



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS E FOTOFÍSICAS DE  
BENZALAZINAS SIMÉTRICAS

Bruno Galdino Lopes

*SAPIENTIA AEDIFICAT*

João Pessoa - PB  
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS E FOTOFÍSICAS DE BENZALAZINAS SIMÉTRICAS

**Bruno Galdino Lopes\***

Dissertação apresentada como  
requisito para obtenção do título de  
Mestre em Química pela Universidade  
Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano

\*Bolsista CNPq

*SAPIENTIA AEDIFICAT*

João Pessoa - PB  
2024

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

L849s Lopes, Bruno Galdino.

Síntese, caracterização e investigação das propriedades mesomórficas e fotofísicas de benzalazinas simétricas / Bruno Galdino Lopes. - João Pessoa, 2024.  
113 f. : il.

Orientação: Rodrigo Cristiano.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Benzalazinas. 2. AIE. 3. PIE. 4. Mesomorfismo. 5. Cristais líquidos. 6. Azinas. 7. Fluorescência. 8. Sensor ácido. I. Cristiano, Rodrigo. II. Título.

UFPB/BC

CDU 576.3(043)

# Síntese, caracterização e investigação das propriedades mesomórficas e fotofísicas de benzalazinas simétricas.

Trabalho de Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno BRUNO GALDINO LOPES e aprovado pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 26 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente



**RODRIGO CRISTIANO**

Data: 26/07/2024 19:07:07-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

**Prof. Dr. Rodrigo Cristiano**  
**DQ/UFPB**  
**Orientador/Presidente**

Documento assinado digitalmente



**FABRICIO GAVA MENEZES**

Data: 26/07/2024 17:57:34-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

**Prof. Dr. Fabricio Gava de Menezes**  
**IQ/UFRN-Natal\_RN**  
**Examinadora**

Documento assinado digitalmente



**ANTONIA LUCIA DE SOUZA**

Data: 26/07/2024 18:53:38-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

**Profa. Dra. Antonia Lúcia de Souza**  
**DQ/UFPB**  
**Examinadora**

*Dedico esse trabalho à minha família.*

*“Você encontrando a sua praia, a busca da excelência é sua própria felicidade.”*

(Clóvis de Barros Filho)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao meu orientador Rodrigo Cristiano pela parceria, paciência e ensinamentos ao longo desse período.

Aos professores Cláudio e Dayse por tudo que me ensinaram e por toda ajuda.

Aos meus colegas de laboratório (Lidiane, Ashley, Rafael, Mary, Emelly, Tayna, Rhuan, Felipe, Rodrigo e Gabriel) que compartilharam comigo um ambiente fértil de aprendizagem e crescimento intelectual.

Um agradecimento especial ao meu grupo de pesquisa “Fluoróforos” (Rodrigo Cristiano, Lidiane, Rafael e Ashley), vocês me mostraram que com poucos miligramas, um balão e muita Química, um universo brilhante pode ser criado.

Agradeço ao Professor Eduard Westphal e sua equipe por todo apoio e colaboração durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos meus amigos (Rhayane, Kamila, Rodrigues, Davi e Oliveira), que estão sempre ao meu lado me incentivando e comemorando nossas vitórias e conquistas.

Agradeço à família que a Química me presenteou ao longo desses anos (Leonardo, Ândello, Fernanda e Heitor), obrigado por me deixarem subir em seus ombros de gigantes e poder enxergar horizontes promissores.

Agradeço imensamente à minha família (Ana, Esther, Beta, Geneerliane, Antonella, Maria Galdino, Dada, Dunga), por serem minha base, meus alicerces, por serem minha maior motivação e por darem significado a minha vida.

## RESUMO

**Título:** Síntese, Caracterização e Investigação das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Benzalazinas Simétricas.

As azinas ou 2,3-diazabutadienos englobam vários grupos e classes de moléculas capazes de apresentar luminescência e propriedades mesomórficas. Essa classe de compostos é interessante devido à sua boa estabilidade química, presença de dipolos laterais e/ou longitudinais e capacidade de manter a rigidez. Como resultado, as azinas são utilizadas no planejamento de moléculas anisotrópicas com propriedades líquidas cristalinas e têm sido aplicadas no desenvolvimento de dispositivos ópticos, LCDs e até biossensores. Em paralelo a descoberta da Emissão Induzida por Agregação (AIE) fez essa classe de moléculas ganhar notoriedade e aplicações no desenvolvimento de materiais moleculares inteligentes com propriedades fotofísicas. Neste contexto, a presente dissertação discorre a síntese, caracterização e estudo das propriedades mesomórficas e fotofísicas de 3 séries de benzalazinas derivadas de vanilina e 2,4-dihidroxibenzaldeído. Para obtenção dos compostos alvos, sintetizamos os derivados alquilados pelo método de síntese de Williamson com variação de Finkelstein. Na sequência, com os derivados promovemos reações de formação de diiminas para obter as benzalazinas simétricas. Caracterizamos os compostos alvo por técnicas espectroscópicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e HRMS. Exploramos em uma série o efeito do grupo metoxila lateral nas propriedades esmetogênicas, e investigamos a influência da presença de diversas cadeias alquílicas em outra série na geração de fases esméticas ou colunares. Descobrimos que esses grupos laterais estiguem a fase esméticas, e que as diversas cadeias alquílicas não permitiram a existência de mesofase. A possibilidade de restrição da rotação intramolecular em meio ácido pela protonação do nitrogênio no grupo azina e seu efeito nas propriedades fluorescentes foram investigadas. Nossos resultados mostram uma interessante fluorescência induzida por protonação pelas benzalazinas após contato com meio ácido em soluções e em filmes finos, o que é um resultado inédito para compostos sem grupos *orto*-OH, visto que não é comum a existência de fluorescência para esses compostos sem esse grupo, mesmo no estado agregado.

**Palavras chaves:** Benzalazinas, AIE, PIE, Mesomorfismo, Cristais Líquidos, azinas, fluorescência, sensor ácido.



## ABSTRACT

**Title:** Synthesis, Characterization and Investigation of Mesomorphic and Photophysical Properties of Symmetrical Benzalazines.

Azines or 2,3-diazabutadienes encompass several groups and classes of molecules capable of presenting mesomorphic properties. These classes of compounds are interesting due to their ease of synthesis, good chemical stability, presence of lateral and/or longitudinal diameters, and ability to maintain rigidity. As a result, azines are used in designing anisotropic molecules with liquid crystalline properties and have been applied to the development of optical devices, LCDs, and even biosensors. In parallel, the discovery of Aggregation Induced Emission (AIE) made this class of molecules gain notoriety and applications in developing smart molecular materials with photophysical properties. In this context, this dissertation discusses the synthesis, characterization, and study of the mesomorphic and photophysical properties of three series of benzalazines derived from vanillin and 2,4-dihydroxybenzaldehyde. The synthetic route for the target compounds involved the O-alkylation of hydroxyl-substituted benzaldehydes, followed by the reaction with hydrazine to obtain the symmetric benzalazines. We characterized the target compounds by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and HRMS spectroscopic techniques. We explored the effect of the methoxyl side group on the smectic properties in one series of compounds. We investigated the influence of several alkyl chains on the generation of smectic or columnar phases in the other series. The possibility of restriction of the intramolecular rotation in an acidic medium by the protonation of the azine group and its effect on the fluorescent properties were investigated. Our results show an interesting protonation-induced fluorescence by benzalazines after contact with acidic media in solutions and thin films. This is a relevant result for compounds without ortho-OH groups, since fluorescence is not common for azines without this group, even in the aggregated state.

**Keywords:** Benzalazines, AIE, PIE, Mesomorphism, Liquid Crystals, azines, fluorescence, acid sensor.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura geral de azinas orgânicas simétricas e assimétricas com destaque do grupo funcional espaçador. ....20
- Figura 2.** Estrutura química de azinas líquidas cristalinas conhecidas com suas respectivas fases líquida cristalinas e as temperaturas de transições de fase. ....21
- Figura 3.** Estrutura química de azinas AIE-ógenos conhecidas com seus respectivos comprimento de onda máximo da absorção de mais baixa energia e o comprimento de onda máximo de emissão.....22
- Figura 4.** Estruturas químicas de exemplos representativos de formas anisotrópicas líquido cristalinas **(a)** calamítico e **(b)** discótico, e suas respectivas temperaturas de transições e fases observadas<sup>24,25</sup>. ....26
- Figura 5.** Organização molecular (formato de bastões) em diferentes fases com as transições influenciadas pela temperatura. ....26
- Figura 6.** Diagrama de Perrin-Jablonski. ....28
- Figura 7.** Estrutura química do 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilsilol primeiro AIE-ógeno estudado por Tang e colaboradores 2001 (As setas vermelhas indicam a possibilidade de rotação das fenilas). ....31
- Figura 8.** Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência para 2,2'-((1E,1'E)-hidrazina-1,2-diilidenobis(metanoililideno))difenol. ....32
- Figura 9.** Processo e mecanismo de ESIPT para azinas com orto-OH. ....33
- Figura 10.** CCD mostrando o fim da primeira tentativa de síntese da monoalquilação do 2,4-dihidroxibenzaldeído. A macha vermelha refere-se ao aldeído de partida, a mancha verde ao produto monoalquilado, a amarela é referente ao produto dialquilado e a mancha roxa na base indica o produto de oxidação dos fenolatos. (i=início, f=final da reação). ....40
- Figura 11.** **(a)** CCD mostrando o final da reação de obtenção do composto **1**. **(b)** CCD mostrando as manchas da mistura de produtos (esquerda) e ao monaoquilado puro (direita). ....41
- Figura 12.** Mecanismo da reação de Williamson para formação do composto **1**. ....45
- Figura 13.** Mecanismo da reação de Williamson com a variação de Finkelstein para o composto **2a**. ....45
- Figura 14.** Mecanismo da reação de formação da benzalazina **5a**. ....51
- Figura 15.** Termograma com a imagem inserida da textura típica de fase SmC observada no microscópio de luz polarizada a 160 °C para o composto **4**. ....53

- Figura 16.** Difratoograma do composto **4** na fase sólida a 30 °C e na mesofase em duas temperaturas 125 e 160 °C e molécula **4** em sua conformação totalmente estendida e representação da mesofase.....54
- Figura 17.** Gráfico das temperaturas de transições de fases dos compostos sintetizados. ....55
- Figura 18.** Espectros de absorção e fotoluminescência para os compostos **4**, **5c** e **6c** em solução de THF. ....56
- Figura 19.** Espectros de absorbância e fluorescência do composto **4** em solução com diferentes frações de THF/H<sub>2</sub>O.....58
- Figura 20.** Dispersão dinâmica de luz da solução de composto **4** em 60% THF/H<sub>2</sub>O. ....58
- Figura 21.** Espectro normalizado de absorção (linha preta) e fotoluminescência (linha vermelha) para o composto **4** na fase sólida.....59
- Figura 22.** Espectros de emissão em diferentes temperaturas para o composto **4** (**a**), expansão de intensidades entre 110 e 190 °C (**b**) e gráfico de intensidade de emissão versus temperatura (**c**). ....60
- Figura 23.** Espectros de absorção UV-vis (linhas pretas) e emissão (linhas vermelhas) de (**a**) **5c**, (**b**) **6c** e (**c**) **4**, em solução de THF (10<sup>-5</sup> M) (tracejado) e após mistura com HCl 10% (traço sólido). As inserções são fotos das respectivas soluções sob luz natural (esqu .....62
- Figura 24.** Espectros de absorção e emissão para o composto **5c** feitos ao longo do tempo depois do contato com HCl. As imagens inseridas mostram a agregação do composto com o passar do tempo. ....63
- Figura 25.** Espectro de absorção e emissão após o contato com os vapores de HCl, (**a**) para o composto **5c** e (**b**) para o composto **6c**. ....64
- Figura 26.** Espectro de emissão de ciclos termorreversíveis do composto **6c** após contato com vapor de HCl.....64
- Figura 27.** Espectros RMN de <sup>1</sup>H do composto **5c** antes (linha preta) e após (linha vermelho) o contato com HCl. ....65
- Figura 28.** Espectros de IV do composto **5c** antes (linha preta) e após (linha vermelho) o contato com HCl. ....66
- Figura 29.** Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência desse novo cromóforo. ....67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Condições reacionais para obtenção dos compostos <b>1</b> , <b>2a-d</b> e <b>3a-d</b> e seus respectivos rendimentos.....	39
<b>Tabela 2.</b> Rendimentos e tempos reacionais para o composto <b>4</b> e compostos das séries <b>5</b> e <b>6</b> .....	46
<b>Tabela 3.</b> Temperaturas de transição de fase (°C) e valores de entalpias associadas para o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento dos compostos <b>4-6</b> .....	52
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros fotofísicos estudados para os compostos <b>4</b> , <b>5c</b> e <b>6c</b> em solução de THF. ....	57
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros fotofísicos estudados para os compostos <b>4</b> , <b>5c</b> e <b>6c</b> em contato com HCl.....	61

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 2.</b> Esquema geral com a rota de síntese para os compostos alvo <b>4-6</b> . ....	38
<b>Esquema 3.</b> Rota sintética do composto <b>1</b> . .....	40
<b>Esquema 4.</b> Rotas sintéticas das séries <b>2</b> e <b>3</b> . .....	43
<b>Esquema 5.</b> Rotas sintéticas dos compostos <b>4</b> , <b>5a-d</b> e <b>6a-d</b> . .....	46

## LISTA DE ESPECTROS

<b>Espectro 1.</b> RMN de $^1\text{H}$ da benzalazina <b>1</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz). .....	42
<b>Espectro 2.</b> IV da benzalazina <b>2c</b> em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados. ....	44
<b>Espectro 3.</b> IV da benzalazina <b>3d</b> em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados. ....	44
<b>Espectro 4.</b> IV da benzalazina <b>4</b> em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados. ....	47
<b>Espectro 5.</b> RMN de $^1\text{H}$ da benzalazina <b>4</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz). ....	48
<b>Espectro 6.</b> IV da benzalazina <b>5d</b> em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados. ....	49
<b>Espectro 7.</b> RMN de $^1\text{H}$ da benzalazina <b>5d</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz). ....	49
<b>Espectro 8.</b> IV da benzalazina <b>6c</b> em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados. ....	50
<b>Espectro 9.</b> RMN de $^1\text{H}$ da benzalazina <b>6c</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	51
<b>Espectro 10.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ da benzalazina <b>1</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz). ....	92
<b>Espectro 11.</b> RMN de $^1\text{H}$ da mistura formada pelo 4-(octiloxi)-2-hidroxibenzaldeído com o 2,4-bis(octiloxi)benzalaldeído, produtos da primeira tentativa de alquilação, em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	92
<b>Espectro 12.</b> RMN de $^1\text{H}$ da mistura formada pelo 4-(butiloxi)-2-hidroxibenzaldeído com o 2,4-dibutoxibenzaldeído, produtos da segunda tentativa de alquilação, em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	93
<b>Espectro 13.</b> IV do composto <b>2a</b> , em KBr. ....	93
<b>Espectro 14.</b> IV do composto <b>2b</b> , em KBr. ....	94
<b>Espectro 15.</b> IV do composto <b>2d</b> , em KBr. ....	94
<b>Espectro 16.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>3a</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz). ....	95
<b>Espectro 17.</b> IV do composto <b>3c</b> , em KBr. ....	95
<b>Espectro 18.</b> IV do composto <b>3d</b> , em KBr. ....	96
<b>Espectro 19.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>4</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	96
<b>Espectro 20.</b> HRMS do composto <b>4</b> . ....	97
<b>Espectro 21.</b> IV do composto <b>5a</b> , em KBr. ....	97

