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ: 165,25; 152,27; 132,95; 132,23; 127,87; 65,94; 28,37; 28,14; 22,36; 14,00. HRMS: m/z calculado para $C_{36}H_{50}N_2O_8$ $[MH]^+$: 639,3646; obtido: 639,3639.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-isopentila (3i)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e purificação do **3h**. Utilizando 0,250 g (0,419 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e isopentanol (50 mL). Resultando em um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,255 g (0,400 mmol, 57,1%). P.f.: 82-84°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2959, 2868, 1720, 1475, 1310, 1238, 1226, 1188, 1173, 1109, 1101, 979, 922, 758, 723. RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,81 (t, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,77 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,45 (t, *J* = 6, Hz, 8H, -OCH_2), 1,83 (m, 8H, -CH2-)1,73 (m, 4H, -CH-), 1,01 (d, *J* = 6,6 Hz, 24H, -CH_3). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,38; 152,47; 133,07; 132,40; 128,01; 64,59; 37,51; 25,36; 22,66. HRMS: m/z calculado para $C_{36}H_{50}N_2O_8$ $[MH]^+$: 639,3646; obtido: 639,3646.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-hexila (3j)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3h**. Utilizando 0,400 g (1,116 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e hexanol (50 mL). O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando hexano como eluente. Resultando em um óleo de coloração laranja. Porém ao mantê-lo em ambiente refrigerado tornou-se um sólido ceroso. Rendimento: 0,340 g (0,490 mmol, 39,2%). P.f.: 35-36°C. IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2954, 2929, 2858, 1724, 1462, 1381, 1328, 1311, 1234, 1186, 1101, 1029, 1008, 982, 903, 758, 723. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,81(t, 2H, Ar-H), 8,79 (d, 4H, Ar-H), 4,40 (t, *J* = 6,6 Hz, 8H, -OCH_2), 1,81 (m, 8H, -CH_2-), 1,58 – 1,23 (m, 24H, -$CH_2CH_2CH_2$-), 0,93 (t, *J* = 6,3 Hz, 12H, -CH_3). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,36; 152,40; 133,07; 132,36; 127,99; 66,07; 31,57; 28,76; 25,79; 22,67; 14,16. HRMS: m/z calculado para $C_{40}H_{58}N_2O_8$ $[MH]^+$: 695,4250; obtido: 695,4271.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-octila (3k)**

O procedimento abordou as mesmas etapas de preparação e extração do **3h**. Utilizando 0,400 g (1,116 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e octanol (50

mL). O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando hexano como eluente. Resultando em um óleo de coloração laranja. Rendimento: 0,330 g (0,409 mmol, 36,6%). IV $\nu_{max.}$/ cm^{-1}: 2953, 2924, 2854, 1728, 1467, 1381, 1328, 1313, 1232, 1186, 1105, 983, 923, 758, 721. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,83 (t, 2H, Ar-H), 8,87 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,41 (t, *J* = 6,7 Hz, 8H, $-OCH_2$), 2,00 – 1,74 (m, 8H, $-CH_2-$), 1,70 – 1,16 (m, 40H, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), 0,88 (t, *J* = 6,5 Hz, 12H, $-CH_3$). HRMS: m/z calculado para $C_{48}H_{74}N_2O_8$ $[MH]^+$: 807,5524; obtido: 807,5519.

- **Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-2-etilhexila (3l)**

Para um balão de fundo redondo de 25 mL equipado com um condensador e um tubo de secagem foram transferidos 0,200 g (0,558 mmol) de ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico e $SOCl_2$ (2,5 mL) e 1 gota de DMF. A mistura foi refluxada durante 18 h. O $SOCl_2$ restante foi removido por destilação a vácuo. Depois, foram adicionados 4,2 eq. de 2-etilhexanol (0,305 g, 2,345 mmol) e 20 mL de piridina seca, e a mistura foi agitada a refluxo durante 48 h. A solução foi então arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em 300 mL de gelo/água, extraída com acetato de etila. A fase orgânica foi separada, seca com Na_2SO_4 e o solvente foi removido. Resultando em um óleo de coloração laranja. Rendimento: 0,162 g (0,201 mmol, 35,8%). RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,80 (t, *J* = 1,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,77 (d, *J* = 1,4 Hz, 4H, Ar-H) 4,33 (d, *J* = 5,6 Hz, 8H, $-OCH_2$), 1,78 (m, 4H, -CH-), 1,60 – 1,15 (m, 32H, $-(CH_2)CH_2CH_2CH_2$) 1,09 – 0,76 (m, 24H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,43; 152,47; 132,99; 132,42; 128,01; 68,22; 39,02; 30,66; 29,13; 24,12; 23,11; 14,22; 11,24. HRMS: m/z calculado para $C_{48}H_{74}N_2O_8$ $[MH]^+$: 807,5524; obtido: 807,5519.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PLANEJAMENTO SINTÉTICO

As estratégias de síntese empregadas para obtenção dos compostos intermediário e finais, derivados de azobenzenotetraésteres foram planejadas em duas estapas.

A primeira etapa envolveu a preparação do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico **2**, este planejado como centro rígido planar contendo a ligação do tipo azo (N=N). Este composto é empregado em diversos materiais como MOFs[36], polímeros de coordenação[37,38,39], fotorreceptores aniônicos[40], filmes finos poliméricos[41] e CLs[42,43]. Vários são os métodos descritos para obtenção desta ligação, os mais comuns são: acoplamento com sal de diazônio, redução do grupo nitro utilizando dextrose ou zinco metálico em meio aquoso alcalino e oxidação do grupo amino utilizando permanganato de potássio.

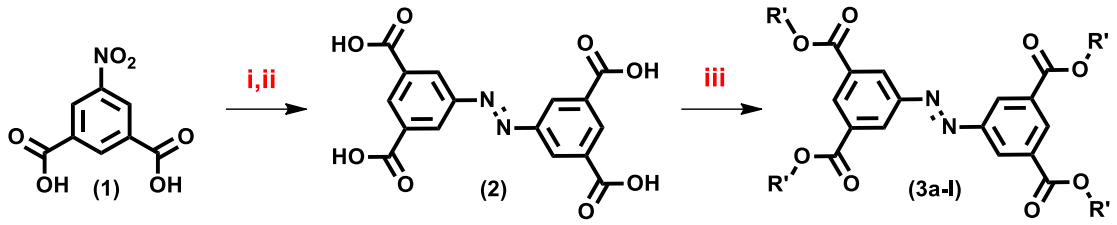
A etapa seguinte envolveu a inserção de cadeias alifáticas nas porções periféricas do composto **2**, formando as moléculas finais derivadas de azobenzenotetraésteres **3a-l**. Das sínteses de preparação de ésteres a partir de reações com ácidos carboxílicos, são descritas na literatura: esterificação de Fischer (aquecimento do ácido carboxílico + álcool, na presença de catalisador ácido), via cloreto de ácido (converção do ácido carboxílico em cloreto de ácido por agente de cloração, aumentando sua reatividade), via DCC (reage com o ácido carboxílico atuando como um agente de acoplamento), ou ainda pela reação de *O*-alquilação (entre o ânion carboxilato e um haleto de alquila).

Tabela 2 – Os diferentes grupos alquila lineares ou ramificados (R' = C_nH_{2n+1}).

3a = Met	R': $-CH_3$	3g = *s*-Bu	R': $-CH(CH_3)CH_2CH_3$
3b = Et	R': $-CH_2CH_3$	3h = *n*-Pent	R': $-CH_2(CH_2)_3CH_3$
3c = *n*-Pr	R': $-CH_2CH_2CH_3$	3i = *i*-Pent	R': $-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
3d = *i*-Pr	R': $-CH(CH_3)_2$	3j = *n*-Hex	R': $-CH_2(CH_2)_4CH_3$
3e = *n*-Bu	R': $-CH_2(CH_2)_2CH_3$	3k = *n*-Oct	R': $-CH_2(CH_2)_6CH_3$
3f = *i*-Bu	R': $-CH_2CH(CH_3)_2$	3l = 2-Et-Hex	R': $- CH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CENTRO AZOBENZENOTETRA-ÀCIDO

Entre os objetivos, a preparação do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico **2** como centro rígido foi o ponto de partida. Para sua obtenção realizou-se uma síntese partindo do ácido 5-nitroisoftálico **1** através de uma reação de redução, utilizando dextrose em meio alcalino aquoso. Ver figura 11.



Ácido 5-nitroisoftálico Azobenzenotetra-ácido Azobenzenotetraéster

Condições: i. Dextrose, NaOH, H_2O, 16h - 80°C; 32h – aeração O_2 ii. HCl; iii. R-OH, H_2SO_{4cat}, 24h - refluxo.

Figura 11 – Esquema da estratégia de síntese das moléculas-alvo.

A dextrose (D-glucose) consiste em um agente redutor suave, que converte o grupo funcional nitro (-NO_2) para nitroso (-N=O) e em seguida para hidroxilamina (-NH-OH), em meio básico, o nitroso e a hidroxilamina reagem formando o respectivo azoxi (-NO=N-) composto, que por fim sofre nova redução formando o azo (-N=N-).[13,29,30]

A síntese do ácido apresentou um bom rendimento (70%), quando comparado com o rendimento relatado na literatura.[13,30] O azobenzenotetra-ácido foi caracterizado inicialmente por comparação de seu ponto de fusão descrito na literatura, também foi realizada espectroscopia na região do infravermelho (IV), avaliando as emissões características de cada grupo que compõe o sistema, e por fim foi realizado RMN de hidrogênio ^1H em DMSO-d_6.

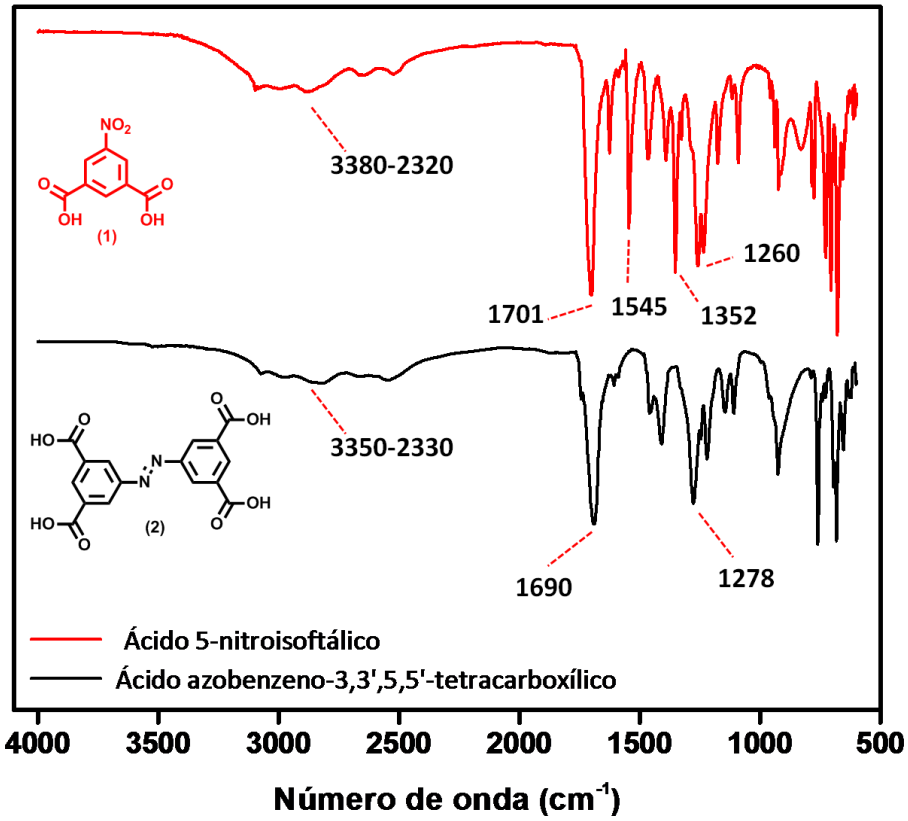


Figura 12 – Espectros de infravermelho do ácido 5-nitroisoftálico (linha vermelha) e do ácido benzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (linha preta).

Ao observar os espectros de infravermelho dos compostos **1** e **2** (figura 12), é possível encontrar emissões comuns em ambos os espectros, como a banda de OH de ácido carboxílico que fica na região entre 2500 - 3500 cm^{-1}, também o estiramento da carbonila de ácidos (C=O) em sistema aromático em torno de 1700 cm^{-1}, além do estiramento C-O em torno de 1260 cm^{-1}.

Observa-se comparando ambos os espectros, indícios que a reação de formação da ligação azo ocorreu, devido ao desaparecimento das emissões características do grupo nitro (-NO_2) de estiramento assimétrico e simétrico em 1545 e 1352 cm^{-1}, respectivamente. A vibração de deformação de um composto trans azo simétrico (como o azobenzeno) é proibida no infravermelho, devido à natureza apolar da ligação, assim não são vistos nos espectros. Mas, por espectroscopia Raman os sinais da ligação azo são observados.

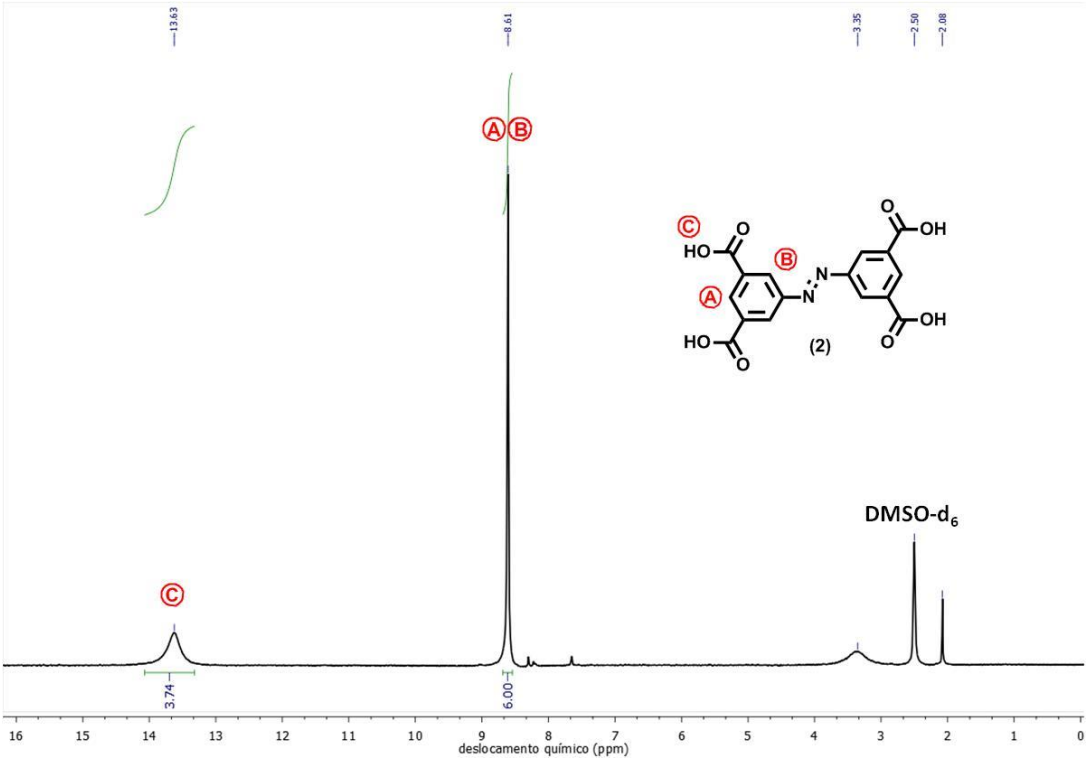


Figura 13 – Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **2** em DMSO-d_6.

O espectro de RMN de hidrogênio ^{1}H do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico **2**, destaca-se o sinal alargado singleto (ilustrado como C na figura 13) em 13,6 ppm, o qual refere-se aos hidrogênios ácidos dos grupos carboxílicos com maior deslocamento químico devido a desblindagem sobre os núcleos. O conjunto de sinais (ilustrados como A e B na figura 13) característicos dos hidrogênios do sistema aromático se sobrepôs, resultando em um único singleto em 8,61 ppm (neste caso seria previsto um tripleto e dubleto de intensidade 1:2), este resultado pode ser atribuído a baixa sensibilidade do aparelho usado para registrar o espectro. Porém o resultado da integração da área dos picos confirmou a relação de hidrogênios previstos para a molécula. Além dos picos de água e de solvente da análise.

4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS AZOBENZENOTETRAÉSTERES

A esterificação proposta por Fischer é uma das reações mais utilizadas na obtenção de ésteres para os mais diversos fins devido ao custo e facilidade. A reação consiste

basicamente em um ácido carboxílico reagir com um álcool na presença de um catalisador ácido mantidos em aquecimento.[44] Assim, na obtenção dos compostos finais foi empregado reações de esterificação de Fischer com álcoois de cadeias alquílicas lineares e ramificadas.

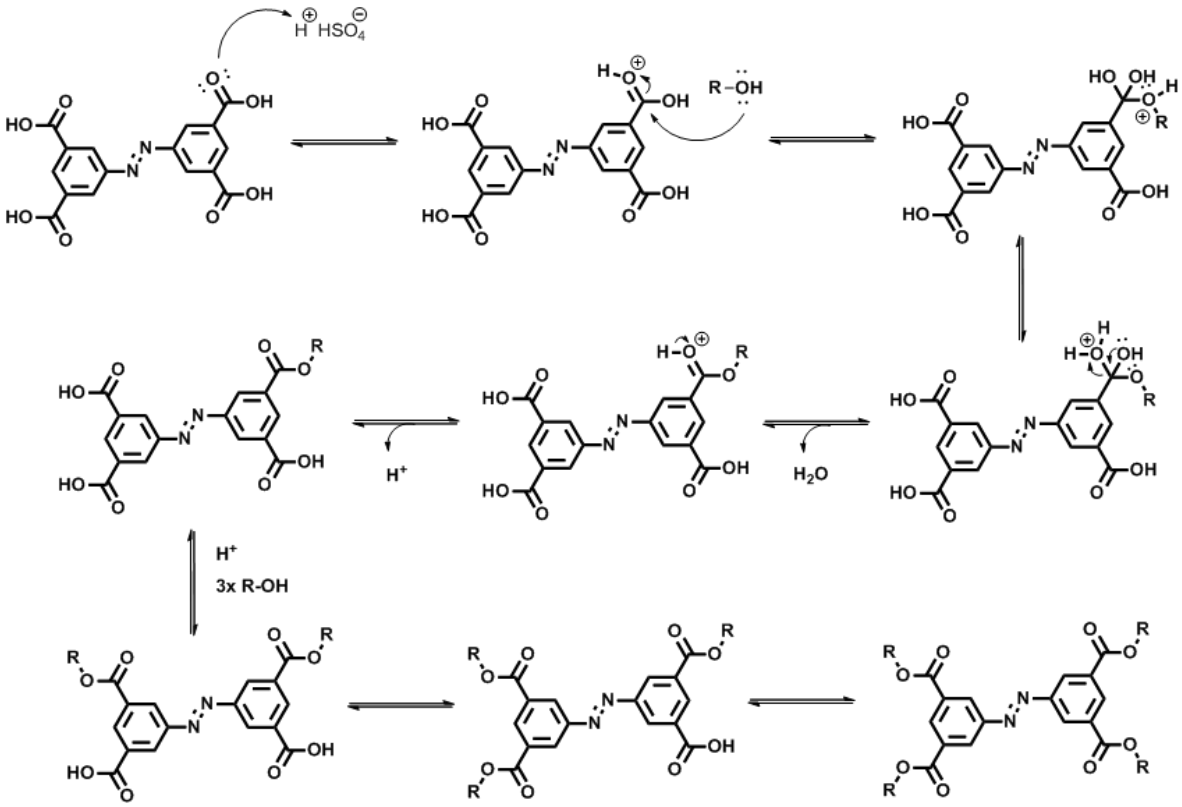


Figura 14 – Mecanismo de formação dos compostos finais por esterificação de Fischer.

Esse tipo de reação trata-se de uma substituição nucleofílica à carbonila via catálise ácida (figura 14). Na reação os pares de elétrons não ligantes do átomo de oxigênio da carbonila atacam o próton proveniente do ácido catalítico, tornando o átomo de carbono da carbonila mais eletrofílico, facilitando o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do álcool formando um intermediário tetraédrico. Ocorre um prototropismo intramolecular no intermediário tetraédrico, em sequência a carbonila é restaurada simultaneamente com a expulsão uma molécula de água por ser um bom grupo abandonador. A água no meio reacional consegue abstrair o próton remanescente formando o íon hidrônio, e originando o éster monoesterificado. Em seguida o mesmo processo de esterificação se repete até a formação do produto final tetraesterificado.

Contudo, esta reação é reversível, ocorrendo à hidrólise do éster pela presença do íon hidrônio, estabelecendo um equilíbrio químico. Na obtenção dos azobenzenotetraésteres

deste trabalho os álcoois escolhidos foram: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, *sec*-butanol, isobutanol, pentanol, isopentanol, hexanol, octanol e 2-etilhexanol.

As reações foram realizadas com os respectivos álcoois em excesso, reagindo com o azobenzenotetra-ácido utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Exceto a com 2-etilhexanol, onde o produto final foi obtido via reação cloreto de ácido, devido ao elevado ponto de ebulição do álcool. Todas as reações tiveram duração de 24 horas e foram acompanhadas por placas de CCD com eluente hexano/acetato de etila (1:1).

Todos os compostos da série **3a-l** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho pelas emissões características, e por RMN de hidrogênio ^{1}H e carbono ^{13}C em $CDCl_3$. Os rendimentos obtidos para os azobenzenostetraésteres estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 3 – Rendimentos isolados na etapa de esterificação após processos de purificação.

Compostos	Grupo alquila	Estrutura do grupo	Rendimento (%)
3a	Metil	$-CH_3$	67,5
3b	Etil	$-CH_2CH_3$	72,6
3c	Propil	$-CH_2CH_2CH_3$	66,8
3d	Isopropil	$-CH(CH_2)_2$	32,6
3e	Butil	$-CH_2(CH_2)_2CH_3$	68,1
3f	Isobutil	$-CH_2CH(CH_3)_2$	62,8
3g	*rac*-*sec*-Butil	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	30,2
3h	Pentil	$-CH_2(CH_2)_3CH_3$	62,2
3i	Isopentil	$-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	57,1
3j	Hexil	$-CH_2(CH_2)_4CH_3$	39,2
3k	Octil	$-CH_2(CH_2)_6CH_3$	36,6
3l	*rac*-2-Etilhexil	$-CH_2CH(CH_2CH_3)\ (CH_2)_3CH_3$	35,8

Diferentes rendimentos foram obtidos na etapa de esterificação, e nota-se que o tetraéster **3b** teve maior rendimento, isso devido a capacidade de melhor dissolução do tetra-ácido **2** em etanol. Os compostos **3j** (*n*-Hex), **3k** (*n*-Oct) foram os que obtiveram os menore rendimentos da série dos tetraésteres originados de álcoois primários, e esses resultados podem ser associados à baixa capacidade de dissolução do tetra-ácido **2** na reação de esterificação, na presença dos respectivos álcoois (hexanol e octanol) com grupo alquila de caráter apolar.