<b>Espectro 22.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>5a</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	98
<b>Espectro 23.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>5a</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	98
<b>Espectro 24.</b> HRMS do composto <b>5a</b> .....	99
<b>Espectro 25.</b> IV do composto <b>5b</b> , em KBr.....	99
<b>Espectro 26.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>5b</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	100
<b>Espectro 27.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>5b</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	100
<b>Espectro 28.</b> HRMS do composto <b>5b</b> .....	101
<b>Espectro 29.</b> IV do composto <b>5c</b> , em KBr.....	101
<b>Espectro 30.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>5c</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	102
<b>Espectro 31.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>5c</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	102
<b>Espectro 32.</b> HRMS do composto <b>5c</b> .....	103
<b>Espectro 33.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>5d</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	103
<b>Espectro 34.</b> HRMS do composto <b>5d</b> .....	104
<b>Espectro 35.</b> IV do composto <b>6a</b> , em KBr.....	104
<b>Espectro 36.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>6a</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	105
<b>Espectro 37.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>6a</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	105
<b>Espectro 38.</b> HRMS do composto <b>6a</b> .....	106
<b>Espectro 39.</b> IV do composto <b>6b</b> , em KBr.....	106
<b>Espectro 40.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>6b</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	107
<b>Espectro 41.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>6b</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	107
<b>Espectro 42.</b> HRMS do composto <b>6b</b> .....	108
<b>Espectro 43.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>6c</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	108
<b>Espectro 44.</b> HRMS do composto <b>6c</b> .....	109
<b>Espectro 45.</b> IV do composto <b>6d</b> , em KBr.....	109
<b>Espectro 46.</b> RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>6d</b> em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz).....	110
<b>Espectro 47.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>6d</b> em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz).....	110
<b>Espectro 48.</b> HRMS do composto <b>6d</b> .....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>°C</b>	Grau Celsius
<b>ACQ</b>	Extinção Causada por Agregação (do inglês, Aggregation-caused Quenching)
<b>AIE</b>	Emissão Induzida por Agregação (do inglês, Aggregation-induced Emission)
<b>CCD</b>	Cromatografia em Camada Delgada
<b>CI</b>	Conversão Interna
<b>CIS</b>	Cruzamento Intersistema
<b>CLs</b>	Cristais Líquidos
<b>Cr</b>	Cristal
<b><i>d</i></b>	Dubleto
<b><i>dd</i></b>	Duplo dubleto
<b>DLS</b>	Espalhamento Dinâmico de Luz ( do inglês, Dynamic Light Scattering)
<b>DRX</b>	Difração de Raio-X
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, Differential Scanning Calorimetry)
<b><i>dt</i></b>	Duplo tripleto
<b>E</b>	Forma Enol no Estado Fundamental
<b>E*</b>	Forma Enol no Estado Excitado
<b>ESIPT</b>	Transferência Intramolecular de Prótons no Estado Excitado (do inglês, excited-state intramolecular proton transfer.)
<b>HRMS</b>	Espectrometria de Massa de Alta Resolução (do inglês, High Resolution Mass Spectrometry.)
<b>Iso</b>	Líquido Isotrópico
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>J</b>	Constante de Acoplamento
<b>K</b>	Forma Ceto no Estado Fundamental
<b>K*</b>	Forma Ceto no Estado Excitado



<b>LCDs</b>	Displays de Cristal
<b><i>m</i></b>	Multipleteo
<b>MOLP</b>	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
<b>N</b>	Nemática
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>OLED</b>	diodo emissores de luz orgânicos (do inglês, Organic Light-Emitting Diode)
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PIE</b>	Emissão Induzida por Agregação (do inglês, Protonation-Induced Emission)
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>R<sub>f</sub></b>	Fator de Retenção (do inglês, Retention Factor)
<b>RIM</b>	Restrição de Movimento Intramolecular
<b>RIR</b>	Restrição de Rotações Intramoleculares
<b>RIV</b>	Restrição de Vibrações Intramoleculares
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>s</b>	Singleto
<b>SmA</b>	Esmética A
<b>SmC</b>	Esmética C
<b>SN<sub>2</sub></b>	Substituição Nucleofílica Bimolecular
<b><i>t</i></b>	Tripleteo
<b>TICT</b>	Transferência de Carga Intramolecular Torcida
<b>TLC</b>	Cromatografia em Camada Delgada (do inglês, Thin Layer Chromatography)
<b>UV</b>	Ultra Violeta
<b>vis</b>	Visível
<b>δ</b>	Deslocamento Químico
<b>δ</b>	Deslocamento Químico

$\delta+$	Região com carga positiva
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência
$\pi$	Pi
$\Phi f$	Rendimento Quântico

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	24
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	25
2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	25
2.1.1 <i>Definição e classificações</i> .....	25
2.1.2 <i>Métodos de caracterização</i> .....	26
2.2 LUMINESCÊNCIA.....	27
2.2.1 <i>Fluoróforos</i> .....	29
2.2.1 <i>Emissão Induzida por Agregação</i> .....	30
2.3 AZINAS.....	33
2.3.1 <i>Aspectos gerais</i> .....	33
<b>CAPÍTULO 3: OBJETIVOS</b> .....	35
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	36
3.1 OBJETIVO GERAL.....	36
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
4.2 SÍNTESES DO COMPOSTO 1 E DAS SÉRIES 2 E 3.....	39
4.3 SÍNTESE DO COMPOSTO 4 E DAS SÉRIES 5 E 6.....	45
4.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO E LÍQUIDO CRISTALINO.....	52
4.5 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	55
4.5.1 <i>Estudo em Solução</i> .....	56
4.5.2 <i>Estudo de AIE do composto 4</i> .....	57
4.5.1 <i>Emissão Induzida por Protonação em solução e em fase sólida por benzalazinas sem grupo orto-OH</i> .....	60

4.5.2 <i>Termoreversibilidade e possível explicação para o fenômeno de Emissão Induzida por Protonação nos compostos</i> .....	64
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES</b> .....	68
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	69
<b>CAPÍTULO 6: SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	70
<b>6 SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	71
6.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS .....	71
6.1.1 <i>Caracterização Estrutural</i> .....	71
6.1.2 <i>Análises Térmicas</i> .....	71
6.1.3 <i>Medidas de Difração de Raio-X</i> .....	71
6.1.4 <i>Medidas de UV e Fluorescência</i> .....	72
6.2 MATERIAIS E REAGENTES .....	73
6.3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES .....	73
6.3.1 <i>Procedimento para síntese do composto 1 e seus respectivos dados espectroscópios</i> .....	73
6.3.2 <i>Procedimento geral para sínteses dos compostos da Série 2a-d e seus respectivos dados espectroscópios</i> .....	74
6.3.3 <i>Procedimento geral para sínteses dos compostos da Série 3a-d e seus respectivos dados espectroscópios</i> .....	76
6.3.3 <i>Procedimento geral para síntese do composto 4 e das Séries 5-6 e seus respectivos dados espectroscópios</i> .....	77
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	84
<b>ESPECTROS</b> .....	91
<b>ANEXOS</b> .....	112

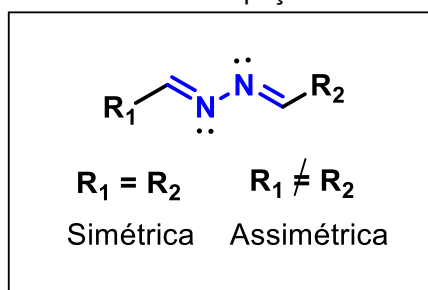
# **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

Os Cristais Líquidos (CLs) são materiais que possuem propriedades intermediárias entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, por isso estão entre as classes mais interessantes de materiais fotoativos moles (*soft materials*). A sua capacidade de responder a estímulos externos como temperatura, pressão e campo elétrico propicia uma extensa gama de aplicações tecnológicas, desde dispositivos ópticos, *displays* de Cristal Líquido (LCDs) até biossensores<sup>1</sup>.

Diversas classes de compostos orgânicos são usadas nos planejamentos de novos Cristais Líquidos. As azinas (diiminas), são uma dessas classes que tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido à sua utilidade em diversas reações e aplicações<sup>2</sup>. As azinas são análogas 2,3-diaza do 1,3-butadieno e são sintetizadas a partir da condensação de carbonilas de aldeídos ou cetonas com hidrazinas, sob condições experimentais moderadas<sup>3</sup>. São designadas como simétricas ou assimétricas com base nos dois compostos carbonílicos que estão envolvidos na síntese (**Figura 1**).

**Figura 1.** Estrutura geral de azinas orgânicas simétricas e assimétricas com destaque do grupo funcional espaçador.

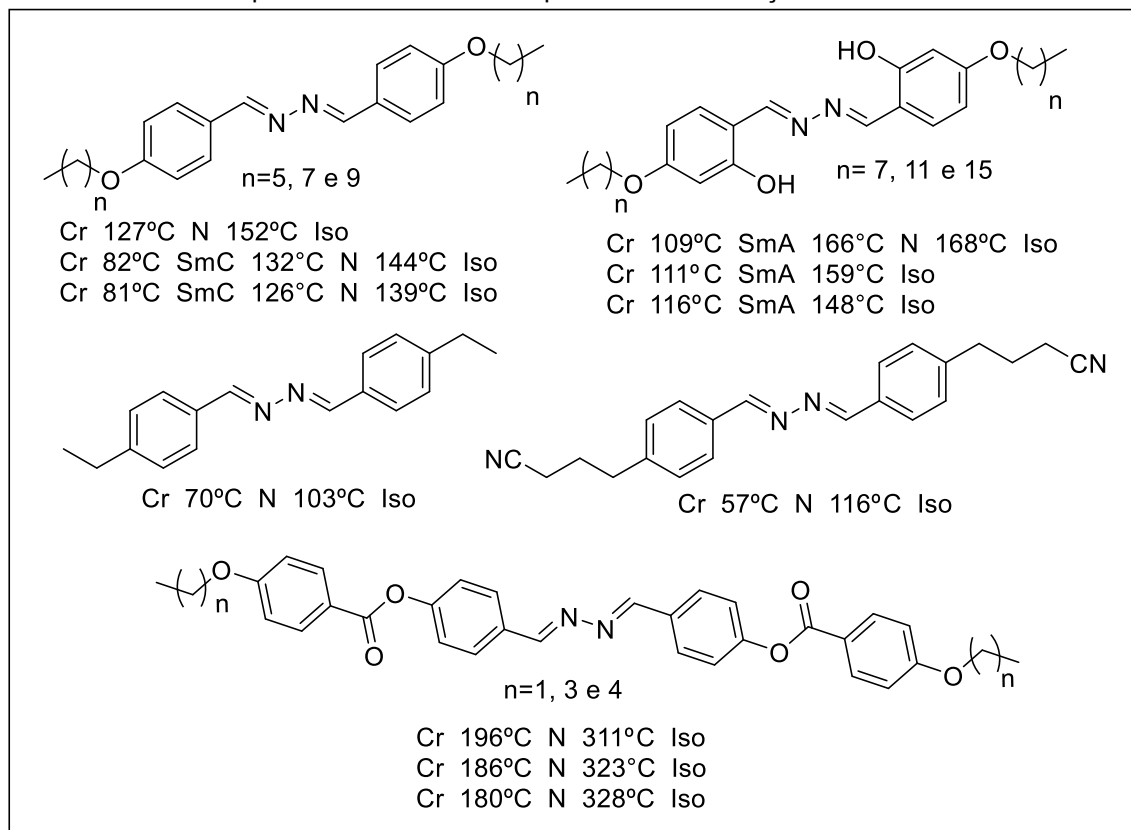


Esse espaçador tem sido utilizado no planejamento de moléculas anisotrópicas com potenciais propriedades líquidas cristalinas, pois possuem boa estabilidade química, e são capazes de manter a rigidez da estrutura molecular<sup>4-7</sup>.

As estruturas moleculares de Azinas que apresentam mesofase, baseiam-se na forma anisotrópica de bastões ou discos com núcleo plano e rígido conectados a anéis aromáticos por meio de diversos grupos espaçadores e terminando com longas cadeias alquílicas. Shaw e Brown em 1959<sup>8</sup>, sintetizaram uma série homóloga de azinas de *p*-alcoxibenzaldeídos que apresentaram algum tipo de mesofase. Na **Figura 2** são apresentadas estruturas químicas de algumas benzalazinas simétricas que

possuem fase líquida cristalina com suas respectivas faixas de temperatura de transição de fase relatadas pela literatura.<sup>6,8-10</sup>

**Figura 2.** Estrutura química de azinas líquidas cristalinas conhecidas com suas respectivas fases líquida cristalinas e as temperaturas de transições de fase.



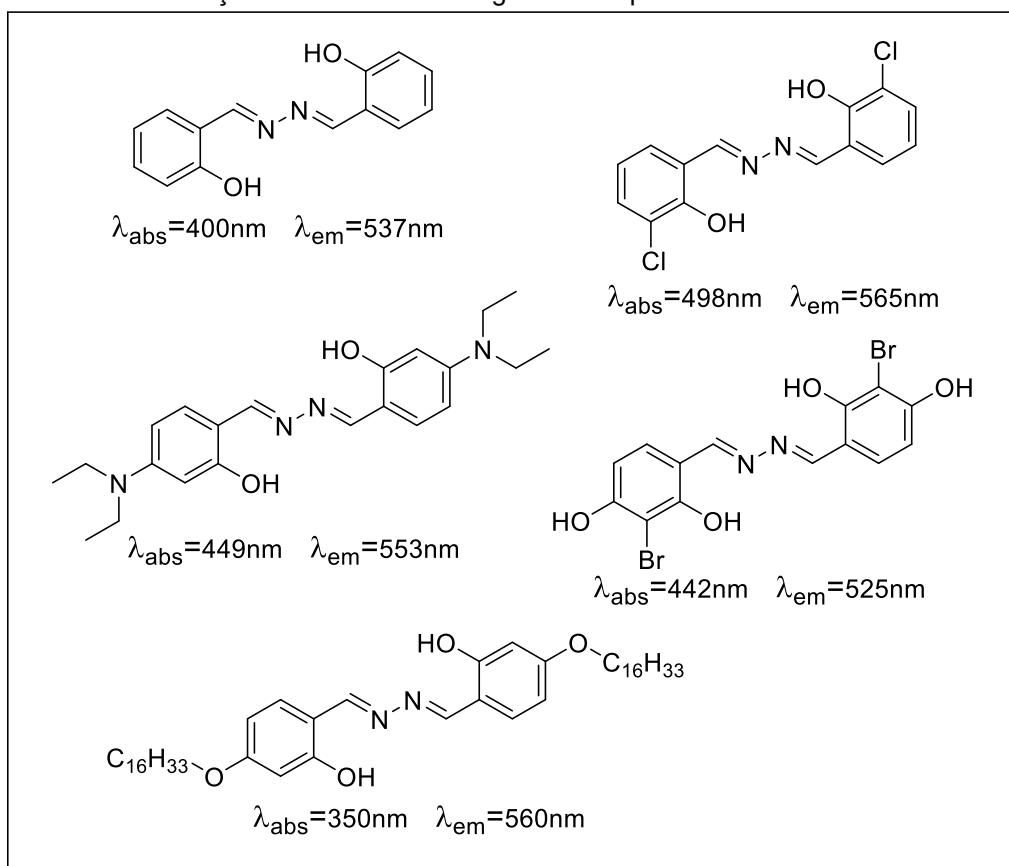
Outrossim, devido a versatilidade desse espaçador, as azinas também são exploradas em projetos de *design* de materiais luminescentes mesogênicos. As azinas luminescentes oferecem uma oportunidade interessante, pois podem se adaptar às demandas de vários dispositivos tecnológicos baseados em óptica, elétrica e propriedades magnéticas<sup>11</sup>.

Concomitantemente, na última década, tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de materiais moleculares inteligentes com propriedades de emissão<sup>12-14</sup>. A descoberta da Emissão Induzida por Agregação (AIE) em azinas tornou seus compostos um campo de pesquisa em rápido crescimento como versáteis AIE-ógenos, empregados como sondas fluorescentes em biologia química, sondas de detecção de pH, quimiossensores etc. Suas características AIE na literatura estão enfaticamente associadas à presença de grupos *orto*-OH em uma combinação de

ligação de H, restrição da rotação da ligação N – N e Transferência Intramolecular de Prótons no Estado Excitado (ESIPT).

Na **Figura 3** são apresentadas algumas estruturas químicas de azinas AIE-ógenos com seus respectivos máximos de absorção e emissão no estado sólido, relatadas em alguns trabalhos relevantes nos últimos anos<sup>15–20</sup>.

**Figura 3.** Estrutura química de azinas AIE-ógenos conhecidas com seus respectivos comprimento de onda máximo da absorção de mais baixa energia e o comprimento de onda máximo de emissão.



Neste contexto, buscamos sintetizar e caracterizar uma benzalazina com *orto*-OH já relatada na literatura<sup>21–23</sup>, e estudar suas propriedades mesomórficas e fotofísicas. Também relatamos a síntese e caracterização de duas novas séries de benzalazinas mesogênicas, e exploramos o efeito do grupo metoxila lateral nas propriedades líquidas cristalinas, e se a presença de duas cadeias alcóxilicas leva a fases esmélicas ou colunares, ou a uma ruptura total do mesomorfismo.