Por outro lado, os compostos **3d** (*i*-Pr) e **3g** (s-Bu) obtiveram os menores rendimentos da série dos tetraésteres originados de álcoois secundários (isopropanol, *sec*-butanol). Tais resultados podem ser atribuídos a fatores estéricos devido ao grupo alquila dos álcoois serem volumosos, afetando a nucleofilicidade, ou ainda em razão que álcoois

secundários serem mais suscetíveis a sofrerem desidratação em presença de ácido, formando um alceno mais estável.

Neste contexto, fatores cinéticos, estéricos e eletrostáticos são fundamentais para compreensão e interpretação envolvendo a síntese de tais compostos.

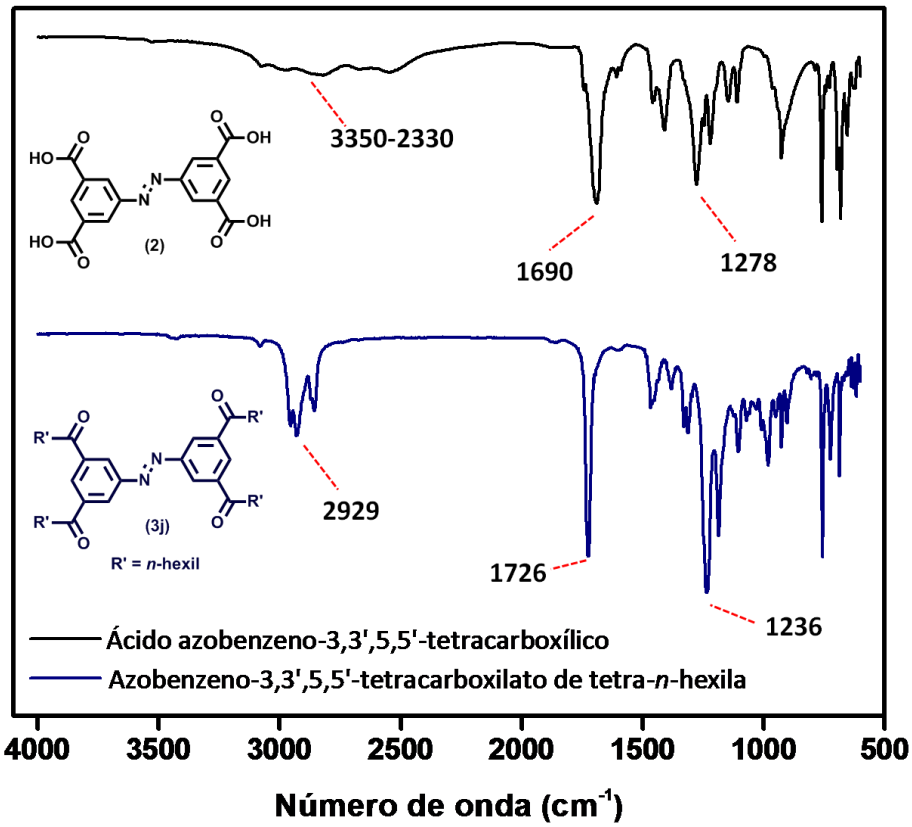


Figura 15 – Espectros de infravermelho do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (linha preta) e do azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*n*-hexila (linha azul).

Ao registrar os espectros de IV dos azobenzenotetraésteres, foram observados indícios que as reações de esterificação por Fischer foi bem sucedida. Ao se comparar os espectros de infravermelho dos compostos **2** e **3j** (*n*-Hex) como ilustrado na figura 15, a principal mudança é o desaparecimento da banda de OH do ácido entre 2500-3500 cm^{-1} e o surgimento de picos de estiramentos característicos de ligações C-H de grupos alquilas em torno de 3000-2850 cm^{-1}. Outras emissões características comuns a ésteres são notadas, como o estiramento da carbonila (C=O) em torno de 1720 cm^{-1}. Além da carbonila, ésteres apresentam duas bandas (geralmente sobrepostas) na região entre 1050 e 1300 cm^{-1}, devido ao estiramento simétrico e assimétrico do conjunto C-O-C, frequentemente com banda mais intensa e larga do que a banda da carbonila.

As caracterizações por números de átomos de carbono e hidrogênio dos azobenzenotetraésteres foram através de RMN. Cada composto apresentou um espectro característico devido aos diferentes ambientes químicos que se encontram, assim foram observados diferentes sinais de acordo com a variação dos grupos alquilas.

A figura 16 mostra um espectro de hidrogênio registrado do azobenzenotetraéstere **3e** (*n*-Bu), esse em particular por apresentar um grupo alquila de comprimento intermediário, representando os padrões observados nos outros tetraésteres, porém não ilustrados. Os espectros de carbono ^{13}C e hidrogênio ^{1}H exibiram poucos sinais em relação ao número de núcleos ativos. Isto devido à alta simetria das moléculas, que apresentam regiões com ambientes químicos equivalentes.

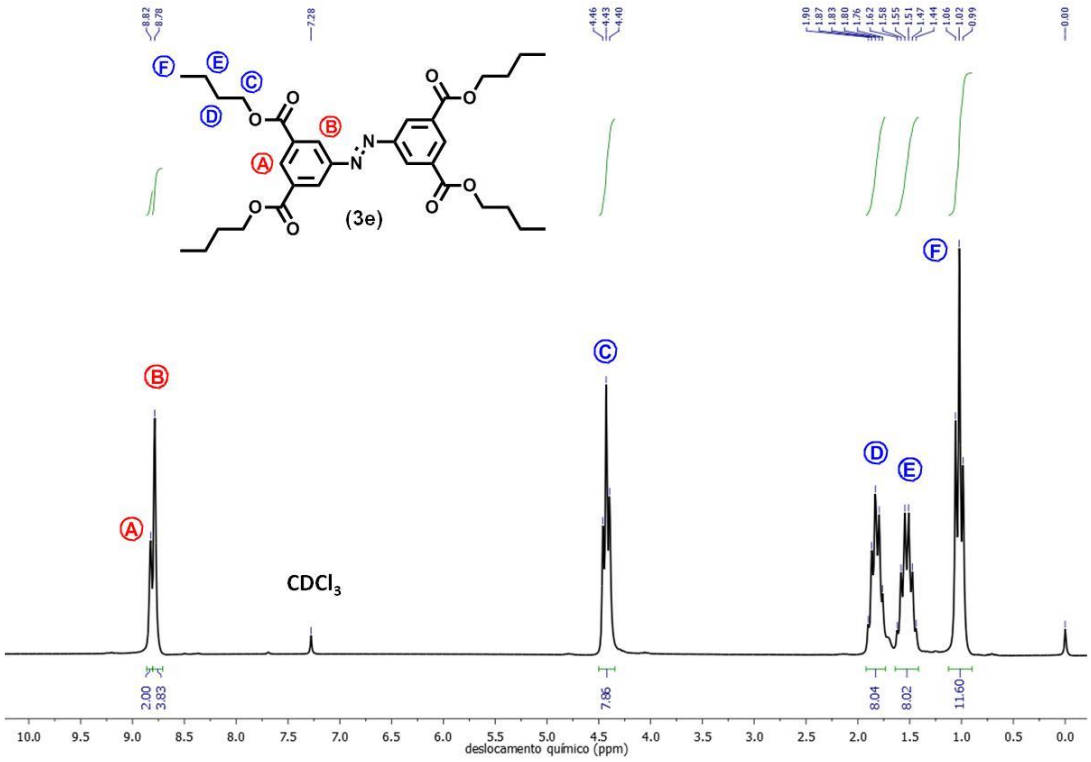


Figura 16 – Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **3e** em $CDCl_3$.

Os sinais marcados com **A** e **B** em vermelho são sinais padrões sendo observados em todos os espectros dos azobenzenotetraésteres devido ao sistema aromático do centro rígido. Os sinais absorvem na forma de tripleto e dubleto de intensidade 1:2, respectivamente em 8,8 ppm e 8,7 ppm integrando em um total de 6 hidrogênios. Os sinais marcados com **C**, **D**, **E** e **F** em azul são sinais específicos, estes observados de acordo com o grupo alquila conectado ao centro rígido por meio da ligação éster. O sinal **C** é um tripleto mais deslocado

em 4,4 ppm, o sinal **D** é um quinteto entre 1,9-1,7 ppm, o sinal **E** é um sexteto em 1,6-1,4 ppm e o **F** é um tripleto em 1,0-0,9 ppm mais blindado.

A figura 17 mostra o espectro de RMN de ^{13}C em técnica de APT. Esta técnica difere ente carbonos metínicos (-CH) e metilas ($-CH_3$), ambos em fase ou fase positiva (picos para cima). E os carbonos metilênicos ($-CH_2$) e carbonos quaternários (-C-) em antifase ou fase negativa (picos para baixo), utilizando o sinal do solvente como referência (no espectro da figura 17 é o $CDCl_3$ com a sequência de 3 picos em 77,8; 77,2 e 76,5).

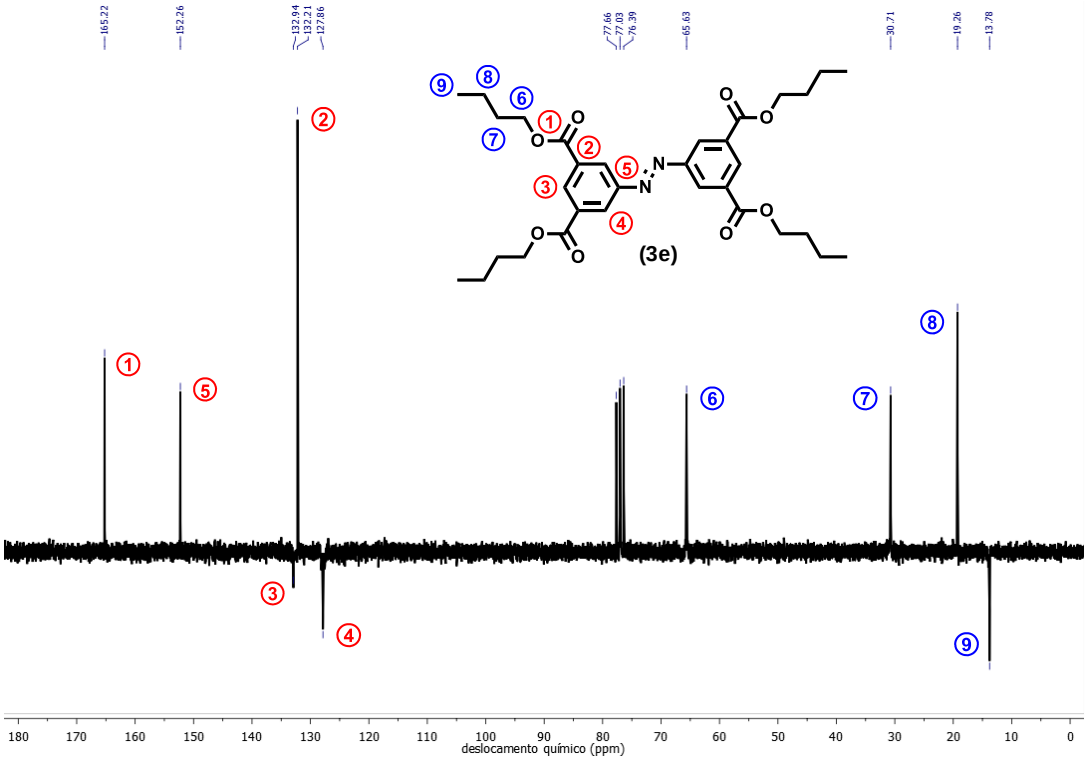


Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **3e** em $CDCl_3$.

Os sinais marcados com **1**, **2**, **3**, **4** e **5** em vermelho são sinais padrões, estes observados em todos os espectros dos azobenzenotetraésteres devido ao núcleo rígido, onde os sinais **1**, **5** e **2** são atribuídos a carbonos quaternários em fase positiva, e os sinais **3** e **4** são atribuídos a carbonos metínicos em fase negativa. Os picos marcados com **6**, **7**, **8** e **9** em azul são sinais específicos sendo observados de acordo com o grupo alquila conectado ao centro rígido por meio da ligação éster. Cujos sinais **6**, **7** e **8** são atribuídos a carbonos metilênicos em fase positiva, e o sinal **9** é atribuído aos carbonos metilas em fase negativa.

Os compostos foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução que permite identificar fragmentos iônicos dos compostos orgânicos por sua taxa

massa/carga (*m*/*z*) e abundância. Em geral, os espectros de massas de alta resolução podem medir valores de *m*/*z* com quatro casas decimais e, assim, permite um método extremamente exato para determinação de massas moleculares.

A fonte de ionização utilizada foi o APCI que é capaz de analisar compostos relativamente polares, onde as moléculas da amostra são combinadas com um fluxo de gás reagente ionizado, quando as moléculas da amostra colidem com o gás reagente, algumas delas são ionizadas. Nas análises realizadas a transferência de prótons ocorreu de modo positivo, formando o íon molecular protonado $[MH]^+$. Para representar os azobenzenotetraésteres foram escolhidos os espectros de massas das moléculas que tem relação oposta ao tamanho das cadeias, respectivamente **3a** e **3k** (Met e *n*-Oct), os picos relacionados a seus íons moleculares foram os mais intensos, estes em forma de $[MH]^+$, observados na figura 18. Nos espectros de massas obtidos houve a separação dos isótopos dos elementos presentes nas moléculas analisadas (ex: ^{13}C, ^{2}H, ^{15}N $^{17,18}O$). Logo, o padrão isotópico pode ser observado na região ampliada do íon molecular.

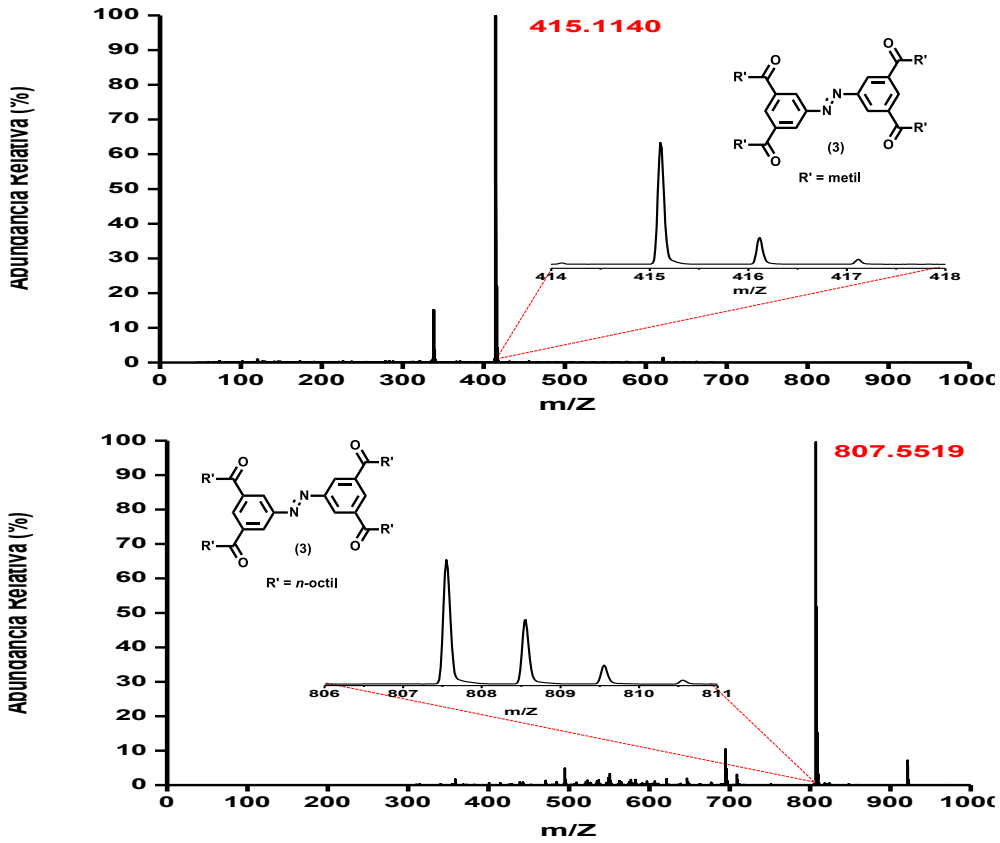


Figura 18 – Espectros de massas de alta resolução dos compostos 3a e 3k.

4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As transições térmicas dos compostos finais foram investigadas por Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os dados obtidos por análise de DSC e MOLP estão dispostos na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Transições térmicas dos compostos finais **3a-l**.

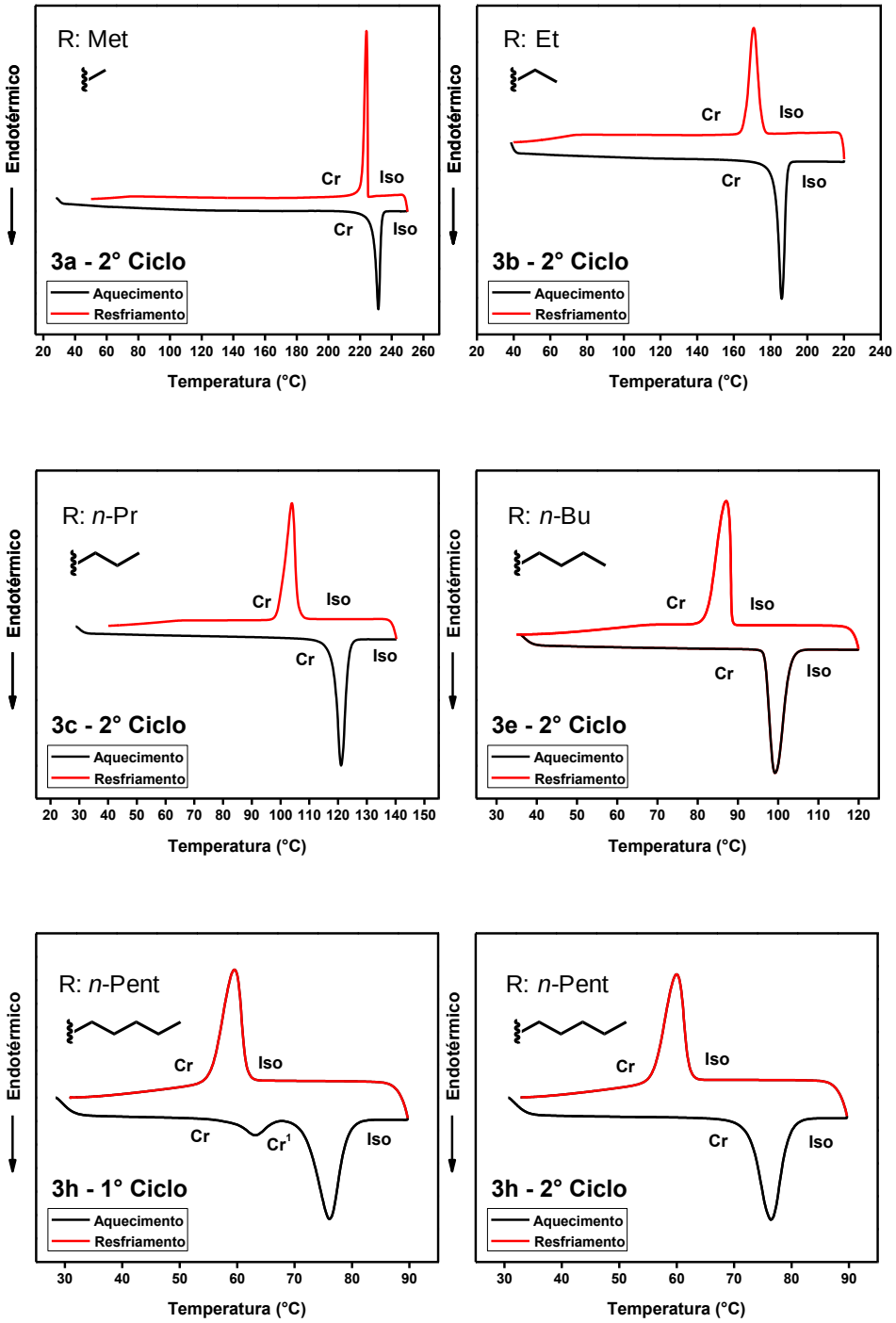
Compostos	Grupo alquila	TRANSIÇÕES DE FASE[a,b] T °C/(ΔH/kJ. mol^{-1}) Aquecimento	T °C/(ΔH/kJ. mol^{-1}) Resfriamento	T_{dec}[c] (°C)
3a	Metil	**Cr** 229,6 (29,7) **Iso**	**Iso** 223,9 (29.4) **Cr**	320,3
3b	Etil	**Cr** 186,1 (39,8) **Iso**	**Iso** 170,9 (40,4) **Cr**	327,1
3c	Propil	**Cr** 121,0 (36,7) **Iso**	**Iso** 104,0 (36,3) **Cr**	335,4
3d	Isopropil	(1° Ciclo) - **Cr** 151,3 (14,4) **Cr**[1] 172,4 (32,2) **Iso** (2° Ciclo) - **Cr*** 64,4 (9,7) **Cr** 172,9 (33,9) **Iso**	**Iso** 78 (4,5) **Cr*** **Iso** 80 (1,4) **Cr***	306,5
3e	Butil	**Cr** 99,1 (45,3) **Iso**	**Iso** 87,1 (45,0) **Cr**	352,9
3f	Isobutil	**Cr** 139,3 (41,0) **Iso**	**Iso** 119 (42,3) **Cr**	316,6
3g	*Sec*-butil	**Cr** 117,7 (28,6) **Iso**	**Iso** 75 (20,7) **Cr**	363,0
3h	Pentil	(1° Ciclo) - **Cr** 63,1 (6,7) **Cr**[1] 77,0 (47,5) **Iso** (2° Ciclo) - **Cr** 76,4 (48,5) **Iso**	**Iso** 60,2 (47,2) **Cr** **Iso** 60,0 (47,2) **Cr**	363,9
3i	Isopentil	(1° Ciclo) - **Cr** 83,2 (39,4) **Cr**[1] 88,0 (4,5) **Iso** (2° Ciclo) - **Cr** 83,6 (23,3) **Iso**	**Iso** 50,1 (16,7) **Cr** **Iso** 49,7 (21,1) **Cr**	366,5
3j	Hexil	(1° Ciclo) - **Cr** 37,1 (50,1) **Iso** (2° Ciclo) - **...Iso**[d]	**Iso**[d]**...** **Iso**[d]**...Cr**[e]	369,7
3k	Octil	**Iso**[f]	**Iso**	-
3l	2-Etil-Hexil	**Iso**[f]	**Iso**	-

Cr = Cristal; **Iso** = líquido isotrópico. [a] Transições de fase determinadas por MOLP e [b] confirmados através de DSC. [c] temperaturas de decomposição determinadas do TGA. * Cristalização ocorre parcialmente, como evidenciado pelo DSC, onde há um pico de cristalização ao aquecer a amostra no segundo ciclo. [d] Não apresentou cristalização durante análises, permanecendo líquido abaixo da temperatura ambiente. [e] Ocorreu cristalização do composto quando deixado alguns dias na bancada. [f] Líquido à temperatura ambiente.