Por fim, investigamos a possibilidade de restrição da rotação intramolecular em meio ácido pela protonação do nitrogênio no grupo azina e seu efeito nas propriedades fluorescentes. Nossos resultados mostram uma interessante fluorescência induzida



por protonação pelas benzalazinas após contato com meios ácidos em soluções e em filmes finos, o que é um resultado inédito para compostos sem grupos *orto*-OH.

# **CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

#### 2.1.1 Definição e classificações

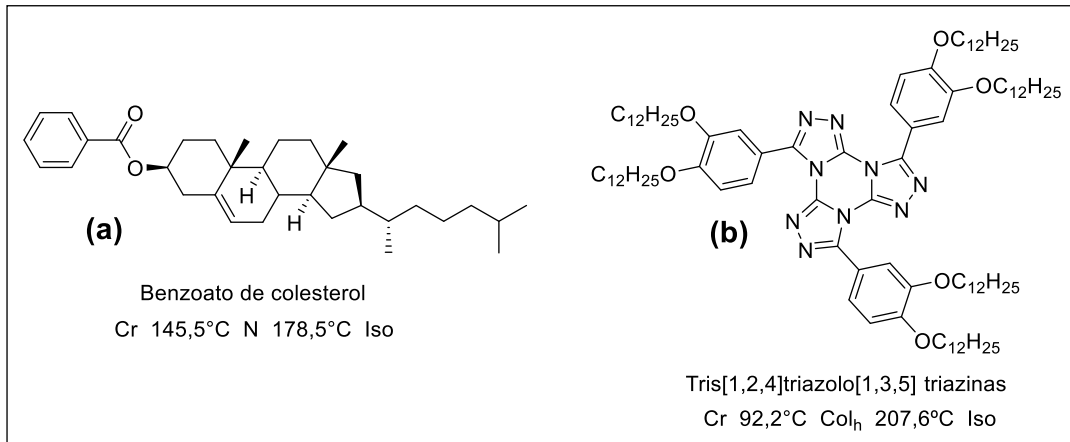
Os Cristais Líquidos (CLs) são fluidos anisotrópicos com certo grau de organização, que estão situados termodinamicamente entre o estado sólido cristalino e líquido isotrópico. Sua descoberta é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer que no ano de 1888 relatou um comportamento intrigante de dois compostos, o benzoato de colesterol e o acetato de colesterila, eles aparentemente apresentavam dois “ponto de fusão”, pois saíam de um líquido turvo a 145,5 °C e se tornavam um líquido translúcido a 178,5 °C, o mesmo era observado no resfriamento<sup>24</sup>.

Embora Reinitzer tenha observado a propriedade óptica da fase líquida cristalina, que possui diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação da luz (fenômeno de birrefringência), quem cunhou o termo “*Cristal Líquido*” foi o especialista em microscopia óptica de luz polarizada Otto Lehmann, sucessor de Heinrich Hertz em Karlsruhe.

Os materiais líquidos cristalinos são geralmente divididos em dois grandes grupos, os termotrópicos e os liotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos, são aqueles que se formam em função da concentração na presença de um solvente isotrópico. Já os termotrópicos, são aqueles que apresentam mesofase mediante a variação da temperatura.

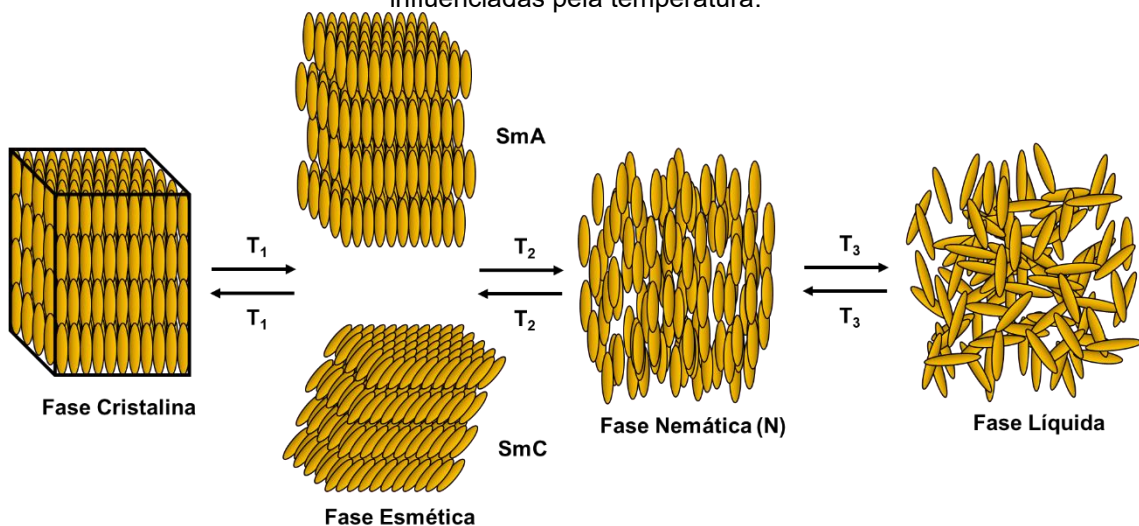
As formas moleculares básicas de materiais que apresentam mesofases termotrópicas são semelhantes a bastonetes (calamíticas), como é o caso do benzoato de colesterol, ou a discos (discóticas) como o derivado de tris[1,2,4]triazolo[1,3,5] triazines<sup>24,25</sup> (**Figura 4**).

**Figura 4.** Estruturas químicas de exemplos representativos de formas anisotrópicas líquido cristalinas **(a)** calamítico e **(b)** discótico, e suas respectivas temperaturas de transições e fases observadas<sup>24,25</sup>.



Os CLs calamíticos geralmente exibem dois tipos de mesofases: nemática e esméticas. Em termos de ordenamento molecular, a fase nemática, representada pela letra N, aproxima-se mais do estado líquido, sendo a fase líquido-cristalina com menor nível de ordem molecular. As moléculas nessa fase são em sua maioria orientadas na direção de um vetor  $n$  (eixo  $n$  diretor). Já as fases esméticas, são designadas por letras (SmA, SmB, SmC, ..., SmK), as moléculas mostram ordem orientacional e posicional de curto alcance, estando arranjadas em camadas (**Figura 5**).

**Figura 5.** Organização molecular (formato de bastões) em diferentes fases com as transições influenciadas pela temperatura.



### 2.1.2 Métodos de caracterização

A caracterização de um CL inicia-se com a identificação da mesofase. Geralmente é realizada por meio da técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada

(MOLP). Com a técnica de MOLP é possível observar o fenômeno de birrefringência na fase líquida cristalina, pois da mesma forma que os sólidos cristalinos podem alterar o plano da luz polarizada que incide sobre eles, ao incidir uma luz polarizada sobre um CL ele apresenta texturas coloridas com padrões já conhecidos<sup>26</sup>.

Outra técnica corriqueiramente empregada na caracterização de CLs é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essa técnica fornece informações sobre as temperaturas e entalpias nas transições de fases do composto com comportamento líquido cristalino, permitindo observar com precisão o ponto em que um sólido cristalino passa para o estado líquido cristalino e depois para o estado líquido isotrópico.

Nessas medidas calorimétricas, tanto a amostra a ser investigada quanto uma amostra padrão são submetidas simultaneamente aos mesmos ciclos de variação de temperatura. Durante as transições de fase no aquecimento, há fornecimento de energia para a amostra, e essa energia é medida e convertida em um valor de entalpia, sendo representada graficamente como um termograma, onde os picos indicam as temperaturas em que ocorreram mudanças de fase<sup>26</sup>.

Outra técnica bastante comum nos estudos de mesofases de CLs é a técnica de Difração de Raio-X (DRX), ela explora o fenômeno que ocorre quando a radiação é elasticamente espalhada de átomos em uma amostra, isto é, as diversas ondas dispersas dos diferentes sítios atômicos se combinam, sofrendo interferência construtiva ou destrutiva, dependendo das fases relativas. Estas fases dependem do posições relativas de todos os sítios atômicos, e, portanto, a amplitude da onda difratada em uma determinada direção depende da distribuição espacial dos átomos da amostra<sup>26</sup>. Assim, analisando um difratograma e aplicando a lei de Bragg para os ângulos observados é possível mensurar a fase líquida cristalina bem como o espaçamento entre as camadas do CL e a estabilidade estática das interações entre as moléculas.

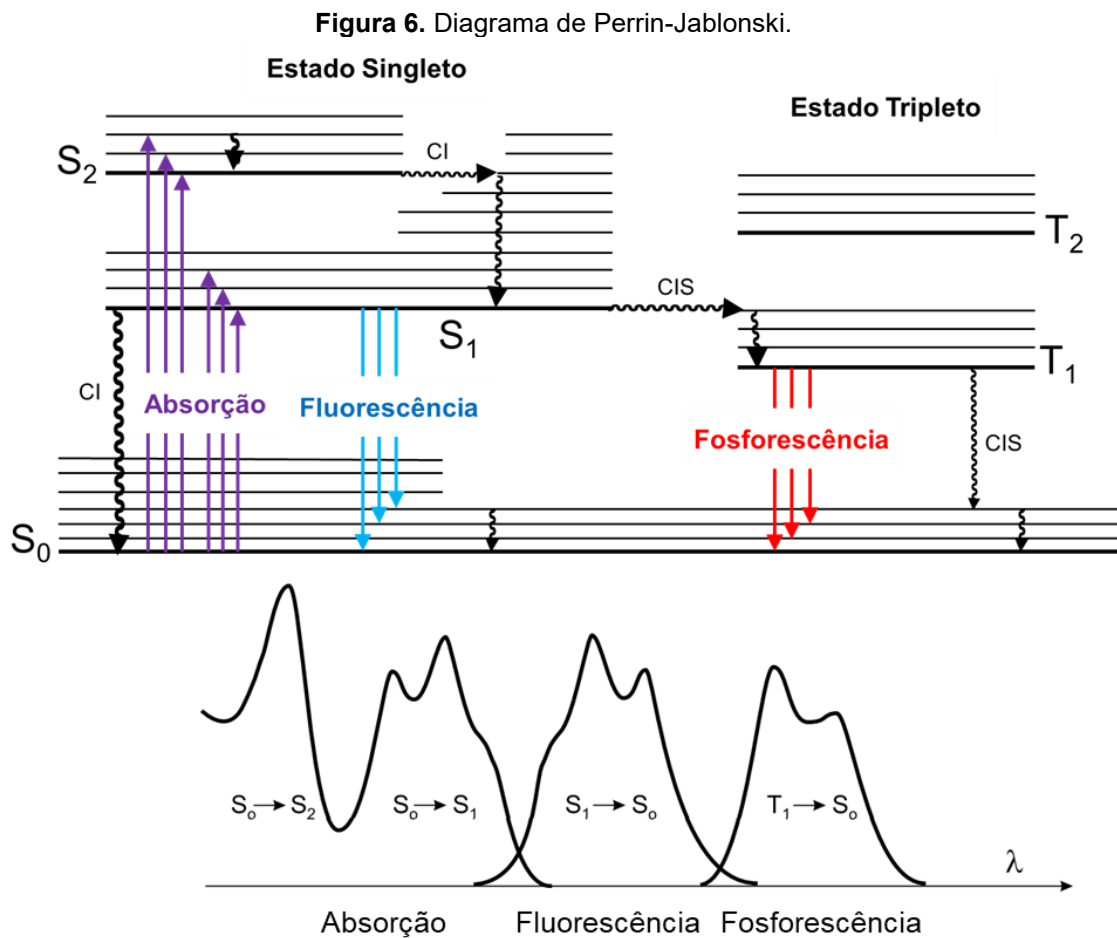
## 2.2 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é a capacidade de um material emitir luz (fótons) quando é excitado. Nos materiais orgânicos, esse fenômeno ocorre principalmente devido às transições eletrônicas entre orbitais  $\pi$ - $\pi^*$ . Os modos de excitação associados a essas transições são diversos como a excitação por aquecimento, campo elétrico, reação

química, entre outros<sup>27</sup>. Nesse trabalho focamos nossos estudos no modo de excitação por absorção de luz que promove a fotoluminescência que pode ser classificada como fluorescência ou fosforescência.

A fotoluminescência (fluorescência ou fosforescência), começa com absorção de luz UV/visível e posterior emissão espontânea de luz proveniente de elétrons excitados. Embora esse fenômeno tenha despertado interesse e curiosidade desde a antiguidade, foi cientificamente descrito por Stokes em 1852, ele ainda observou que quando os elétrons retornam ao estado fundamental, o comprimento de onda da luz emitida é maior do o comprimento de onda dos fótons absorvidos<sup>27</sup>.

As transições eletrônicas dos estados excitados de uma molécula são explicadas pelo diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 6**). O diagrama ilustra os estados energéticos de uma molécula e as transições entre eles, apresentando as possíveis transições e conversões eletrônicas associado aos elétrons excitados de uma molécula.



O diagrama consiste em linha pretas arranjadas verticalmente por energia e agrupadas horizontalmente por multiplicidade de *spin*, mostrando os estados eletrônicos singleto ( $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$ ) e tripleto ( $T_1, T_2, \dots, T_n$ ) e seus subníveis vibracionais para cada estado. Uma molécula excitada absorve energia e sai do estado singleto  $S_0$  (menor energia) para um de maior  $S_1$  ou  $S_n$ . Essa molécula carregada passa por processos fotofísicos que levam à desativação do estado excitado podem ser divididos em transições radiativas (indicadas por flechas retas) e transições não radiativas (indicadas por flechas onduladas). As transições não radiativas são a conversão interna (CI) e o cruzamento intersistema (CIS). Nessa última há a mudança de *spin* entre os estados energéticos envolvidos e possibilita a transição radiativa por fosforescência. Já a transição radiativa por fluorescência, acontece quando não há mudança de *spin* e o retorno do elétron ocorre do estado  $S_1$  para o estado fundamental de menor energia  $S_0$ , sempre emitindo luz com menor frequência relativa à frequência dos fótons absorvidos.

### 2.1.1 Fluoróforos

Os fluoróforos são moléculas que possuem a capacidade de emitir fluorescência após serem excitadas por uma fonte de luz de comprimento de onda específico<sup>28</sup>. Essa propriedade única os torna extremamente úteis em uma variedade de aplicações científicas e tecnológicas. Eles são amplamente utilizados em biologia celular e molecular, onde por meio da microscopia de fluorescência ajudam na visualização de estruturas celulares, rastreamento de moléculas e monitoramento de processos biológicos em tempo real<sup>29,30</sup>.

A química dos fluoróforos é um campo de estudo em constante evolução. Pesquisadores estão continuamente desenvolvendo novos fluoróforos com melhores propriedades, como maior brilho, maior estabilidade e menores efeitos tóxicos<sup>31</sup>. Essas melhorias são cruciais para avançar nas técnicas de imagem e aplicações tecnológicas.

Além da biologia, os fluoróforos têm aplicações em áreas como a química, medicina e ciência dos materiais. Na química analítica, eles são usados em sensores fluorescentes para detectar a presença de íons metálicos, moléculas orgânicas e outras substâncias. Na medicina, os fluoróforos são utilizados em técnicas de imagem para diagnóstico e monitoramento de doenças, como a fluorescência *in vivo* para

detectar tumores. Em ciência dos materiais, eles são empregados na criação de dispositivos optoeletrônicos e em estudos de propriedades de materiais<sup>32-34</sup>.

Apesar de suas inúmeras vantagens, o uso de fluoróforos também apresenta desafios. A fotodegradação, ou "*bleaching*", é um problema comum, onde a exposição prolongada à luz excitatória causa a perda de fluorescência. Outro desafio é a autofluorescência, onde os componentes naturais das amostras biológicas emitem fluorescência, interferindo nas medições<sup>33</sup>. Para superar esses desafios, os pesquisadores estão desenvolvendo novos métodos e fluoróforos com maior resistência à fotodegradação e menor interferência de fundo, permitindo estudos mais precisos e confiáveis.

### 2.2.1 Emissão Induzida por Agregação

A Emissão Induzida por Agregação (AIE) é um fenômeno observado em certos luminóforos orgânicos, onde essas moléculas emitem luz mais intensamente quando agregadas no estado sólido ou em uma solução concentrada do que em uma solução diluída. Esse comportamento é oposto ao dos luminóforos tradicionais, que tipicamente exibem extinção causada pela agregação (ACQ), onde a fluorescência diminui quando ocorre a agregação.

O conceito de AIE foi introduzido pela primeira vez pelo Professor Ben Zhong Tang e sua equipe em 2001. Eles descobriram que certas moléculas, que eram fracamente fluorescentes em solução, tornavam-se altamente emissivas quando agregadas. Esse fenômeno tem implicações e aplicações significativas em vários campos.

As aplicações dos Luminógenos AIE (AIE-ógenos) incluem o desenvolvimento de novos materiais luminescentes para diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), sensores para detectar íons, moléculas e biomoléculas, aproveitando a sensibilidade dos AIE-ógenos às mudanças ambientais. Também são usados com agentes de bioimagem devido ao seu alto brilho e fotoestabilidade que possibilita gerar imagens de processos biológicos, células e tecidos<sup>35-41</sup>. Além disso, os AIE-ógenos são explorados para uso em terapia fotodinâmica e outras aplicações terapêuticas devido à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio sob irradiação<sup>42</sup>

O mecanismo da AIE é atribuído à restrição do movimento intramolecular (RIM) no estado agregado. Em solução diluída, as moléculas têm mais liberdade para girar

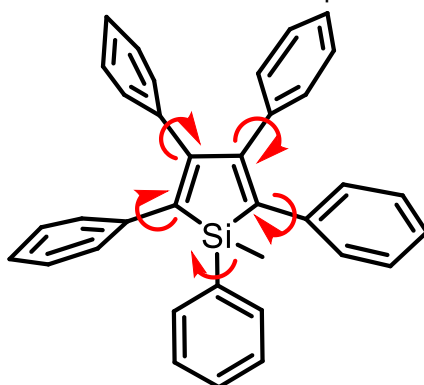


e vibrar, levando ao decaimento não radiativo do estado excitado, resultando em uma fraca emissão. Na agregação, os movimentos intramoleculares são restritos, reduzindo o decaimento não radiativo e aumentando a luminescência.

O mecanismo RIM, pode ser revelado pelos seguintes modos: restrição de acoplamento vibrônico ou restrição de vibrações intramoleculares (RIV), restrição de acesso à interseção cônica, restrição de acesso ao estado escuro (*dark state*) e supressão da transição Kasha e pela a restrição de rotações intramoleculares (RIR)<sup>43</sup>

O RIR foi o primeiro mecanismo usado para explicar o aumento de fluorescência na fase agregada do composto 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilsilol (**Figura 7**).

**Figura 7.** Estrutura química do 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilsilol primeiro AIE-ógeno estudado por Tang e colaboradores 2001 (As setas vermelhas indicam a possibilidade de rotação das fenilas).

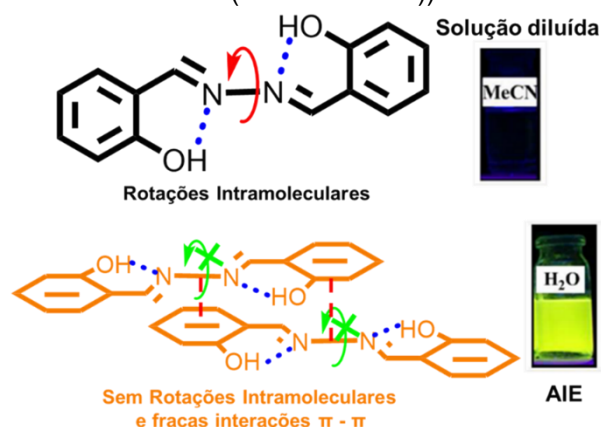


1-Metil-1,2,3,4,5-pentafenilsilol

Tang e seus colaboradores observaram que esse composto não apresentava fluorescência em solução diluída devido a livre rotação dinâmicas dos anéis fenilas, no entanto em solução agregada sua fluorescência era aumentada, pois o empacotamento entre as moléculas do composto restringiria a possibilidade dos anéis fenilas funcionarem como rotores e, portanto, a agregação provocaria a restrição de rotações intramoleculares (RIR) e induziria o decaimento do excitado da molécula por meios radiativos.

Depois da descoberta por Tang e colaboradores, vários grupos de moléculas foram usadas no *design* de novos AIE-ógenos. A exemplo do 2,2'-((1E,1'E)-hidrazina-1,2-diilidenobis(metanoililideno))difenoil, uma base de Schiff que emite fortemente no estado agregado, embora seja não emissivo em solução diluída (**Figura 8**).

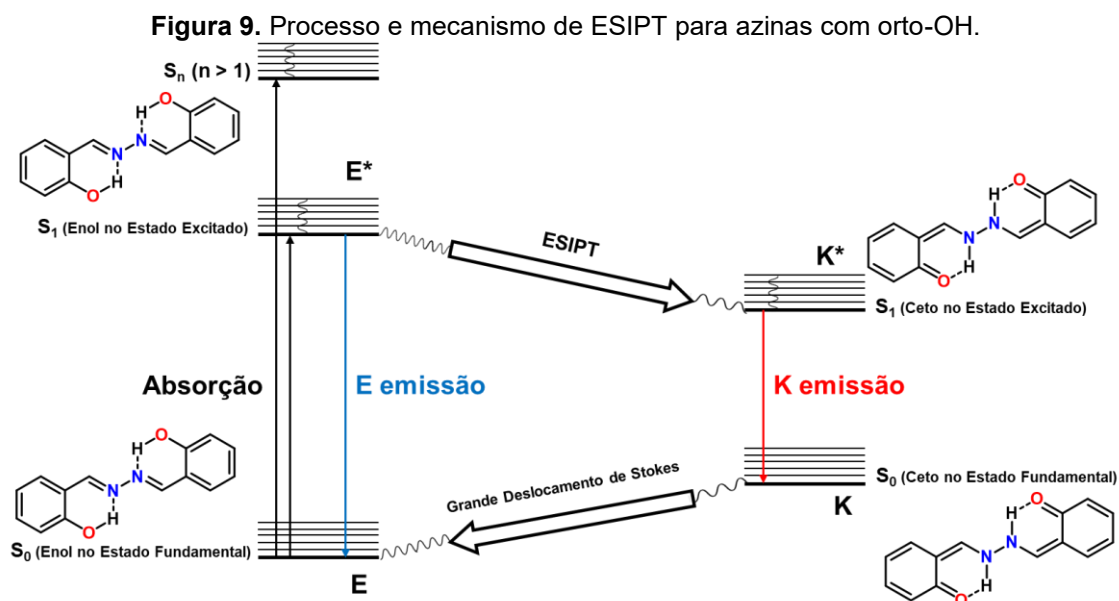
**Figura 8.** Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência para 2,2'-((1E,1'E)-hidrazina-1,2-diilideno)bis(metanoililideno)difenol.



No estado de solução, a dinâmica rotação intramoleculares dos fenilas ao redor do C – C e os eixos N – N extinguem de forma não radiativa os estados excitados. No estado agregado ou cristalino, entretanto, o ambiente rígido favorece a formação de ligações de hidrogênio, o que torna a estrutura do luminógeno menos flexível e ativa sua emissão de luz<sup>44</sup>.

Além disso, os grupos *orto*-OH presentes no composto permitem a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares no estado excitado, um processo conhecido como Transferência Intramolecular de Prótons no Estado Excitado (ESIPT). No processo ESIPT, as ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos doadores e aceptores de prótons são próximas umas das outras. Isso permite que no estado excitado ocorra a rápida transferência de prótons, cujos tautômeros são transformados da forma enol excitada ( $E^*$ ) para a forma cetona excitada ( $K^*$ ). A geometria do tautômero cetônico excitado é bastante diferente da forma enol, e o deslocamento de Stokes é gerado pela absorção e emissão dos tautômeros<sup>45</sup> (**Figura 9**).

Portanto, a emissão no sistema ESIPT exhibe o grande deslocamento de Stokes incomum, que pode efetivamente evitar a autoabsorção e é muito útil para detecção e análise precisas de fluorescência. Essas vantagens tornam o ESIPT molecular um candidato promissor para materiais de detecção rápidos e precisos<sup>45</sup>.



Por esses e por outros motivos, o fenômeno AIE abriu novos caminhos para o *design* e utilização de materiais luminescentes, tornando-se uma área altamente pesquisada e promissora no campo da fotofísica e ciência dos materiais.

## 2.3 AZINAS

### 2.3.1 Aspectos gerais

As azinas são diiminas com ligações do tipo ( $R_1\text{-CH=N-N=CH-R}_2$ ), que são sintetizadas pelo processo de condensação a carbonila de um aldeído ou cetona pelos nitrogênios nucleofílicos da hidrazina. De acordo com a natureza dos substituintes R, as azinas podem ser classificadas em simétricas ( $R_1=R_2$ ) ou assimétricas ( $R_1\neq R_2$ ).

As azinas também são conhecidas como bases de Schiff e sua síntese é governada pelos princípios da formação de iminas a partir de aminas primárias e um aldeído ou cetona, em que duas moléculas se unem com a eliminação de água. Os reagentes são simplesmente introduzidos em proporções molares adequadas em um solvente como por exemplo etanol ou metanol na presença ou ausência de calor. No processo, a água é gerada como subproduto e a base de Schiff obtida pode ser purificada por recristalização em etanol, metanol ou acetona<sup>46</sup>.

O mecanismo de formação de base de Schiff é o mesmo mecanismo para a formação de iminas. A catálise não é necessária para a formação de iminas, o que simplifica ainda mais os procedimentos sintéticos, no entanto, sabemos que sem um

catalisador ácido a reação é um pouco mais lenta, e ficará na dependência apenas da saída do hidrogênio ácido da amina. Reação com aminas são rápidas em pH entre 4 e 6, mas abaixo de 4 a amina deve ser protonada e a primeira etapa será muito lenta. Já em pH acima de 6 a concentração de próton é baixa para permitir a protonação do grupo OH de saída na etapa de hidratação<sup>47</sup>.

Em contato com aminas, os aldeídos e cetonas formam inicialmente hemiaminais, os análogos nitrogenados dos hemiacetais. Os hemiaminais de aminas primárias perdem água facilmente para formar uma ligação dupla carbono-nitrogênio. O mecanismo de eliminação da água a partir do hemiaminal é idêntico ao da decomposição do hemicetal em composto carbonilado e álcool. Começa pela protonação do grupo hidroxila, segue-se a desidratação e depois a desprotonação do íon imínio intermediário.

# **CAPÍTULO 3: OBJETIVOS**

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho exposto teve como objetivo geral sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades mesomórficas e fotofísicas de benzalazinas simétricas com e sem grupos *orto*-OH em suas porções mesogênicas.

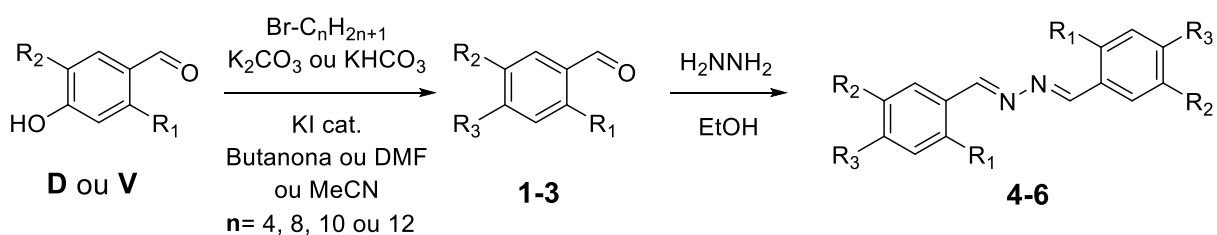
#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar novas benzalazinas simétricas;
- Investigar o mesomorfismo das benzalazinas sintetizadas;
- Explorar os efeitos dos grupos *orto*-OH, OCH<sub>3</sub> lateral e cadeias alcoxilas nas propriedades mesomórficas;
- Investigar as propriedades fluorescentes das benzalazinas no estado sólido, em solução e após o contato com meios ácidos.

# **CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O esquema geral apresentado abaixo (**Esquema 2**), resume as rotas sintéticas seguidas nesse trabalho. Baseando-se em dados da literatura<sup>30,48</sup>, foram promovidas reações de alquilações em fenóis usando brometos de alquilas pelo método de síntese de Williamson, e algumas com a variação de Finkelstein. Na sequência, foram promovidas reações de condensações a carbonila pela hidrazina para formar diiminas e obter as benzalazinas simétricas alvo.



	Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>D</b> = 2,4-dihidroxibenzaldeído R <sub>1</sub> = OH    R <sub>2</sub> = H	<b>1, 4</b>	OH	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
<b>V</b> = 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído R <sub>1</sub> = H    R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub>	<b>2a, 5a</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	<b>2b, 5b</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
	<b>2c, 5c</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
	<b>2d, 5d</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
	<b>3a, 6a</b>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	<b>3b, 6b</b>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
	<b>3c, 6c</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
	<b>3d, 6d</b>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>

**Esquema 1.** Esquema geral com a rota de síntese para os compostos alvo **4-6**.

Aldeídos aromáticos comercialmente disponíveis, 2,4-dihidroxibenzaldeído (**D**) e 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina, **V**) foram submetidos à reação de Substituição nucleofílica bimolecular (SN<sub>2</sub>) de O-alquilação usando meio heterogêneo e diferentes protocolos sintéticos para obtenção de aldeídos aromáticos O-alquilados com três diferentes padrões de substituição no anel (**1-3**). Esses derivados foram usados posteriormente nas reações de formação de diiminas para obtermos três séries de benzalazinas simétricas alvo (**4-6**), que foram purificadas e caracterizadas para os estudos de suas propriedades mesomórficas e fotofísicas.



A seguir, serão detalhados os resultados das sínteses de cada série e posteriormente a discussão dos resultados das análises feitas em cada composto.

#### 4.2 SÍNTESES DO COMPOSTO 1 E DAS SÉRIES 2 E 3

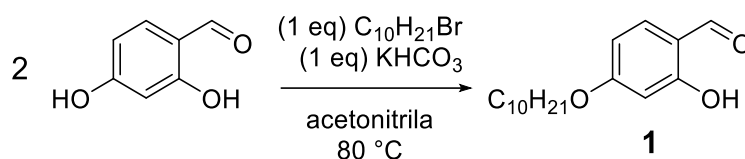
Na **Tabela 1** são mostradas as condições reacionais para obtenção dos compostos **1-3**.

**Tabela 1.** Condições reacionais para obtenção dos compostos **1**, **2a-d** e **3a-d** e seus respectivos rendimentos.

Compostos	Equivalência entre Reagentes (ArCHO:RBr)	Solvente	Base	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Rendimento (%)
<b>1</b>	1:1	2-Butanona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	80	6	38 <sup>c</sup>
<b>1</b>	1:1	MeCN	KHCO <sub>3</sub>	-	80	10	35 <sup>c</sup>
<b>1</b>	2:1	MeCN	KHCO <sub>3</sub>	-	80	7	19 <sup>a</sup>
<b>2a</b>	1:1	2-Butanona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	80	8	47 <sup>b</sup>
<b>2b</b>	1:1	2-Butanona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	80	17	61 <sup>b</sup>
<b>2c</b>	1:1	2-Butanona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	80	10	54 <sup>b</sup>
<b>2d</b>	1:1	2-Butanona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	80	10	46 <sup>b</sup>
<b>3a</b>	1:1	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	153	4	54 <sup>b</sup>
<b>3b</b>	1:1	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	153	3	83 <sup>b</sup>
<b>3c</b>	1:1	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	153	3	91 <sup>b</sup>
<b>3d</b>	1:1	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KI	153	3	70 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Após coluna cromatográfica; <sup>b</sup> Após extração líquido-líquido e seco por rotaevaporação; <sup>c</sup> Presença do subproduto dialquilado mesmo após coluna cromatográfica. ArCHO = 2,4-dihidroxibenzaldeído ou 4-hidroxi-3-benzaldeído; RBr= Bromoalcano correspondente.

O **Esquema 3** apresenta a rota de síntese bem sucedida para obtenção do 4-(deciloxi)-2-hidroxibenzaldeído (**1**). O composto **1** foi obtido pela reação do 2,4-dihidroxibenzaldeído com 1-bromodecano. Para isso, utilizou-se 2 (dois) equivalentes de 2,4-dihidroxibenzaldeído para 1 (um) equivalente de 1-bromodecano e 1 (um) equivalente de KHCO<sub>3</sub> em acetonitrila a 80°C, sendo obtido o composto **1** com 19% de rendimento após a purificação por coluna cromatográfica<sup>48</sup>.