Os dados mostram o comportamento térmico das moléculas durante o aquecimento e resfriamento, nas devidas temperaturas e valores de entalpia das respectivas

transições. Os termogramas registrados pela técnica de DSC, e apresentam transições de primeira ordem (endotérmicas e exotérmicas).

Os DSCs registrados para os compostos de cadeias lineares revelaram seus comportamentos térmicos por meio dos termogramas, e foram realizados dois ciclos (duas análises de DSC que partem de uma temperatura e retorna à mesma ou próxima no resfriamento) para comprovar o comportamento e a estabilidade das fases. Na figura 19 são exibidos os termogramas dos compostos finais de cadeias lineares.



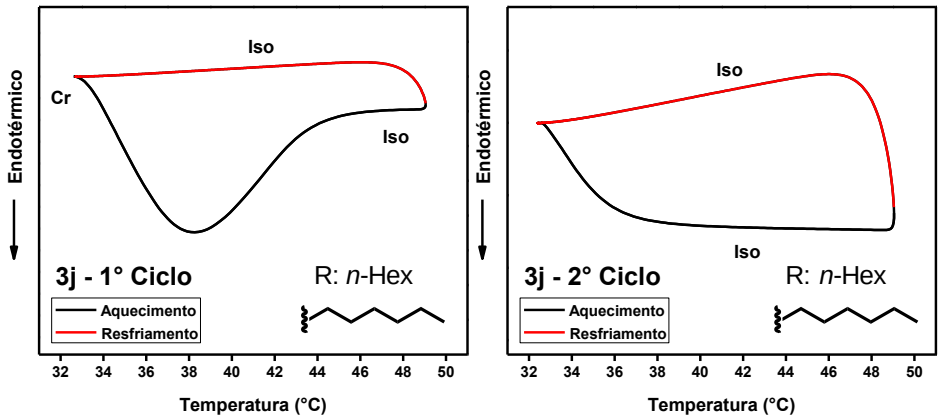


Figura 19 – Termogramas registrados por DSC (taxa: 10°C.min^{-1}) durante o primeiro e segundo ciclo térmico para os compostos sólidos de cadeias lineares **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **3h** e **3j**. Aquecimento (linha preta) e resfriamento (linha vermelha).

. Logo, os compostos que tiveram o mesmo comportamento térmico nos dois ciclos são representados com apenas um termograma como observado para o os **3a** (Met), **3b** (Et), **3c** (*n*-Pr), **3e** (*n*-Bu), enquanto que os compostos que apresentaram comportamento térmico diferente nos dois ciclos tiveram seus dois termogramas ilustrados para comparação, como visto para os **3h** (*n*-Pent) e **3j** (*n*-Hex).

Ao analisar os termogramas observa-se um padrão para os pontos de fusão dos compostos de cadeia linear. À medida que a cadeia alifática tende a aumentar de tamanho em relação ao número de hidrocarbonetos seu ponto de fusão diminui, estabelecendo uma relação inversamente proporcional do ponto de fusão com o tamanho da cadeia alifática (figura 20), como observado nos termogramas nas transições Cr → Iso (Met > Et > *n*-Pr > *n*-Bu > *n*-Pent > *n*-Hex), respectivamente **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **3h**, **3j**.

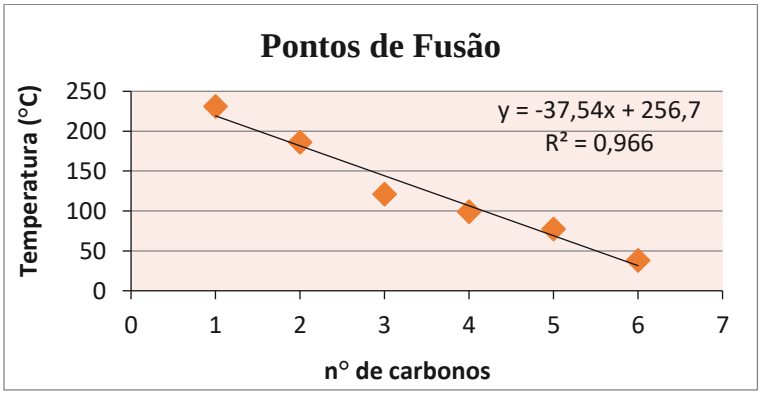


Figura 20 – Pontos de fusão dos tetraésteres com grupos alquilas lineares de acordo com o número de carbonos em função da temperatura (°C).

Deste modo, o composto **3k** (*n*-Oct) que possui o maior número de hidrocarbonetos na cadeia alifática, apresentou características de óleo à temperatura ambiente, e por esse motivo não foi possível realizar análise de DSC do mesmo.

Também há o aumento gradual do intervalo da histerese em relação com as cadeias alifáticas. Neste caso o composto se mantém no isotrópico na ausência de energia na forma de calor, cristalizando em temperaturas bem abaixo do ponto de fusão. Os compostos **3a**, **3b**, **3c** tiveram esse aumento onde a histerese ($\Delta T_{Fusão\text{-}Cristalização}$) para o **3a** é 5,7 °C e **3b** 15,2 °C e **3c** de 17,0 °C (*n*-Pr > Et > Met). E para os compostos **3e** e **3g** forma respectivamente 12 °C e 16 °C (*n*-Pent > *n*-Bu).

Os compostos **3h** e **3j** apresentaram algumas mudanças nos ciclos térmicos. O composto **3h** (*n*-Pent) apresentou uma transição Cr → Cr^1 no primeiro ciclo, diferente dos demais compostos de cadeias lineares menores, e essa mesma transição não apareceu no segundo ciclo. O composto **3j** (*n*-Hex) apresentou um termograma bastante interessante. Sua análise mostrou uma fusão repentina no aquecimento do primeiro ciclo e no resfriamento não houve qualquer sinal de cristalização, permanecendo no estado isotrópico após a fusão. No segundo ciclo não foi observado nenhum sinal de cristalização durante o aquecimento ou resfriamento, o que evidencia a permanência do composto no isotrópico após sua fusão.

Com auxílio do MOLP, algumas fotomicrografias das texturas em diferentes temperaturas do **3j** (*n*-Hex) foram obtidas para melhor compreensão das transições. Na figura 21 estão expostas as fotomicrografias durante o primeiro aquecimento, em (A) 31,1°C é observado o sólido em início de fusão, (B) 35,0°C e (C) 36,0°C durante o processo de fusão com rompimento da fase sólida, e (D) 45,0°C amostra totalmente líquida sem nemhuma textura observada, devido os líquidos não exibirem o fenômeno de birrefrigência.

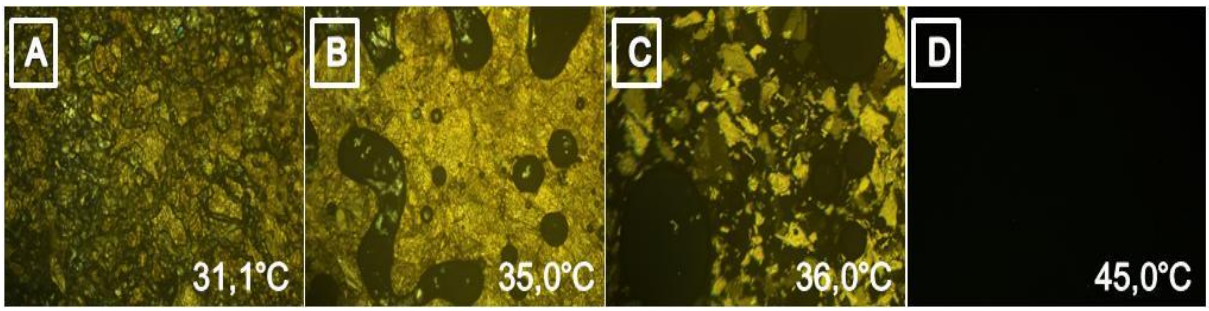
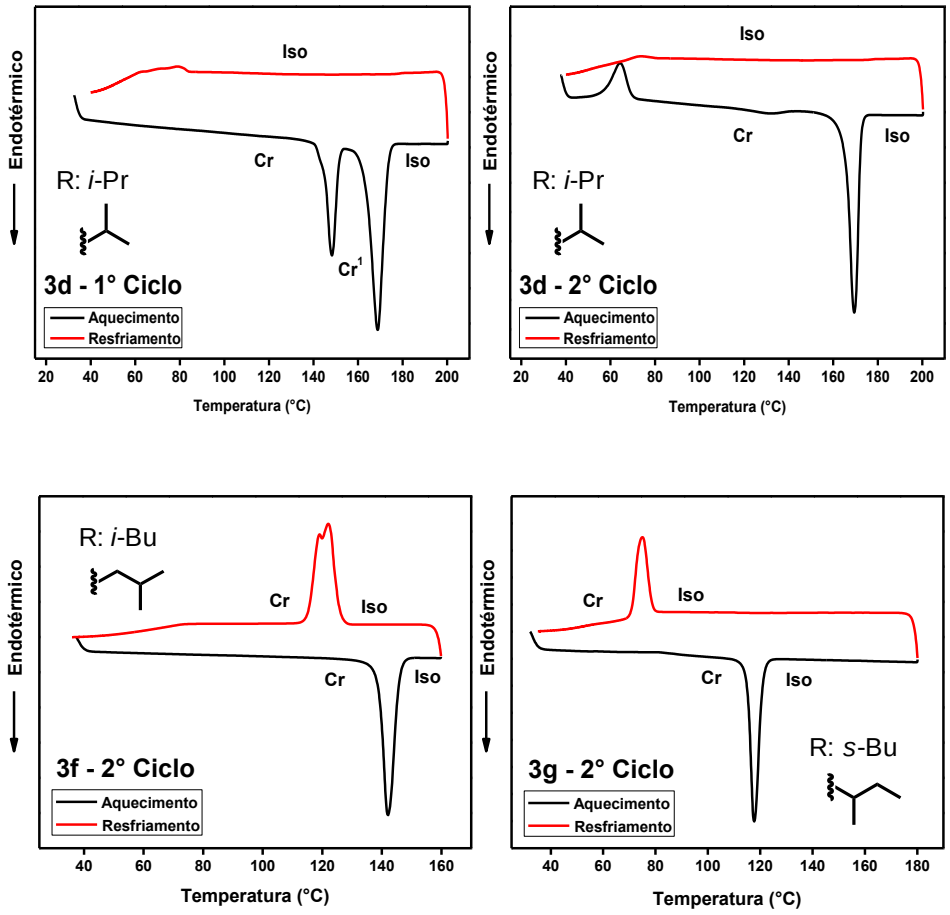


Figura 21– Fotomicrografias registradas por MOLP do composto **3j** (*n*-Hex), durante o primeiro aquecimento. (A) 31,1°C textura cristalina, (B) 35,0°C e (C) 36,0°C em processo de fusão e (D) 45,0°C amostra totalmente líquida.

Os termogramas registrados para os compostos **3d**, **3f**, **3g** e **3i** que possuem cadeias ramificadas exibiram diferentes comportamentos térmicos ao comparar com seus isômeros. O composto **3d** (*i*-Pr) apresentou no primeiro aquecimento uma transição Cr → Cr^1, esta transição não foi observada no primeiro resfriamento. Neste resfriamento observou-se apenas uma cristalização parcial abaixo da temperatura de fusão previamente observada, com registro sutil no termograma (figura 22). O termograma do segundo ciclo aquecimento /resfriamento apresenta um comportamento diferente do primeiro. Durante o aquecimento é observado à presença de um pico de cristalização e ausência da transição Cr → Cr^1, enquanto que no resfriamento o mesmo padrão se mantém, com a cristalização parcial do composto.

Os compostos **3f** (*i*-Bu) e **3g** (*s*-Bu) apresentaram as mesmas transições, que foram fusão e cristalização em distintas faixas de temperaturas. E o composto **3i** (*i*-Pent) durante seu primeiro ciclo mostra uma transição Cr → Cr^1 no aquecimento, que de modo inesperado é mais acentuada quando comparada a transição Cr → Iso da fusão. O composto **3l** (2-Et-Hex) apresentou características de óleo à temperatura ambiente, e por esse motivo não foi possível realizar análise de DSC do mesmo. Na figura 22 abaixo estão os termogramas dos compostos de cadeias ramificadas.



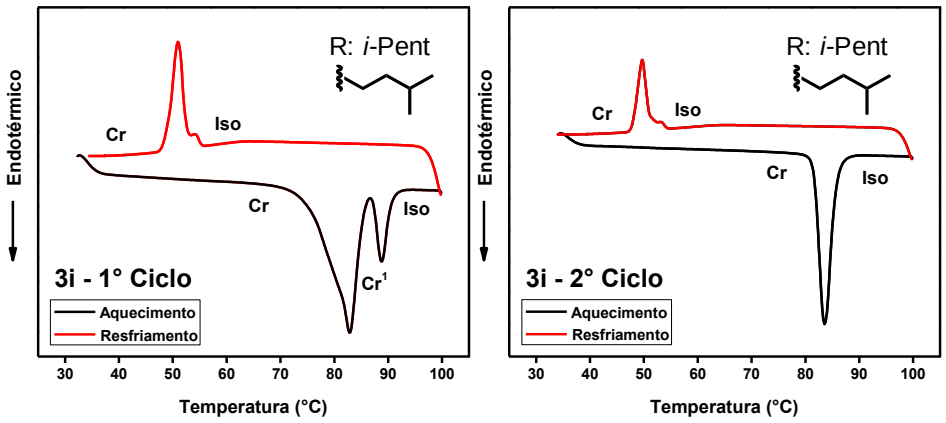


Figura 22 – Termogramas registrados por DSC (taxa: 10°C.min-1) durante o primeiro e segundo ciclo térmico para os compostos de cadeias ramificados **3d**, **3f**, **3g** e **3i**. Aquecimento (linha preta) e resfriamento (linha vermelha).

Ao examinar e comparar os dados dos termogramas dos compostos de cadeias lineares com os de cadeias ramificada, percebe-se que as propriedades físicas refletem na substituição do grupo alquila. Assim, pode-se obter informações interessantes a respeito do efeito de histerese e das transições, principalmente entre compostos isômeros.

A primeira informação acerca dos isômeros é sobre seus pontos de fusão. Os isômeros de quatro carbonos **3e** (*n*-Bu), **3f** (*i*-Bu) e **3g** (*s*-Bu) obtiveram as mesmas transições (Cr → Iso e Iso → Cr), variando apenas as temperaturas dessas transições. Em relação à fusão percebe-se um aumento que segue a ordem de *i*-Bu > *s*-Bu > *n*-Bu. Os isômeros de cinco carbonos **3h** (*n*-Pent) e **3i** (*i*-Pent) apresentaram as mesmas transições (Cr → Cr^1, Cr → Iso e Iso → Cr), variando apenas as temperaturas dessas transições. Em relação à fusão percebe-se um aumento que segue a ordem de *i*-Pent > *n*-Pent. Os isômeros de três carbonos **3c** (*n*-Pr) e **3d** (*i*-Pr), obtiveram transições particulares. Mas, em relação à fusão percebe-se um aumento que segue a ordem de *i*-Pr > *n*-Pr. Logo os isômeros de cadeias ramificadas apresentaram um ponto de fusão mais alto que os de cadeias lineares, deste modo as ramificações proporcionaram um aumento da estabilização no empacotamento molecular desses materiais.

O ciclo térmico do composto **3d** (*i*-Pr) apresentou um comportamento excêntrico (com cristalização parcial e cristalização durante aquecimento) registrado no termograma. Então foi realizada outra análise com auxílio do MOLP, e algumas fotomicrografias de texturas em diferentes temperaturas foram obtidas para melhor compreensão das transições. Na figura 23 abaixo estão expostas as fotomicrografias.

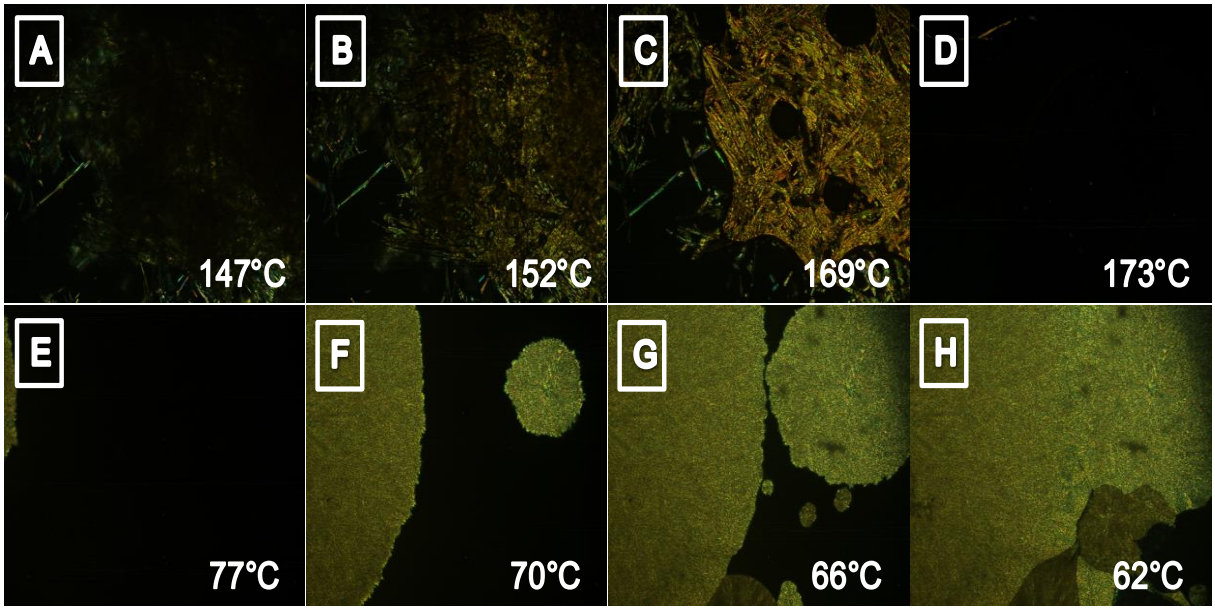


Figura 23 – Fotomicrografias registradas por MOLP do composto **3d** (*i*-Pr), durante o primeiro aquecimento e resfriamento. Aquecimento: (A) 147°C textura cristalina, (B) 152°C transição Cr → Cr^1, (C) 169°C início do processo de fusão, (D) 173°C amostra fundida. Resfriamento.

O efeito de histerese é bastante nítido ao comparar isômeros com grupos alquila de mesmo número de carbonos. Onde, por exemplo, o composto **3e** (*n*-Bu) tem um intervalo de histerese de 12°C, para seu isômero **3f** (*i*-Bu) o intervalo é de 20°C, já o intervalo de histerese para o **3g** (racemato de *s*-Bu) é 42°C. De uma forma geral, percebe-se um aumento de histerese que segue a ordem de *s*-Bu > *i*-Bu > *n*-Bu. Esse comportamento pode ser associado à estabilidade das cadeias ramificadas, resultando em uma permanência do material no estado isotrópico por mais tempo em relação às de cadeias lineares. A posição da ramificação pode explicar o fato do intervalo da histerese *s*-Bu > *i*-Bu. O composto **3g** tem sua ramificação mais próxima do grupo éster, e por efeito indutivo consegue uma maior estabilidade, diferente do composto **3f** que tem sua ramificação distante do grupo éster, por isso apresentam uma diferença no intervalo da histerese.

Os compostos isômeros de cinco e três carbonos também mostram uma diferença no intervalo da histerese. O **3h** (*n*-Pent) tem um intervalo de 16°C, e o **3i** (*i*-Pent) com intervalo de 37°C, seguindo a ordem de aumento de histerese com *i*-Pent > *n*-Pent. O **3c** (*n*-Pr) tem um intervalo de 14°C, já o intervalo do **3d** (*i*-Pr) é aproximadamente 94°C, seguindo a ordem de aumento de histerese com *i*-Pr > *n*-Pr.

De modo geral as inserções dessas cadeias de diferentes tamanhos sugerem um aumento do grau de liberdade da molécula proporcionando um caráter mais amorfo, mais acentuado para os compostos de cadeias ramificadas.

4.5 PROPRIEDADES ÓTICAS

Os compostos que contém a ligação azo são reportados na literatura como sistemas responsivos por sofrerem isomerização *trans-cis-trans*, resultado da interacção com a radiação eletromagnética. Deste modo, foram realizados estudos em solução para avaliar a propriedade de fotoisomerização do grupo azobenzeno presente no centro das moléculas finais (azobenzenotertaésteres), por meio de análises de espectrometria de absorção molecular no ultravioleta-visível. As soluções foram preparadas de modo a possuírem uma concentração final de $1x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ utilizando CH_2Cl_2 espectroscópico como solvente. Estas foram mantidas no escuro por 48 horas com propósito de obter uma quantidade majoritária de moléculas na forma *trans* (*E*), termodinamicamente mais estáveis.

Os ensaios consistiram em irradiar diretamente as soluções em intervalos de tempo, usando como fonte de radiação de uma lâmpada UV de λ = 365 nm. A lâmpada foi posicionada de modo que a radiação incidisse diretamente sobre a solução contida dentro da cubeta de quartzo. Então a cada intervalo de tempo os espectros eram registrados e foram chamados de espectros de excitação (UV - ON).