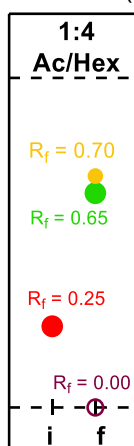


**Esquema 2.** Rota sintética do composto **1**.

O rendimento de apenas 19% é resultado da possibilidade da alquilação da *orto*-OH produzindo um subproduto dialquilado. Esse problema que a monoalquilação desse composto apresenta fez com que pelo menos duas tentativas de obtenção do composto **1** puro falhasse, pois resultaram na mistura do produto monoalquilado (**1**) e dialquilado (**3c**).

Na primeira tentativa, a equivalência entre os reagentes e a base utilizada ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) foi de 1:1:1 e o solvente da reação foi a 2-Butanona. Após um tempo reacional de 6h, havendo total desaparecimento do 2,4-dihidroxibenzaldeído o refluxo foi finalizado. As manchas na CCD (eluente 1:4, Acetato de etila/Hexano) mostram que que dois produtos foram formados, um com  $R_f=0,65$  referente ao produto monoalquilado (**1**) e outro  $R_f= 0,70$  referente ao produto de dialquilação (**3c**) (**Figura 10**).

**Figura 10.** CCD mostrando o fim da primeira tentativa de síntese da monoalquilação do 2,4-dihidroxibenzaldeído. A mancha vermelha refere-se ao aldeído de partida, a mancha verde ao produto monoalquilado, a amarela é referente ao produto dialquilado e a mancha roxa na base indica o produto de oxidação dos fenolatos. (i=início, f=final da reação).



Mesmo após coluna cromatográfica, o produto obtido e caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  tratava-se a mistura de 90% do composto monoalquilado (**1**) e 10% do dialquilado (**3c**) de acordo com o (**Espectro 11**).

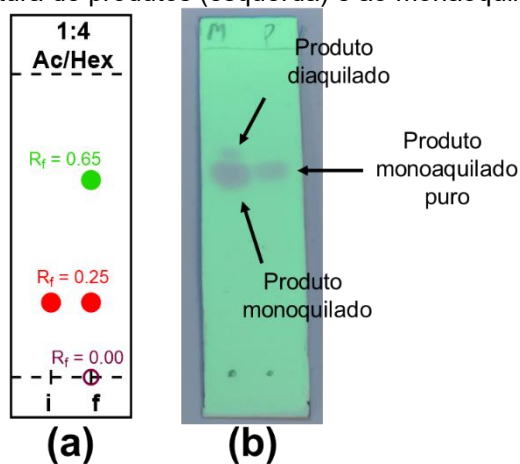
Na segunda tentativa de síntese, mudando alguns componentes reacionais do protocolo inicial. Usamos um plano similar ao descrito por Frank, Hamidi e Xue (2022),

específicas para a obtenção de derivados do 2,4-dihidroxibenzaldeído. Neste protocolo, uma base mais fraca ( $\text{KHCO}_3$ ) foi usada para evitar a desprotonação da *orto*-OH, a 2-butanona foi substituída pela acetonitrila, que é um solvente mais polar e melhora o processamento da reação, dificultando a formação de produtos de oxidação, e mantivemos a igualdade das equivalências entre os reagentes.

Após 10 horas de reação as manchas da CCD eram semelhantes às da **Figura 10**. Uma nova tentativa de separação por coluna cromatográfica foi feita, mas o espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Espectro 12**) mostrou que o material se tratava de uma mistura de 60% do composto monoalquilado (**1**) e 40% do dialquilado (**3c**).

A rota de síntese bem sucedida para obtenção do 4-(deciloxi)-2-hidroxibenzaldeído (**1**), foi obtida após modificações na equivalência dos reagentes. Foi necessário dobrar a equivalência do 2,4-dihidroxibenzaldeído em relação ao 1-bromodecano e ao  $\text{KHCO}_3$ . O solvente mantido foi a acetonitrila a  $80^\circ\text{C}$ , sendo obtido o composto **1** com 19% de rendimento após 7 horas de reação e a purificação do produto foi feita por coluna cromatográfica (**Figura 11**).

**Figura 11.** (a) CCD mostrando o final da reação de obtenção do composto **1**. (b) CCD mostrando as manchas da mistura de produtos (esquerda) e ao monoalquilado puro (direita).

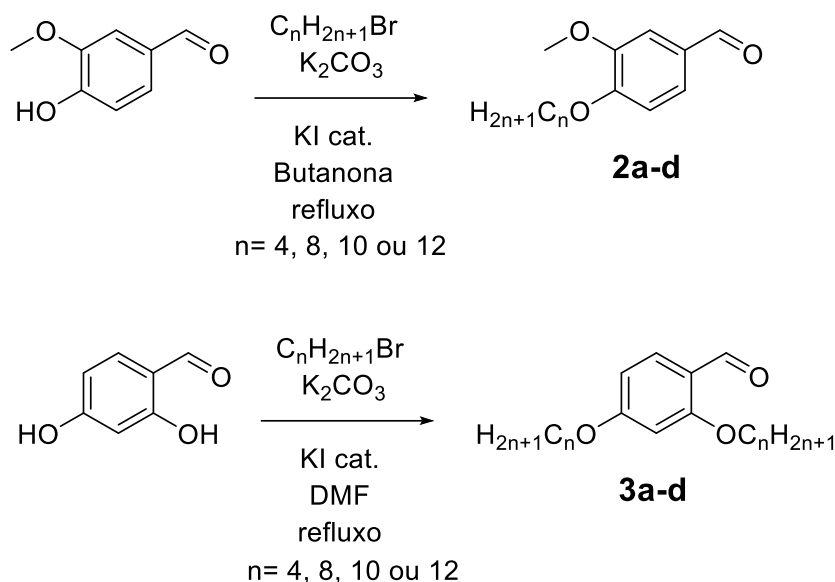


Na **Figura 1a**, a mancha vermelha refere-se ao aldeído de partida, a mancha verde ao produto monoalquilado, a amarela referente ao produto dialquilado e a mancha roxa na base indica o produto de oxidação dos fenolatos. (i=início, f=final da reação).

A estrutura química do composto **1** foi caracterizado por análises de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 1 e 10**). No espectro de  $^1\text{H}$ , foi possível identificar o singlete referente ao hidrogênio da *orto*-OH em 11,47 ppm, o singlete do



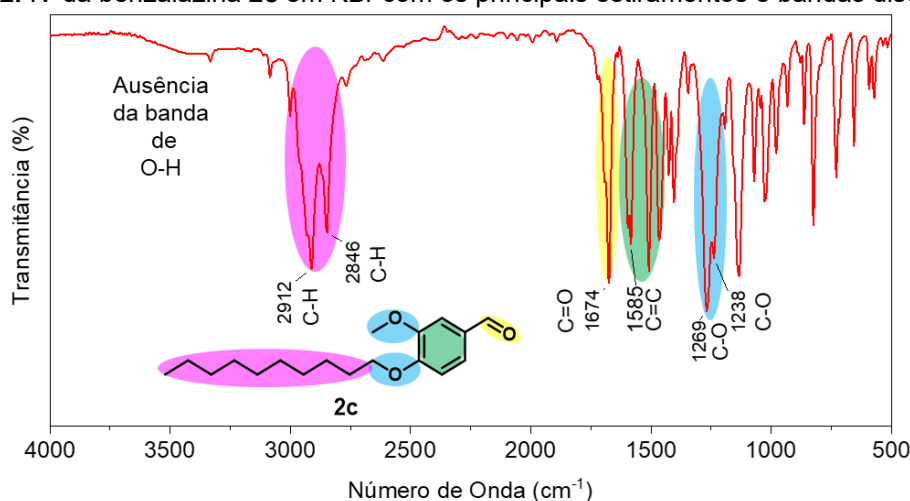
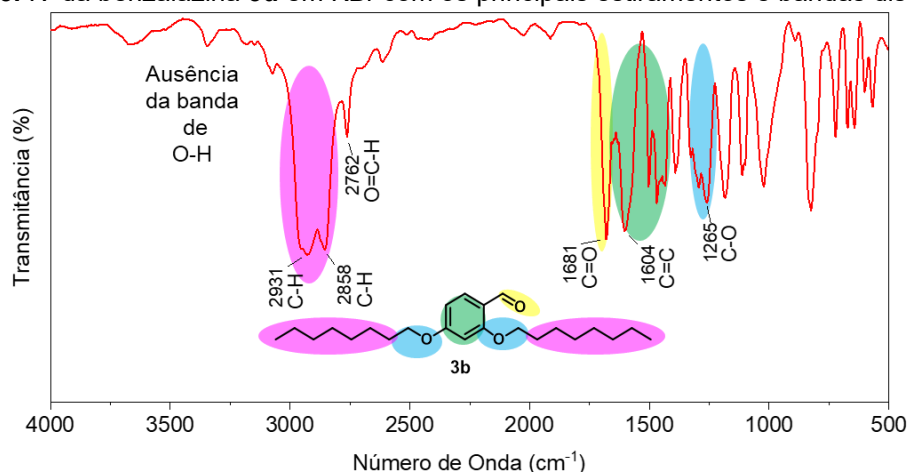
observamos que reação se processa em menor tempo quando o solvente é mais polar estando de acordo com os princípios já bem estabelecidos para reações do tipo SN2.



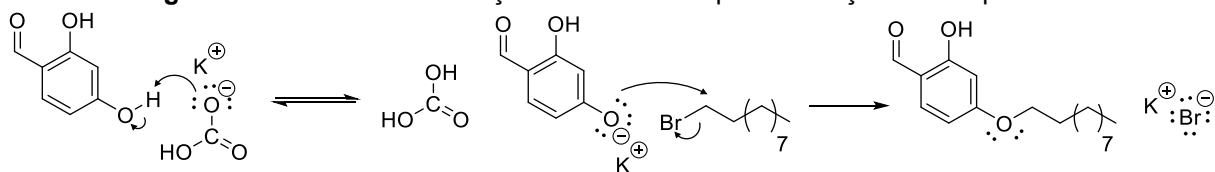
**Esquema 3.** Rotas sintéticas das séries **2** e **3**.

A caracterização das estruturas dos compostos foi realizada apenas por análises de IV. Nas **Espectro 2** e **3**, são mostrados os espectros de IV dos compostos **2c** e **3b** (representativos de cada série), neles foram identificados os estiramentos correspondentes aos grupos funcionais presentes nas estruturas, e o mais importante foi verificar a ausência da banda larga na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo hidroxila, mostrando que a reação de alquilação aconteceu efetivamente.

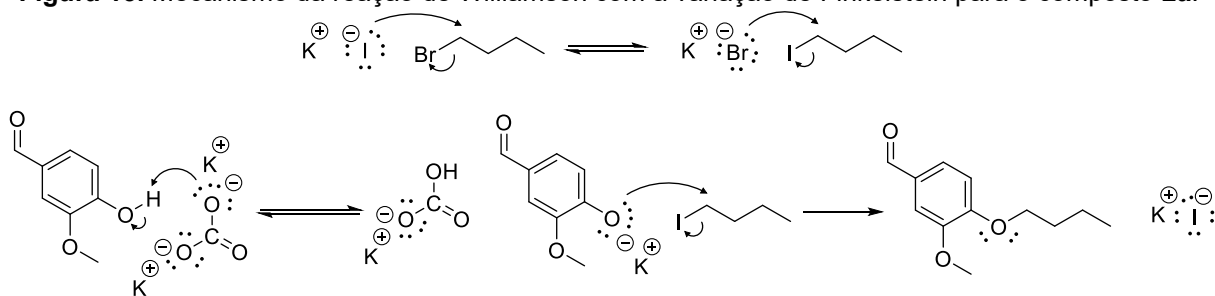
Ademais, foram identificados estiramentos C-H de carbono  $sp^3$  na região de  $3000 - 2846\text{ cm}^{-1}$ , os estiramentos em  $1674\text{ cm}^{-1}$  e  $1681\text{ cm}^{-1}$  para a ligação de C=O dos compostos **2b** e **3b**, respectivamente. Em ambos os espectros foram observadas as bandas de ligação C=C na região de  $1600 - 1560\text{ cm}^{-1}$ , assim como as bandas relativas as ligações C-O em  $1269 - 1238\text{ cm}^{-1}$ .

**Espectro 2.** IV da benzalazina **2c** em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados.**Espectro 3.** IV da benzalazina **3d** em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados.

Os compostos mostrados nessa seção foram sintetizados pelo método de Williamson, e na **Figura 12** é mostrado o mecanismo proposto para a reação da síntese do composto **1**. A reação acontece em meio heterogêneo, pois o bicarbonato não é solúvel em acetonitrila, e para que ele opere como base retirando o próton da *para*-OH formando o íon fenolato, é necessário que haja uma ancoragem de moléculas de fenol na superfície do bicarbonato. Essa aproximação diminui a diferença de energia entre os orbitais HOMO do nucleófilo e LUMO do carbono eletrofílico do substrato, facilitando o ataque nucleofílico do fenolato ao bromoalcano para formar o produto *O*-alquilado. Vale destacar que para uma reação em condição heterogênea funcionar bem há necessidade de uma eficiente agitação do meio reacional.

**Figura 12.** Mecanismo da reação de Williamson para formação do composto **1**.

Na **Figura 13**, é exibido o mecanismo para a síntese do composto **2a**. Com a variação de Finkelstein para a síntese de Williamson, um sal de iodo é adicionado à reação gerando um equilíbrio químico com o substrato bromado. O iodeto é um nucleófilo melhor que o brometo e substitui seu lugar no substrato, entretanto, o iodeto também é um grupo abandonador melhor que o brometo, assim o brometo pode retornar ao substrato substituindo o iodeto. Assim, forma-se um equilíbrio químico a partir dessa troca.

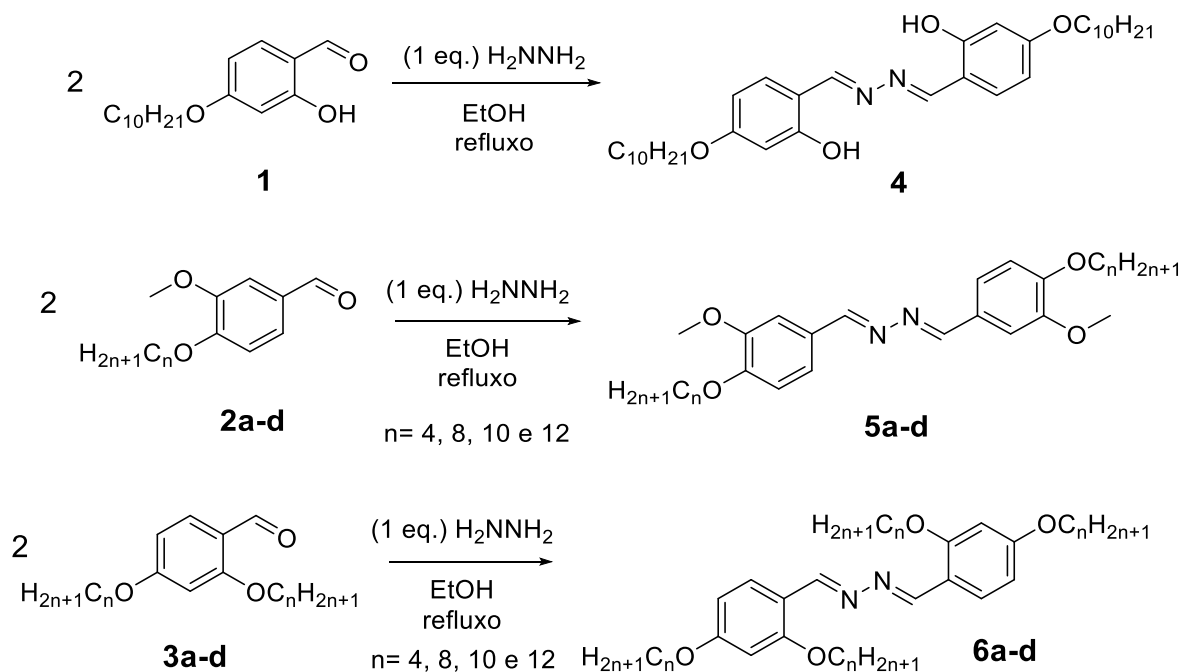
**Figura 13.** Mecanismo da reação de Williamson com a variação de Finkelstein para o composto **2a**.

As condições reacionais e as próximas etapas do mecanismo são as mesmas da reação de formação do composto **1** relatada acima. O mecanismo de formação do composto **2a** é exemplo para as demais sínteses-alquilações, pois foram usados os mesmos métodos sintéticos.