Após as irradiações, as soluções foram mantidas no escuro (livre de irradiações) de modo a induzir o deslocamento à forma *E*, e novamente a cada intervalo de tempo os espectros eram registrados, estes foram chamados de espectros de relaxação (UV - OFF). Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

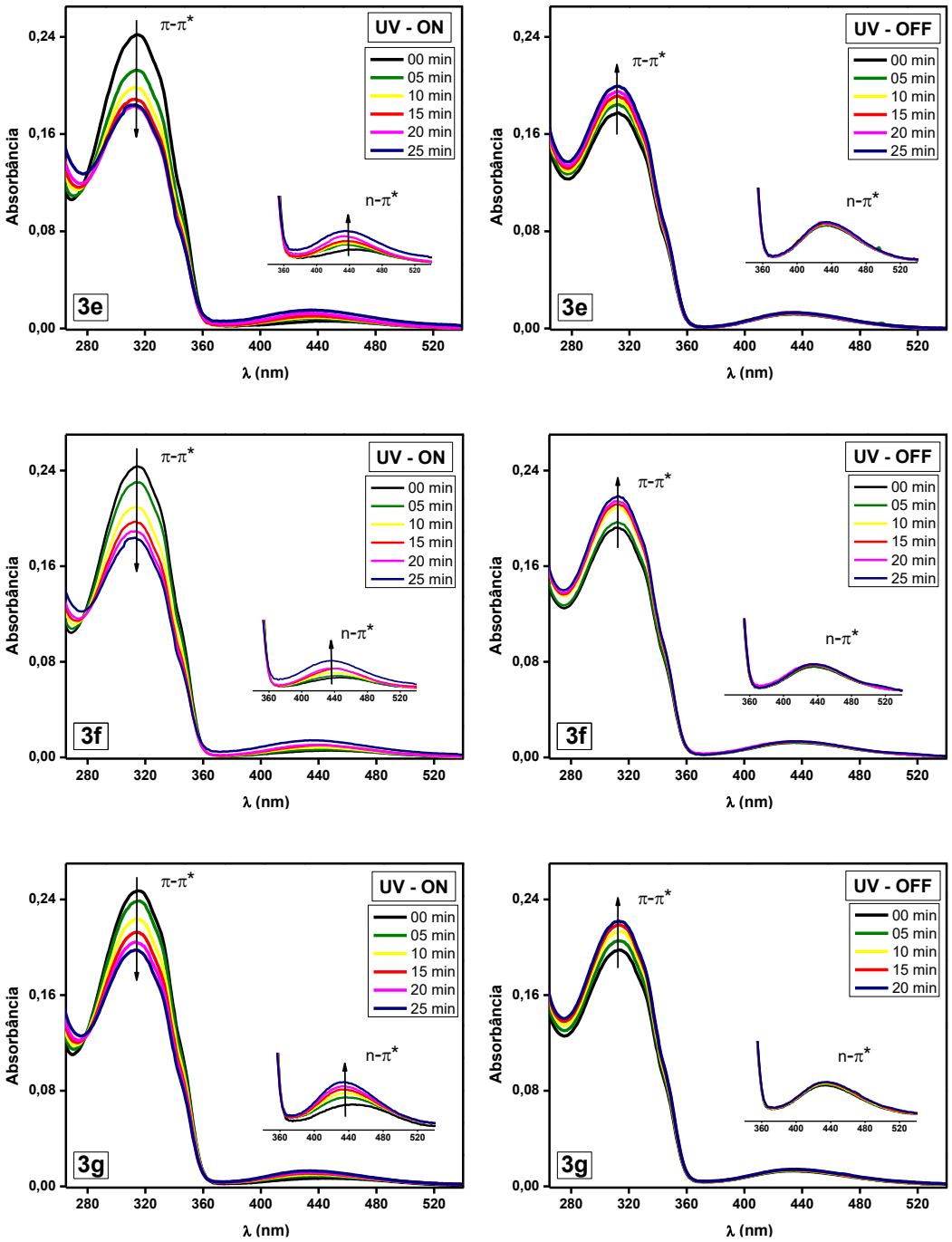
Portanto os estudos das propriedades óticas com base na fotoisomerização foram realizados para os azobenzenotetraésteres sintetizados, seguindo a metodologia descrita acima na obtenção dos espectros. Assim como descrito na literatura que moléculas contendo a ligação azo presente em sua estrutura exibem espectros de absorção semelhantes, os espectros registrados para os azobenzenotetraésteres exibiram padrões com certa igualdade, em comum a presença de duas bandas.

Essas bandas bem definidas observadas nos espectros são características da ligação azo. A primeira banda refere-se à transição eletrônica π (ligante) - π^* (antiligante) de maior intensidade permitida por simetria entre os orbitais dos átomos da ligação azo, localizada em torno de 314 nn para *E*-azobenzenos e 280 nm para *Z*-azobenzeno.

A segunda banda apresenta intensidade bastante inferior à primeira, e está relacionada a transição eletrônica n (não ligante) - π^* (antiligante) proibida por simetria entre os átomos da ligação azo, mas por relaxação da regra de simetria devido fenômenos como o

acoplamento vibrônico da molécula e mudanças na geometria dos orbitais da ligação azo, essa banda surge em torno de 440 nm.

Os espectros obtidos para as moléculas finais apresentaram um padrão assim como descrito na literatura, com a presença das bandas referentes às transições eletrônica π - π* e n - π* relacionadas à ligação azo, exibidos na figura 24.



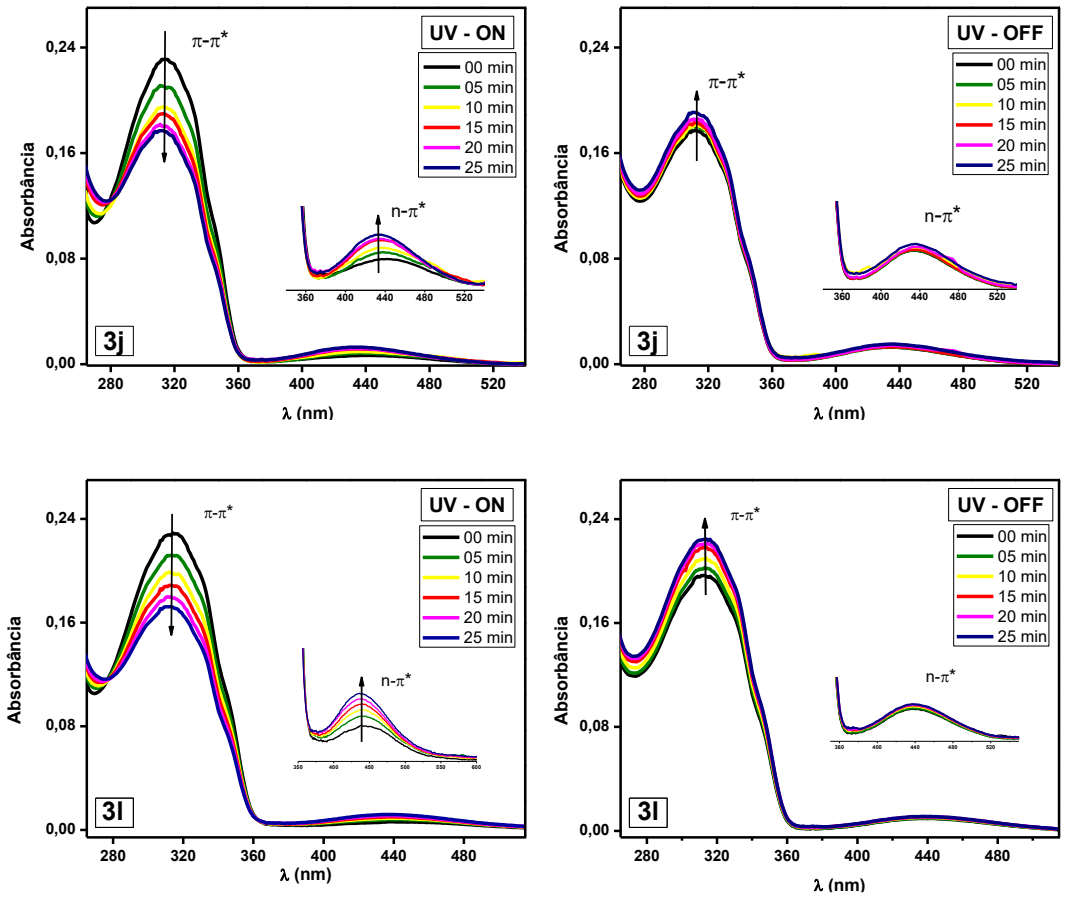


Figura 24 – Espectros de absorção no UV-Vis e alterações das bandas características dos compostos **3e**, **3f**, **3g**, **3j** e **3l** (respectivamente *n*-bu, *i*-bu, *s*-bu, *n*-hex e 2-et-hex) em solução (1,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, CH_2Cl_2); (esquerda UV - ON) após irradiação UV de 365 nm e (direita UV - OFF) mantendo a solução no escuro.

Os espectros de excitação (UV - ON) foram registrados em intervalos de 5 minutos mantendo as soluções sob radiação UV, resultando em uma diminuição da banda π - π* e aumento da n - π*, e a medida que a solução era exposta por maiores intervalos de tempo mais acentuadas eram as alterações das bandas. Esse comportamento é característico da fotoisomerização, onde as moléculas em solução com configuração *E* (associadas às transições π - π*) têm sua concentração reduzida devido ao equilíbrio químico se deslocar para a forma *Z* (associadas às transições n - π*), frente um comprimento de onda adequado na região UV.

Os espectros de relaxação ou retorno (UV - OFF) foram registrados após as irradiações UV em intervalos de 5 min mantendo as soluções no escuro (livre de qualquer radiação), resultando em um aumento da banda π - π* e à medida que a solução era mantida no escuro por maiores intervalos de tempo notava-se leves aumentos dessa banda. As bandas n - π* registradas não possuíram mudanças consideráveis e ficaram sobrepostas, onde era

esperada uma diminuição dessas bandas, não permitindo uma análise qualitativa do seu comportamento no escuro. Apesar da banda n - π* não apresentar mudanças significativas nos espectros de retorno, têm-se evidências por meio do aumento das bandas π - π* o comportamento reversível da fotoisomerização. Cujo comportamento reflete no deslocamento do equilíbrio químico, com o aumento da concentração de moléculas de configuração *E* devido ausência do comprimento de onda adequado que proporcionava a forma *Z*.

É descrito na literatura por meio de cálculos teóricos que a simetria meta-tetrassubstituída do grupo carboxílico, ligado diretamente ao centro azobenzeno tem lenta reversibilidade de isomerização $Z \rightarrow E$, quando comparado a reversibilidade de azobenzenos de simetria tri e dissubstituídas de grupos carboxílicos.[45]

5. CONCLUSÃO

Foram sintetizados um total de doze compostos, cujas moléculas são constituídas de estruturas discóticas derivadas de tetraésteres alquílicos de azobenzeno. Destes, dois são uma mistura de dois enantiômeros (racematos de *sec*-butila e 2-etilhexila). Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de IV, RMN de ^{1}H e ^{13}C e espectrometria de massas de alta resolução. As propriedades térmicas foram investigadas por MOLP e DSC.

As etapas de sínteses adotadas mostraram-se simples e eficaz, em razão da utilização de um açúcar redutor em meio alcalino para a formação da ligação azo, e a inserção de grupos alquilas por esterificações de Fischer.

As adições das cadeias lineares e ramificadas proporcionaram diferentes graus de fluidez ao material, onde o aumento em ralação do número de hidrocarbonetos e tamanho dos grupos alquila diminui a fusão e aumenta o caráter amorfo. Porém, nenhuma apresentou fase líquido-cristalina.