#### 4.3 SÍNTESE DO COMPOSTO **4** E DAS SÉRIES **5** E **6**

As benzalazinas simétricas são preparadas a partir da reação entre hidrazina e dois equivalentes de compostos carbonílicos sem a necessidade de uso de catalisador. O solvente da reação foi etanol e o refluxo foi interrompido quando houve o desaparecimento da mancha do reagente de placa de CCD. Essa reação forma uma diimina e seu mecanismo de formação é o mesmo das iminas os tempos reacionais foram entre 4 e 8 horas, e os rendimentos variaram de 40 a 83% entre os compostos

No **Esquemas 5** são apresentadas as rotas de síntese do composto **4** e dos compostos das séries **5a-d** e **6a-d**, respectivamente. Na **Tabela 2** estão os rendimentos e tempos reacionais relativos as sínteses dos compostos. Os tempos reacionais foram entre 4 e 8 horas, e os rendimentos variaram de 40 a 83% entre os compostos.



**Tabela 2.** Rendimentos e tempos reacionais para o composto **4** e compostos das séries **5** e **6**.

Composto	Tempo (horas)	Rendimento (%) <sup>a</sup>
<b>4</b>	4	80
<b>5a</b>	7	72
<b>5b</b>	7	69
<b>5c</b>	7	47
<b>5d</b>	8	40
<b>6a</b>	7	49
<b>6b</b>	5	83
<b>6c</b>	5	74
<b>6c</b>	6	79

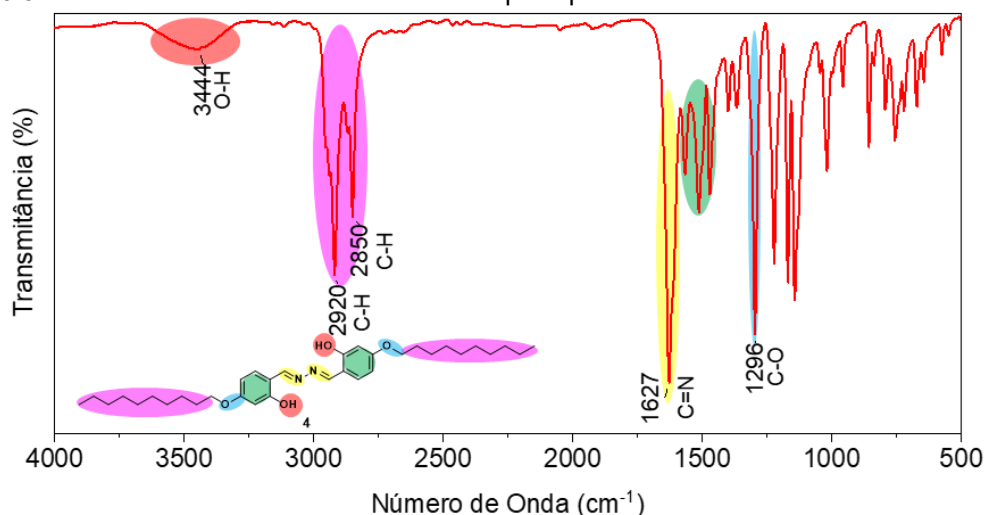
<sup>a</sup> Após purificação por recristalização.



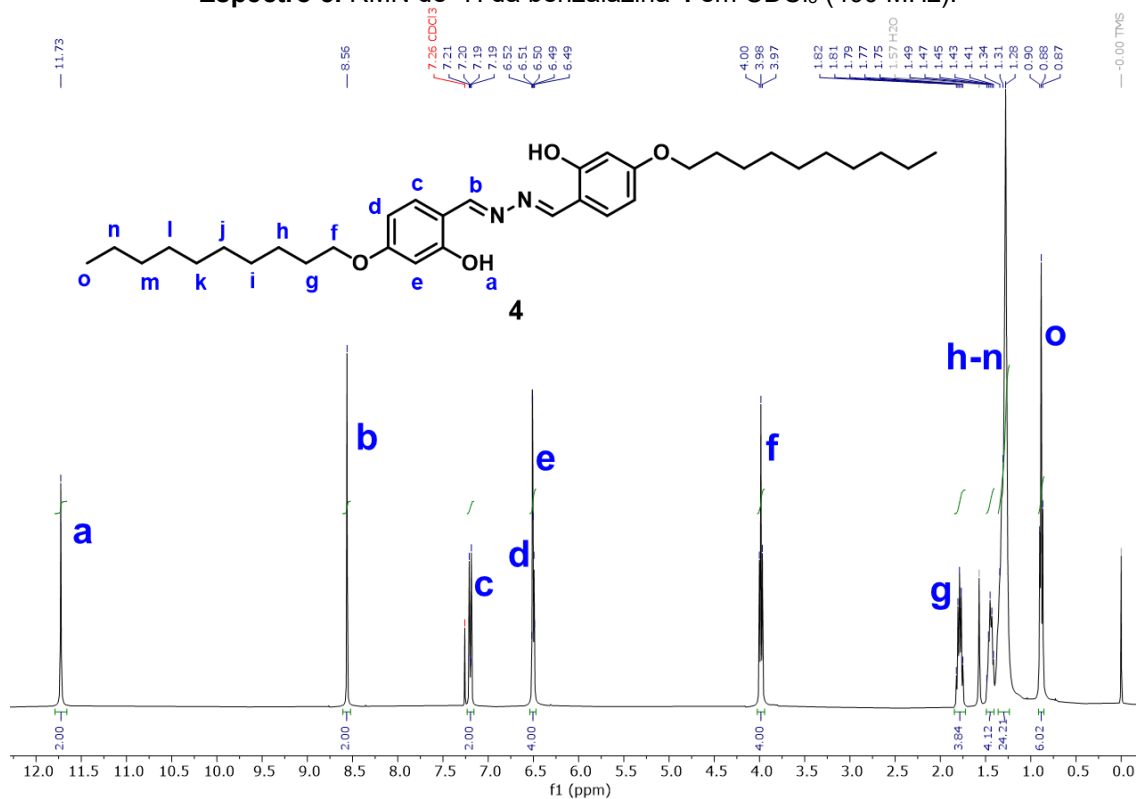
As estruturas químicas das benzalazinas foram elucidadas pelas técnicas IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e Espectrometria de Massas de Alta Resolução. A seguir são discutidas as sínteses de cada série e apresentados espectros de algumas moléculas.

Analisando o espectro de IV do composto **4** (**Espectro 4**) foi possível identificar a banda larga característica do estiramento O-H em  $3444\text{ cm}^{-1}$ , picos estreitos e intensos relativos aos estiramentos de C-H de carbono com hibridização  $sp^3$  em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Foi visto ainda o estiramento de maior intensidade referente ao C=N em  $1627\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos na região de  $1296\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo C-O. A ausência dos estiramentos de média intensidade em  $2820$  e  $2720\text{ cm}^{-1}$  mostra que não existe mais aldeído funcional na estrutura.

**Espectro 4.** IV da benzalazina **4** em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados.

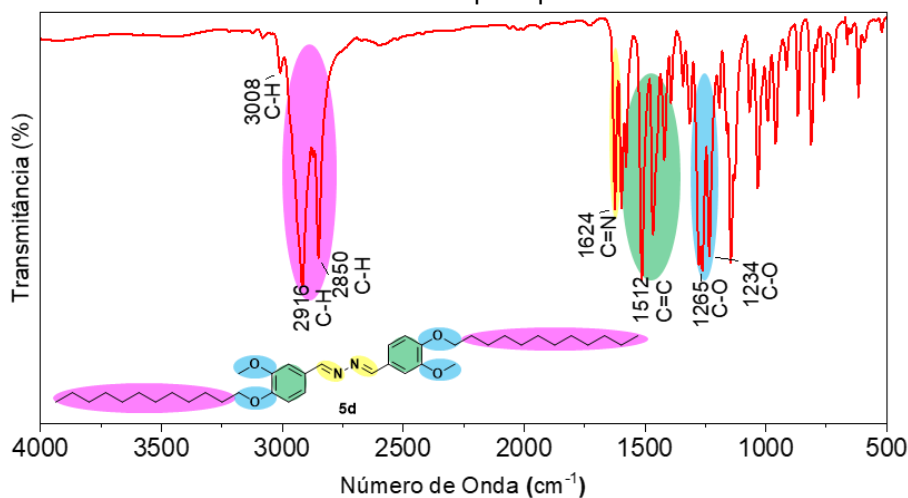


No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da benzalazina **4** (**Espectro 5**), foi possível identificar o singleto referente aos hidrogênios das hidroxilas (-O-H) em 11,43 ppm, o singleto dos hidrogênios dos carbonos imínicos (H-C=N) em 8,56 ppm, os demais hidrogênios aromáticos no intervalo entre 7,21 - 6,49 ppm e os hidrogênios de cadeia alquílica alifática 4,00 - 0,84 ppm, as integrações dos sinais totalizaram 52 hidrogênios. No espectro de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 19**) foram identificados os 34 carbonos presentes na estrutura do composto.

Espectro 5. RMN de  $^1\text{H}$  da benzalazina **4** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

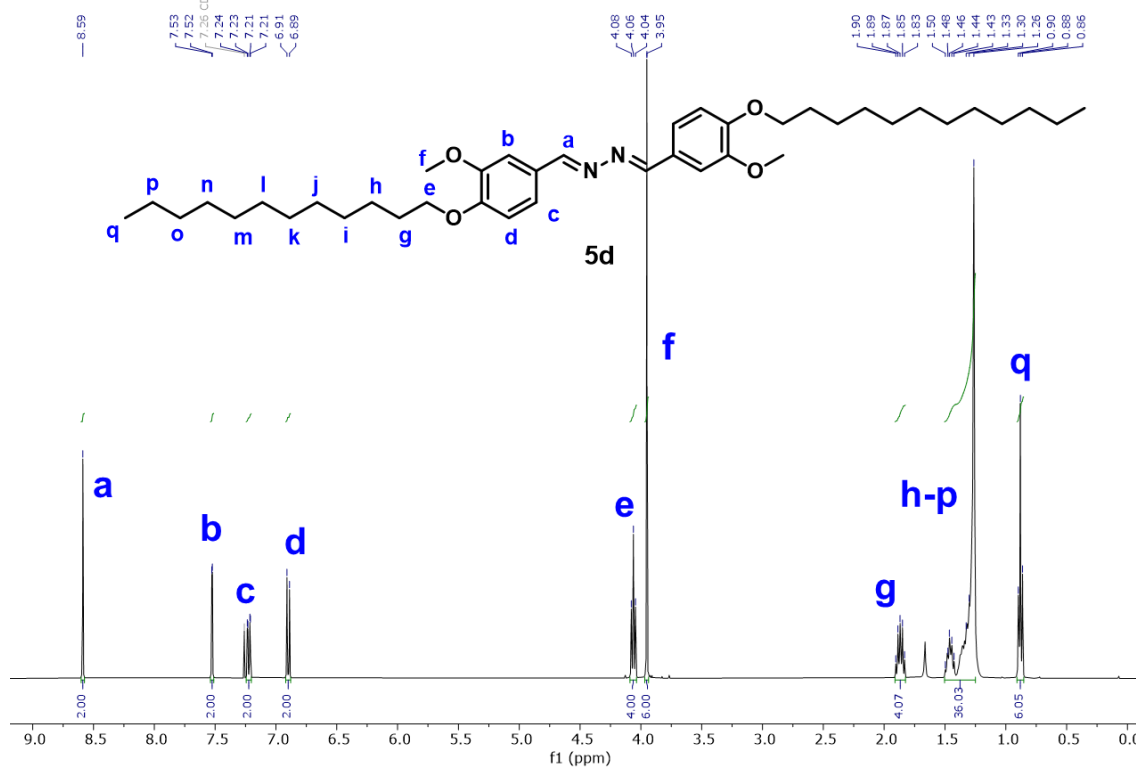
A análise do espectro de IV do composto **5d** (**Espectro 6**) representativo da série **5**, identificou os picos estreitos e intensos relativos aos estiramentos de C-H de carbono com hibridização  $\text{sp}^3$  em 2916 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Além do estiramento referente ao C=N em 1626  $\text{cm}^{-1}$  e C=C em 1512  $\text{cm}^{-1}$ . Por fim estiramentos na região de 1265  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo C-O. A ausência dos estiramentos de média intensidade em 2820 e 2720  $\text{cm}^{-1}$  mostra que não existe mais aldeído funcional na estrutura. Espectros análogos foram obtidos para os demais compostos da série.

**Espectro 6.** IV da benzalazina **5d** em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados.



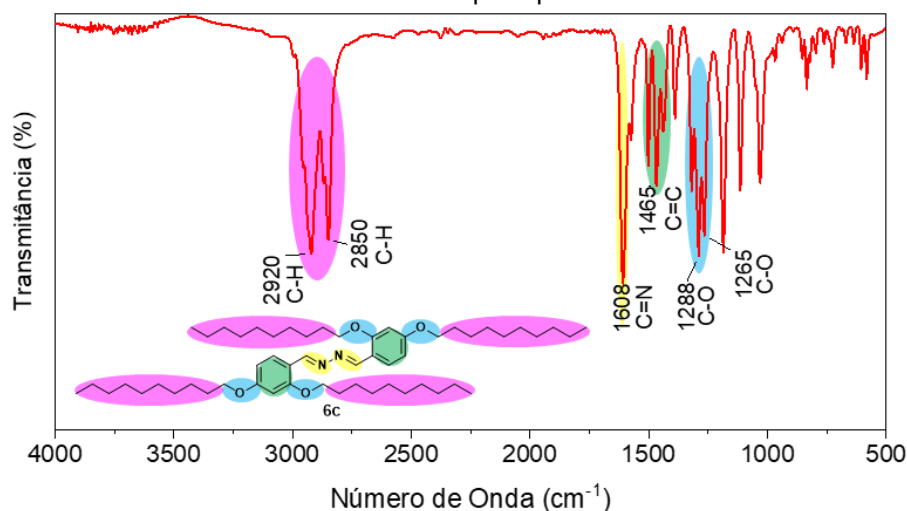
No espectro de  $^1\text{H}$  (**Espectro 7**), foi possível identificar os hidrogênios dos carbonos imínicos ( $\text{H-C=N}$ ) em 8,59 ppm, os demais hidrogênios aromáticos no intervalo entre 7,53 - 6,89 ppm e os hidrogênios de cadeia alquílica alifática 4,08 – 0,86 ppm, as integrações dos sinais totalizaram 64 hidrogênios. No espectro de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 33**) foram identificados os 40 carbonos presentes na estrutura do composto.

**Espectro 7.** RMN de  $^1\text{H}$  da benzalazina **5d** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).



Analisando o espectro de IV do composto **6c** (**Espectro 8**) representativo da série **6** foi possível identificar os picos estreitos e intensos relativos aos estiramentos de C-H de carbono com hibridização  $sp^3$  em 2920 e 2850  $cm^{-1}$ , respectivamente. Além do estiramento referente ao C=N em 1608  $cm^{-1}$  e estiramentos na região de 1288 e 1265  $cm^{-1}$  referente ao grupo C-O. A ausência dos estiramentos de média intensidade em 2820 e 2720  $cm^{-1}$  mostra que não existe mais aldeído funcional na estrutura.