Os compostos de cadeias ramificadas exibiram um caráter amorfo mais acentuado, como também uma ampliação do intervalo da histerese quando comparados a seus isômeros de cadeias lineares.

Os espectros de UV-Vis evidenciam o comportamento característico de fotoisomerismo, com maior eficiência ao equilíbrio ($E \rightarrow Z$) referente à excitação, quando comparado com o retorno ($Z \rightarrow E$). Logo, as moléculas tendem a permanecer no estado excitado de configuração *Z* (*cis*).

Deste modo, esses materiais moleculares de azobenzenotetraésteres têm potencial para aplicação de filmes finos, com o controle das propriedades fotofísicas atuando como um interruptor ótico (*optical switch*).

REFERÊNCIAS

1. XU, J.; LIU, X. Y.; ROWAN, A. E.; & RASING, T. Advances in soft functional materials research. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 48, p. 8807-8809, 2016.

2. AN, J. G.; HINA, S.; YANG, Y.; XUE, M.; & LIU, Y. Characterization of liquid crystals: a literature review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 44, n. 4, 2016.

3. CARRETTI, E.; DEI, L.; & WEISS, R. G. Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. **Soft Matter**, v. 1, n. 1, p. 17-22, 2005.

4. HAMLEY, I. W. **Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials**. John Wiley & Sons, 2013.

5. ZHAO, B.; LIU, B.; PNG, R. Q.; ZHANG, K..; LIM, K. A.; LUO, J.; & WU, J. New discotic mesogens based on triphenylene-fused triazatruxenes: synthesis, physical properties, and self-assembly. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 2, p. 435-449, 2009.

6. BECHTOLD, I. H. Liquid crystals: a complex system of simple application. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.

7. LAGERWALL, S. T. On some important chapters in the history of liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 40, n. 12, p. 1698-1729, 2013.

8. KELLY, M. S.; & O'NEILL, M. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, v.7, p. 02 - 10, 2000.

9. GRELET, E.; BOCK, H.; BRUNET, T.; KELBER, J.; THIEBAUT, O.; JOLINAT, P.; & DESTRUEL, P. Toward organic photovoltaic cells based on the self-assembly of discotic columnar liquid crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 542, n. 1, p. 182-189, 2011.

10. SRIVASTAVA, A. K.; ZHANG, W.; SCHNEIDER, J.; ROGACH, A. L.; CHIGRINOV, V. G.; & KWOK, H. S. Photoaligned Nanorod Enhancement Films with Polarized Emission for Liquid-Crystal-Display Applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 33, 2017.

11. WOEHRLE, T.; WURZBACH, I.; KIRRES, J.; & STAFFELD, P. Discotic liquid crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139-1241, 2016.

12. CRISTIANO, R.; CABRAL, M. G. B.; DE AQUINO, R. B.; & CRISTIANO, C. M. Síntese de cristais líquidos derivados do nitroazobenzeno: Uma proposta de síntese multi-etapas aplicada às aulas de química orgânica experimental. **Quimica Nova**, v. 37, n. 1, p. 181-185, 2014.

13. WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; & GALLARDO, H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photoisomerizable discotic liquid crystals. **Macromolecules**, v. 43, n. 3, p. 1319-1328, 2010.

14. RUIZ, C.; GARCÍA-FRUTOS, E. M.; HENNRICH, G.; & GÓMEZ-LOR, B. Organic semiconductors toward electronic devices: high mobility and easy processability. **The journal of physical chemistry letters**, v. 3, n. 11, p. 1428-1436, 2012.

15. ECCHER, J.; FARIA, G. C.; BOCK, H.; VON SEGGERN, H.; & BECHTOLD, I. H. Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11935-11943, 2013.

16. COLLINGS, P. J.; & HIRD, M. **Introduction to liquid crystals: chemistry and physics**. CRC Press, 2017.

17. HASSHEIDER, T.; BENNING, S. A.; KITZEROW, H. S.; ACHARD, M. F.; & BOCK, H. Color-tuned electroluminescence from columnar liquid crystalline alkyl arenecarboxylates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2060-2063, 2001.

18. BOCK, H.; RAJAOARIVELO, M.; CLAVAGUERA, S.; & GRELET, É. An Efficient Route to Stable Room-Temperature Liquid-Crystalline Triphenylenes. **European journal of organic chemistry**, v. 2006, n. 13, p. 2889-2893, 2006.

19. BENNING, S.; KITZEROW, H. S.; BOCK, H. S.; & ACHARD, M. F. Fluorescent columnar liquid crystalline 3, 4, 9, 10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylenes. **Liquid Crystals**, v. 27, n. 7, p. 901-906, 2000.

20. KEUKER-BAUMANN, S.; BOCK, H.; SALA, F. D.; BENNING, S. A.; HAßHEIDER, T.; FRAUENHEIM, T.; & KITZEROW, H. S. Absorption and luminescence spectra of electroluminescent liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units. **Liquid Crystals**, v. 28, n. 7, p. 1105-1113, 2001.

21. BALAKRISHNAN, K..; DATAR, A.; NADDO, T.; HUANG, J.; OITKER, R.; YEN, M.; & ZANG, L. Effect of side-chain substituents on self-assembly of perylene diimide molecules: morphology control. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 22, p. 7390-7398, 2006.

22. KASTLER, M.; PISULA, W.; WASSERFALLEN, D.; PAKULA, T.; & MÜLLEN, K. Influence of Alkyl Substituents on the Solution-and Surface-Organization of Hexa-p eri-hexabenzocoronenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 12, p. 4286-4296, 2005.

23. SIENKOWSKA, M. J.; FARRAR, J. M.; ZHANG, F.; KUSUMA, S.; HEINEY, P. A.; & KASZYNSKI, P. Liquid crystalline behavior of tetraaryl derivatives of benzo [c] cinnoline, tetraazapyrene, phenanthrene, and pyrene: the effect of heteroatom and substitution pattern on phase stability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 14, p. 1399-1411, 2007.

24. STACKHOUSE, P. J.; & HIRD, M. Influence of branched chains on the mesomorphic properties of symmetrical and unsymmetrical triphenylene discotic liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 5, p. 597-607, 2008.

25. ZHAO, R.; TAN, C.; XIE, Y.; GAO, C.; LIU, H.; & JIANG, Y. One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. **Tetrahedron letters**, v. 52, n. 29, p. 3805-3809, 2011.

26. HANNA, J. Towards a new horizon of optoelectronic devices with liquid crystals. **Optoelectronics Review**, v. 13, n. 4, p. 259, 2005.

27. RAU, H. Spectroscopic properties of organic azo compounds. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 12, n. 3, p. 224-235, 1973.

28. BANDARA, H. D.; & BURDETTE, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1809-1825, 2012.

29. LAI, C. Y.; RAJ, G.; LIEPUONIUTE, I.; CHIESA, M.; & NAUMOV, P. Direct Observation of Photoinduced trans–cis Isomerization on Azobenzene Single Crystal. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 6, p. 3306-3312, 2017.

30. YIN, T. T.; ZHAO, Z. X.; & ZHANG, H. X. A theoretical study on the thermal cis–trans isomerization of azoheteroarene photoswitches. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 1659-1669, 2017.

31. BANDARA, H. D.; FRISS, T. R.; ENRIQUEZ, M. M.; ISLEY, W.; INCARVITO, C.; FRANK, H. A.; & BURDETTE, S. C. Proof for the concerted inversion mechanism in the trans → cis isomerization of azobenzene using hydrogen bonding to induce isomer locking. **The Journal of organic chemistry**, v. 75, n. 14, p. 4817-4827, 2010.

32. SOBERATS, B.; UCHIDA, E.; YOSHIO, M.; KAGIMOTO, J.; OHNO, H.; & KATO, T. Macroscopic photocontrol of ion-transporting pathways of a nanostructured imidazolium-based photoresponsive liquid crystal. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 27, p. 9552-9555, 2014.

33. DAWN, S.; DEWAL, M. B.; SOBRANSINGH, D.; PADERES, M. C.; WIBOWO, A. C.; SMITH, M. D.; & SHIMIZU, L. S. Self-assembled phenylethynylene bis-urea macrocycles facilitate the selective photodimerization of coumarin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 18, p. 7025-7032, 2011.

34. XIE, J.; ZHU, G.; TANG, Y.; & WANG, Y. Synthesis and characterisation of reactive liquid crystals containing an azo group. **Liquid Crystals**, v. 41, n. 1, p. 36-43, 2014.

35. MERINO, E; & RIBAGORDA, M. Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group. **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 8, p. 1071, 2012.

36. LIU, Y.; EUBANK, J. F.; CAIRNS, A. J.; ECKERT, J.; KRAVTSOV, V. C.; LUEBKE, R.; & EDDAOUDI, M. Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 18, p. 3278-3283, 2007.

37. XING, F.; JIA, J.; LIU, L.; ZHONG, L.; SHAO, M.; BAI, Y. L.; & LI, M. Synthesis, structure and adsorption of coordination polymers constructed from 3, 3′, 5, 5′-azobenzenetetracarboxylic acid and Zn ions. **CrystEngComm**, v. 15, n. 24, p. 4970-4980, 2013.

38. LAN, A.; PADMANABHAN, M.; LI, K.; WU, H.; EMGE, T. J.; HONG, M., & LI, J. Two-dimensional coordination polymers of Zn (II) and Cd (II) derived from 3, 3′, 5, 5′-azobenzenetetracarboxylic acid exhibiting solvent facilitated structure reversibility. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, n. 1, p. 68-75, 2011.

39. FAN, L.; FAN, W.; LI, B.; LIU, X.; ZHAO, X.; & ZHANG, X. Structural diversities and related properties of four coordination polymers synthesized from original ligand of 3, 3′, 5, 5′-azobenzenetetracarboxylic acid. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 5, p. 2380-2389, 2015.

40. DABROWA, K; & JURCZAK, J. Tetra-(meta-butylcarbamoyl) azobenzene: A Rationally Designed Photoswitch with Binding Affinity for Oxoanions in a Long-Lived Z-State. **Organic letters**, v. 19, n. 6, p. 1378-1381, 2017.

41. QIN, C.; FENG, Y.; AN, H.; HAN, J.; CAO, C.; & FENG, W. Tetracarboxylated Azobenzene/Polymer Supramolecular Assemblies as High-Performance Multiresponsive Actuators. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 4, p. 4066-4073, 2017.

42. GUPTA, M.; GUPTA, S. P.; & PAL, S. K. TNF Induced Switching of Columnar Rectangular to Hexagonal Assemblies in a New Class of Triphenylene-Based Room Temperature Discotic Liquid Crystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 36, p. 8593-8602, 2017.

43. GUPTA, M.; GUPTA, S. P.; MOHAPATRA, S. S.; DHARA, S.; & PAL, S. K. Room-Temperature Oligomeric Discotic Nematic Liquid Crystals over a Wide Temperature Range: Structure–Property Relationships. **Chemistry–A European Journal**, v. 23, n. 44, p. 10626-10631, 2017.

44. CALVALCANTE, P. M. M.; DA SILVA, R. L.; DE FREITAS, J. J. R.; DE FREITAS, J. C. R.; & DE FREITAS FILHO, J. R. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, v. 26, n. 4.

45. ULATOWSKI, F.; DĄBROWA, K.; & JURCZAK, J. Supramolecular detection of geometrical differences of azobenzene carboxylates. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 16, p. 1820-1824, 2016.