**Espectro 8.** IV da benzalazina **6c** em KBr com os principais estiramentos e bandas discriminados.



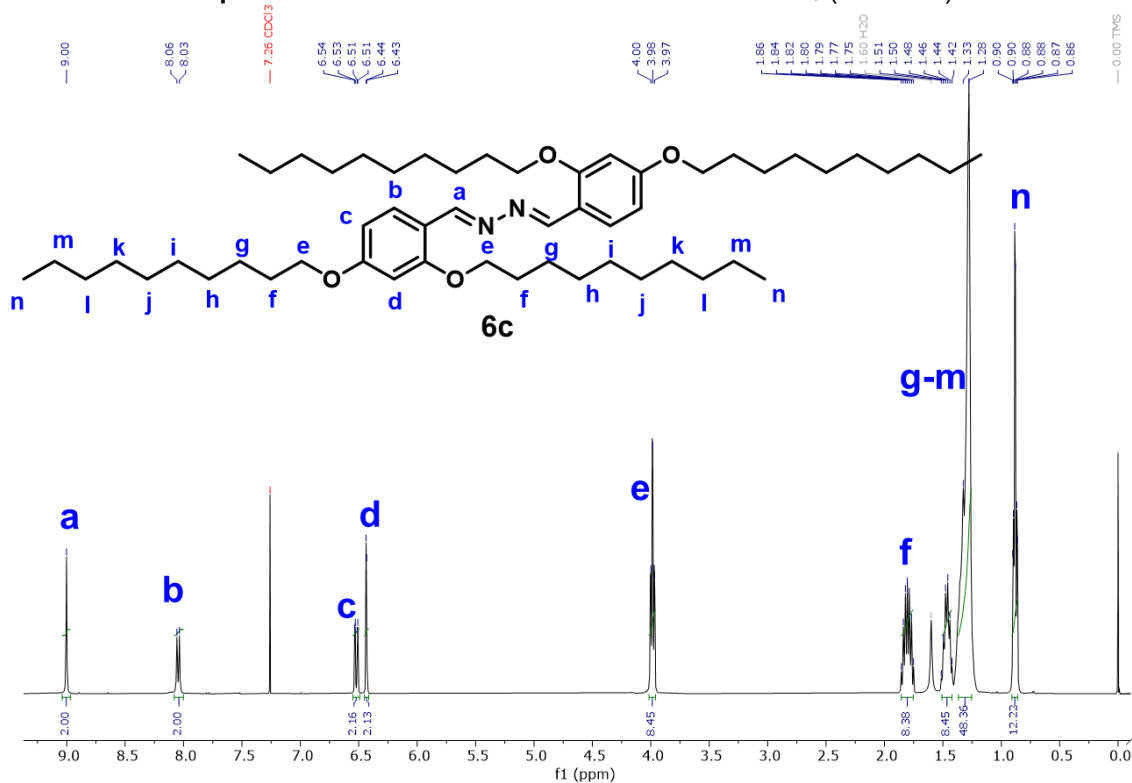
No espectro de  $^1H$  (**Espectro 9**), foi possível identificar os hidrogênios dos carbonos imínicos ( $H-C=N$ ) em 9,00 ppm, os demais hidrogênios aromáticos no intervalo entre 8,06 - 6,43 ppm e os hidrogênios de cadeia alquílica alifática 4,00 – 0,86 ppm, as integrações dos sinais totalizaram 92 hidrogênios. No espectro de  $^{13}C$  (**Espectro 43**), foram identificados os 54 carbonos presentes na estrutura do composto.

O mecanismo de formação da benzalazina **5a** é mostra a seguir na **Figura 14**. A primeira etapa do mecanismo proposto é a adição do nitrogênio nucleofílico da hidrazina ao carbono carbonílico do aldeído. A segunda etapa da reação é a desprotonação do nitrogênio adicionado e a protonação no oxigênio da carbonila, formando o hemiaminal. Na terceira etapa, ocorre a protonação da hidroxila para posterior eliminação da água, dando origem ao íon imínio.

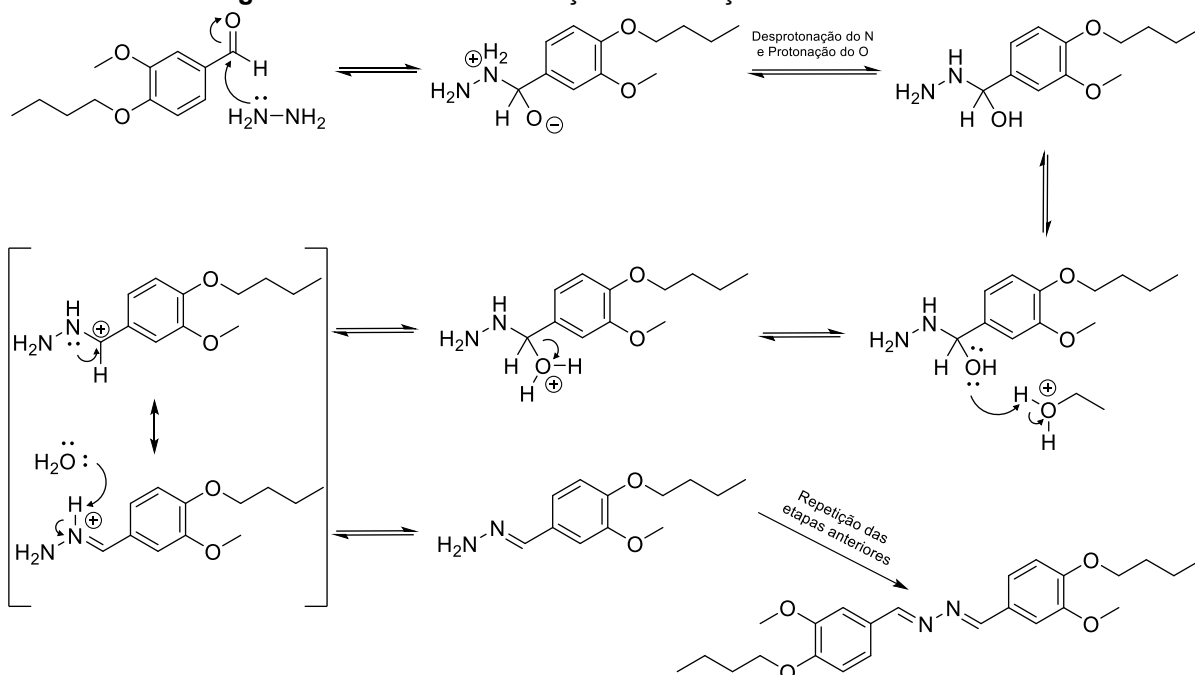
Na última etapa de formação da primeira imina o nitrogênio adicionado sofre desprotonação e estabiliza a carga positiva do íon imínio. A reação segue com outro equivalente de benzaldeídos sofrendo adição de outro nitrogênio da hidrazina, e as mesmas etapas explicadas anteriormente são repetidas. Ao final, é formado a diimina

(azina) e água como subproduto. Esse mecanismo é exemplo para as demais benzalazinas sintetizadas nesse trabalho, pois todas seguem a mesma rota sintética.

**Espectro 9.** RMN de  $^1\text{H}$  da benzalazina **6c** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).



**Figura 14.** Mecanismo da reação de formação da benzalazina **5a**.



#### 4.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO E LÍQUIDO CRISTALINO

As transições de fase e o comportamento líquido-cristalino dos compostos finais foram investigados por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de Raio-X (DRX) com temperatura variada. Os resultados estão resumidos na **Tabela 3**.

Sob o microscópio óptico de luz polarizada, logo abaixo do ponto de clarificação do líquido isotrópico no resfriamento, o composto **4** exibiu uma textura em forma de leque quebrado típica da fase SmC (**Figura 15**). Além disso, os dados da **Tabela 3** mostram que a fase líquida cristalina para esse composto se apresenta em uma faixa de cerca de 59 °C e o baixo valor de entalpia (14,5 kJ.mol<sup>-1</sup>) mostra a regular estabilidade da mesofase. Essas dados obtidos para o compostos **4** estão de acordo com LU *et al.* (2010), que observou que um grupo hidroxila próximo ao nitrogênio da azina permite ligações H intramoleculares e não impede o empacotamento molecular efetivo, resultando em mesomorfismo.

**Tabela 3.** Temperaturas de transição de fase (°C) e valores de entalpias associadas para o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento dos compostos **4-6**.

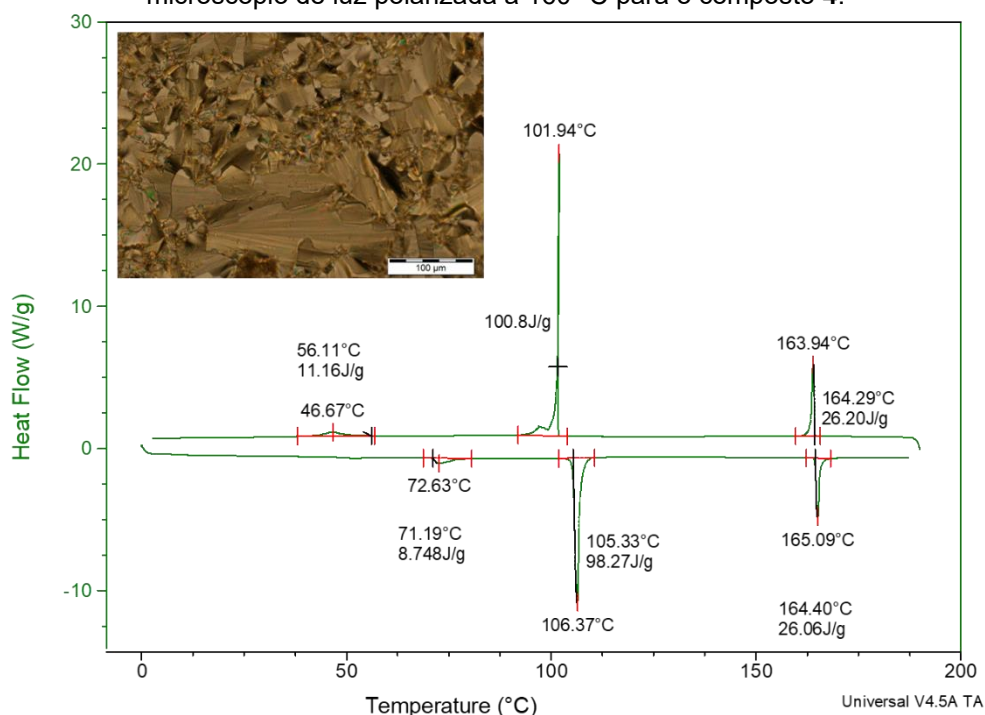
Comp.	Perfil de Transição de Fase <sup>[a]</sup> – T/°C [ $\Delta H$ /kJ.mol <sup>-1</sup> ]			
<b>4</b>	Cr' $\xrightleftharpoons{51,6 [1,6]}$ Cr'' $\xrightleftharpoons{72,6 [4,8]}$ Cr''' $\xrightleftharpoons{106,4 [54,3]}$ SmC $\xrightleftharpoons{165,1 [14,4]}$ Iso			
		46,7 [6,2]	101,9 [55,7]	163,9 [14,5]
<b>5a</b>				Cr $\xrightleftharpoons{145,7 [57,3]}$ Iso
				118,2 [50,7]
<b>5b</b>				Cr $\xrightleftharpoons{112,8 [53,3]}$ Iso
				92,5 [52,7]
<b>5c</b>				Cr $\xrightleftharpoons{112,3 [69,5]}$ Iso
				89,3 [63,2]
<b>5d</b>				Cr $\xrightleftharpoons{111,8 [78,7]}$ Iso
				89,0 [83,7]
<b>6a</b>		Cr $\xrightleftharpoons{67,0 [16,3]}$ Cr' $\xrightleftharpoons{131,9 [38,0]}$ Iso		
		56,6 [17,7]	122,0 [35,1]	
<b>6b</b>				Cr $\xrightleftharpoons{90,3 [48,1]}$ Iso
				78,0 [50,2]

6c	Cr	80,4 [43,7]	→	Iso
		68,3 [47,2]	←	
6d	Cr	66,0 [28,8]	→	Iso
		52,0 [32,8]	←	

Cr', Cr'' e Cr''': fases cristalinas; SmC: fase esmética C; Iso: líquido isotrópico; [a] aquecimento/resfriamento segundo o ciclo do DSC.

Outrossim, o padrão de DRX obtido para o composto **4** na faixa de 125 °C a 160°C, no intervalo da mesofase (**Figura 16**), resultou em dois picos de reflexão claramente definidos na região de baixo ângulo identificada pelos índices de Miller (001 e 002) com razão  $d_{001}/d_{002}$  cerca de 2,0, típico de arranjos esméticos em camadas de moléculas semelhantes a bastonetes<sup>24</sup>.

**Figura 15.** Termograma com a imagem inserida da textura típica de fase SmC observada no microscópio de luz polarizada a 160 °C para o composto **4**.

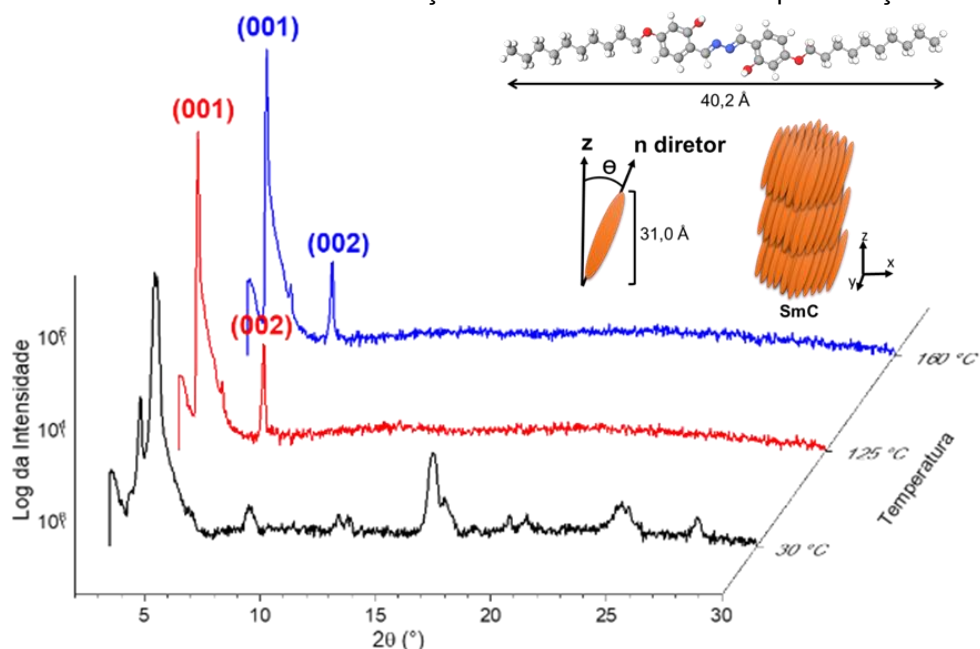


A distância entre camadas obtida aplicando a lei de Bragg ao primeiro máximo (001) é 31,0 Å. Este valor é cerca de 10,1 Å menor que o comprimento molecular estimado para o composto **4** em sua conformação totalmente estendida (aproximadamente 40,2 Å). Este resultado indica que juntamente com o distúrbio conformacional e a interdigitação da cadeia lateral que podem ocorrer na mesofase,

as moléculas são inclinadas em relação aos planos das camadas, ratificando a fase SmC.

O pico amplo e difuso em um ângulo mais amplo em cerca de  $4,40 \text{ \AA}$  foi atribuído às cadeias alifáticas fundidas. Além disso, o alto valor de entalpia para a transição de fase cristalina para SmC por medições DSC indica uma fase cristalina muito mais ordenada. Isto também foi visível na medição de DRX a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (fase cristalina, **Figura 16**), onde um maior número de picos em ângulos amplos indica um empacotamento lateral mais eficiente de moléculas no estado sólido.

**Figura 16.** Difratoograma do composto **4** na fase sólida a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e na mesofase em duas temperaturas  $125$  e  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  e molécula **4** em sua conformação totalmente estendida e representação da mesofase.



Embora as séries homólogas de benzalazinas sintetizadas por Shaw e Brown (1959), e depois revisitadas por Serrano *et al.* (1984, 1985 e 1983), apresentavam mesomorfismo. Essas novas benzalazinas não apresentaram mesmo fenômeno. quando os grupos laterais estavam fixados nas extremidades do núcleo aromático (série **5**) ou quando a cadeia alcóxila foi adicionada em cada lado do núcleo aromático (série **6**). As texturas observadas pelo MOLP, a grande histerese térmica determinada pelo MOLP e DSC, bem como as altas entalpias de transição, na faixa de  $53,3 - 78,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a série **5** e  $28,8 - 30,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a série **6**, excluem a possibilidade de mesomorfismo para estes materiais.

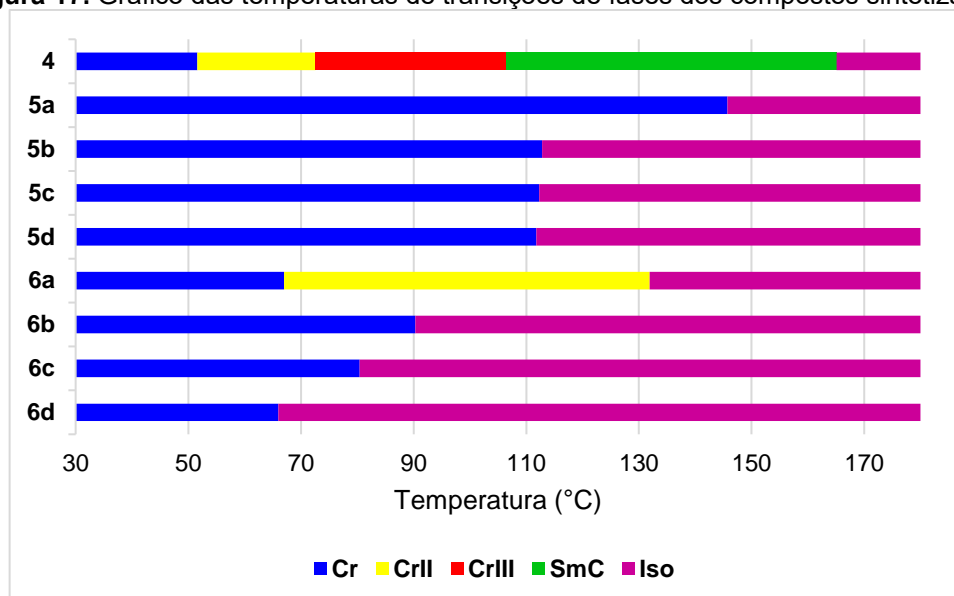
No entanto, analisando com mais detalhes os dados de ponto de fusão e entalpias medidas para moléculas, foi visto tendências relacionadas as estruturas e



aos dados obtidos para as séries **5** e **6**. Foi observado que à medida que o número de carbono na cadeia alquílica aumentava o ponto de fusão diminuía nas duas séries, evidenciando que o maior das estruturas dificultaria os empacotamentos na fase sólida (**Figura 17**). Em consonância, as entalpias para as transições de fase são maiores à medida que a cadeia alquílica aumenta, isso significa que a organização estrutural era maior antes da fusão.

Comparando os compostos da série **6** com compostos semelhantes na série **5**, observamos que as temperaturas de fusão e entalpias são ligeiramente mais baixas. Isso sugere que as cadeias reduzem a intensidade do empacotamento lateral dos materiais.

**Figura 17.** Gráfico das temperaturas de transições de fases dos compostos sintetizados.



Nós esperávamos que os compostos **6a-d** resultassem em uma estrutura do tipo policatenar, mas com menor simetria. Pois moléculas policatenar semelhantes derivadas de acilhidrazonas simétricas e não simétricas, amidas e di-hidrazidas mostraram mesomorfismo estável <sup>4,50-52</sup>. No entanto, neste caso, a cadeia lateral longa resultou na extinção do mesomorfismo. A falta de mesomorfismo nas azinas policatenárias é uma forte indicação de que a ausência de interações de ligações de hidrogênio intermoleculares dificulta um empacotamento e automontagem adequados, o que é crucial para o mesomorfismo.

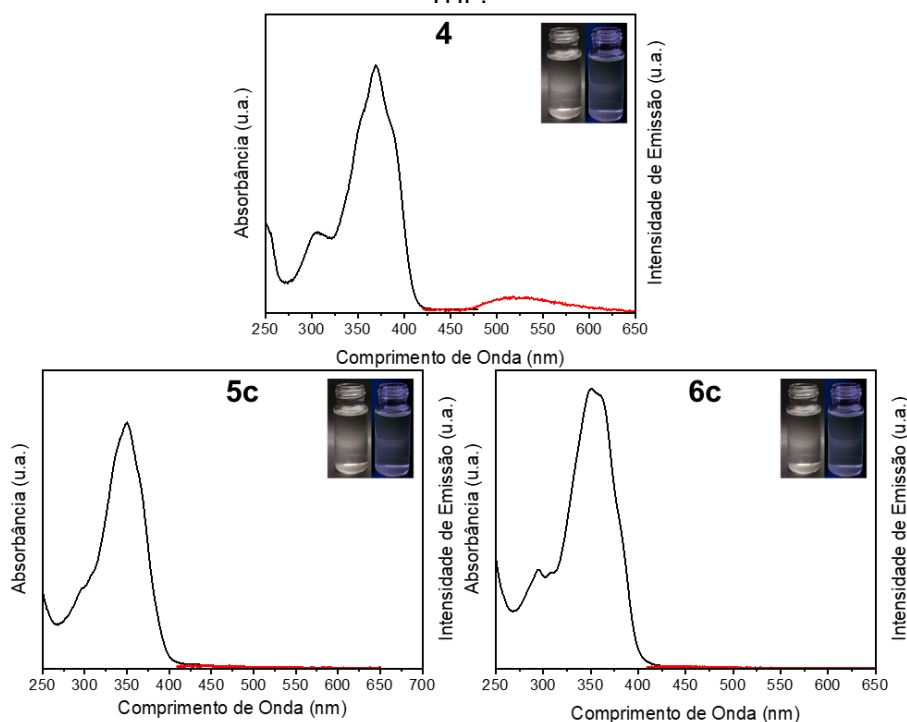
#### 4.5 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

#### 4.5.1 Estudo em Solução

Inicialmente as propriedades fotofísicas dos compostos foram estudadas em solução de THF ( $10^{-5}$  M). Para isso, medições de absorção UV-vis e fotoluminescência foram realizadas em soluções para os compostos **4**, **5c** e **6c**. Os parâmetros fotofísicos de nossos estudos estão resumidos na **Tabela 4** e os espectros de absorção e fluorescência estão na **Figura 18**.

Os resultados mostram que estas benzalazinas não são luminescentes em solução. Para o composto **4**, embora possua *orto*-OH, em solução diluída a ligação N – N rotaciona livremente favorecendo o decaimento não radiativo do estado excitado. Já para os compostos da série **5** e **6** Os espectros de fotoluminescência apresentaram bandas muito fracas e planas, variando de 420 a 500 nm ( $\phi_f \sim 0,001$ ). A fraca fluorescência é creditada às rotações intramoleculares dinâmicas das moléculas em solução, levando ao decaimento não radiativo do estado excitado e à ausência de um grupo *orto*-OH que elimina a possível ligação de H com o nitrogênio na azina, levando à Extinção Causada por Agregação-(ACQ) do empilhamento  $\pi$ - $\pi$  de núcleos aromáticos no sólido <sup>53</sup>.

**Figura 18.** Espectros de absorção e fotoluminescência para os compostos **4**, **5c** e **6c** em solução de THF.



**Tabela 4.** Parâmetros fotofísicos estudados para os compostos **4**, **5c** e **6c** em solução de THF.

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon^a$ $\times 10^4$	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	$\Delta\nu_{\text{st}}^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_F^c$ (%)
<b>4</b>	THF	369	5,21	526	8089	<0,1
<b>5c</b>	THF	350	6,61	- <sup>d</sup>	-	<0,1
<b>6c</b>	THF	407	3,74	- <sup>d</sup>	-	<0,1

<sup>a</sup> coeficiente de absorvidade molar, unid:  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Deslocamento Stokes; <sup>c</sup> Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinino ( $\Phi_f = 0.546$  in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) para as soluções; <sup>d</sup> bandas planas e muito fraca sem picos.

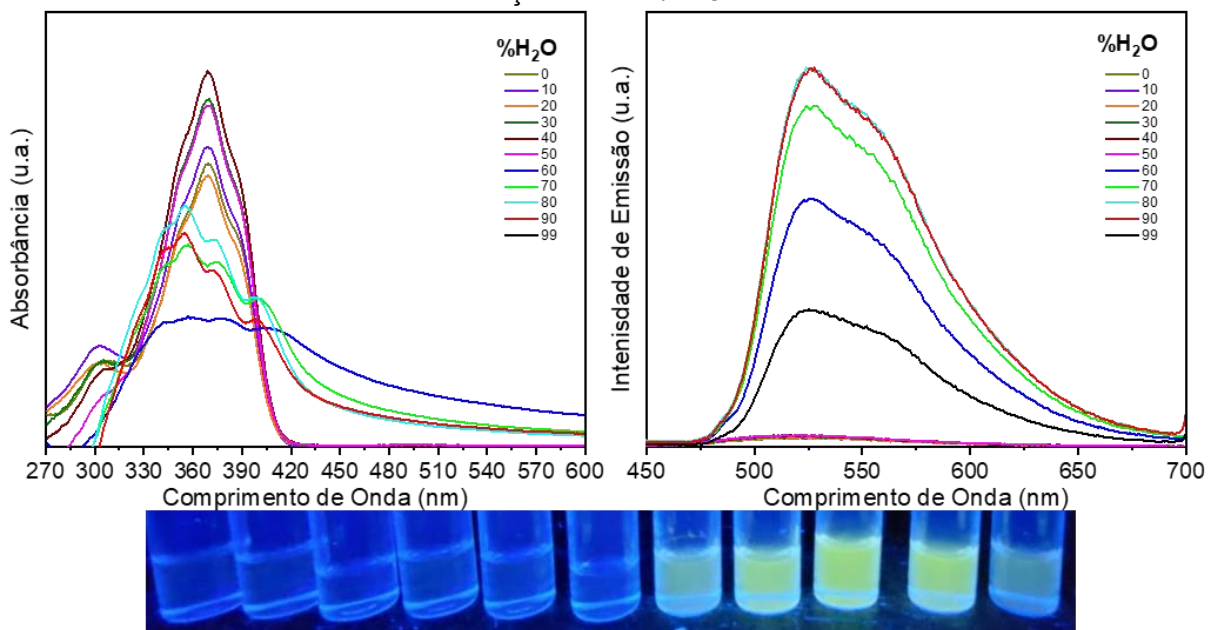
#### 4.5.2 Estudo de AIE do composto **4**

Estruturas semelhantes ao composto **4** com grupos *orto*-OH estão entre os exemplos mais estudados na literatura de emissores de estado sólido e suas propriedades fotofísicas são bem compreendidas no estado sólido e na forma de nanoagregados em solução<sup>54</sup>. Estes compostos apresentam um aumento na eficiência de fluorescência no estado sólido ou agregado devido ao fenômeno de Emissão Induzida por Agregação – (AIE). Como a rotação de N – N é inibida, as moléculas são compactadas e formam agregados. Além disso, as formas ceto e enol são criadas através do processo ES IPT, o que é possível devido à presença deste *orto*-OH na molécula, que permite ligações de hidrogênio intramoleculares.

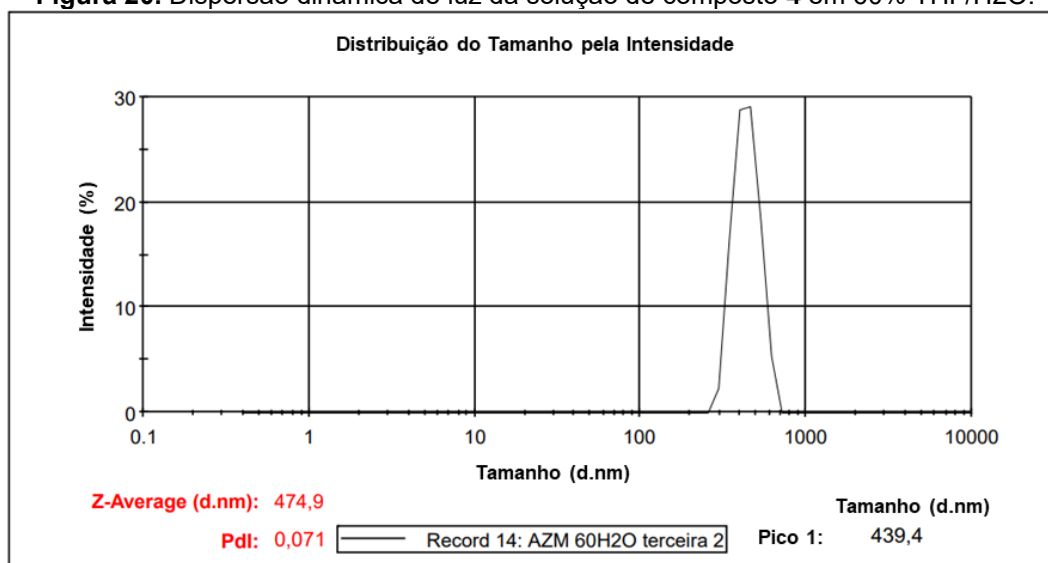
Os espectros UV-vis e fotoluminescência do composto **4** foram medidos em diferentes misturas de THF/água com frações crescentes de água ( $f_w$  0-99%) para uma visão de suas propriedades de AIE (**Figura 19**).

A intensidade de emissão aumentou em 60% indicando a formação de nanoagregados. A um  $f_w$  de 90%, o composto **4** era cerca de 34 vezes mais emissivo do que no THF puro. O tamanho médio dos agregados é de 439 nm para **4** em suspensão homogênea de 60% de  $f_w$ , medido por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) (**Figura 20**).

**Figura 19.** Espectros de absorbância e fluorescência do composto **4** em solução com diferentes frações de THF/H<sub>2</sub>O.

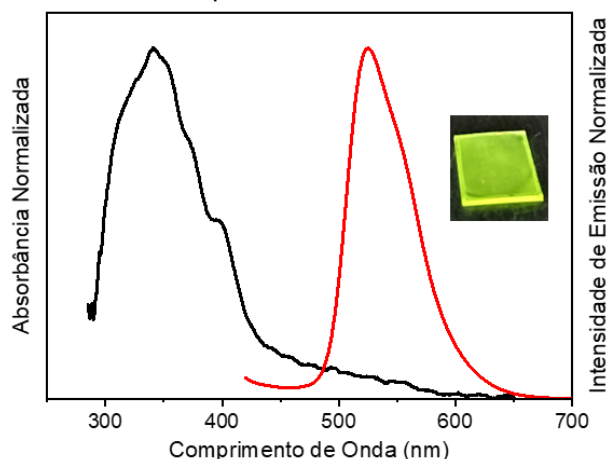


**Figura 20.** Dispersão dinâmica de luz da solução de composto **4** em 60% THF/H<sub>2</sub>O.



O filme sólido obtido para o composto **4** mostrou uma forte banda de absorção centrada em 340 nm e uma banda de fotoluminescência amarelo esverdeada com pico em 524 nm (**Figura 21**). O rendimento quântico foi medido em 18,5% usando um fotômetro de esfera integradora. Na verdade, outras orto-hidroxibenzilazinas semelhantes foram descritas como tendo rendimentos quânticos de 8 a 33%<sup>15,17</sup>.

**Figura 21.** Espectro normalizado de absorção (linha preta) e fotoluminescência (linha vermelha) para o composto **4** na fase sólida.

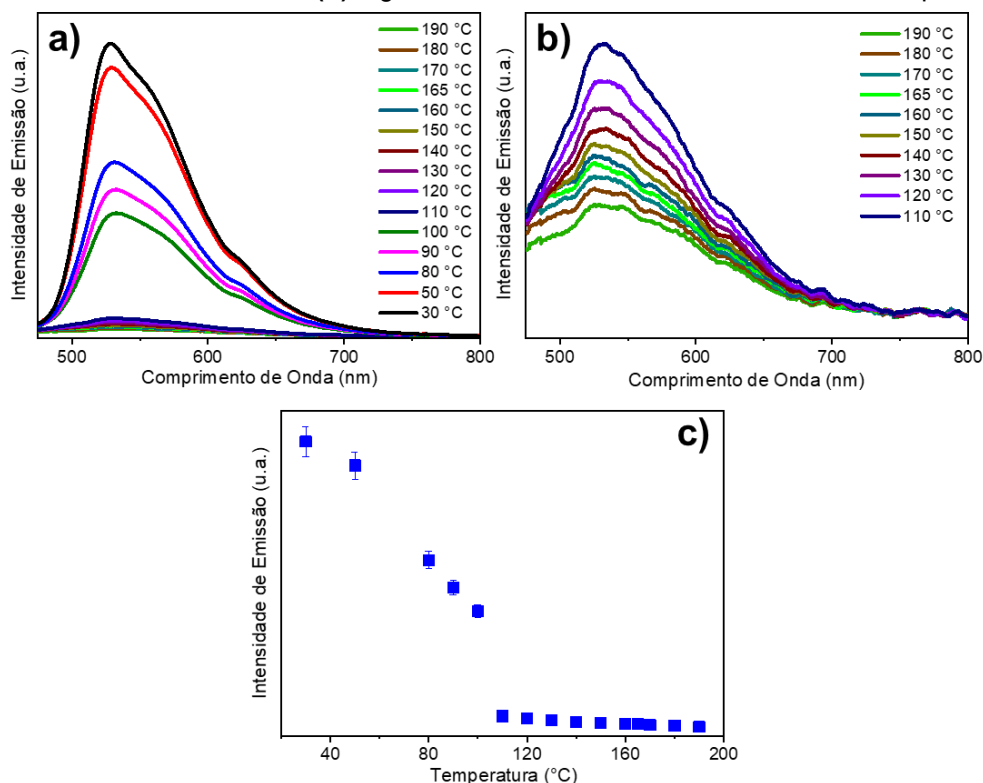


Investigamos a capacidade do AIE na fase esméctica. Para tanto, espectros de emissão do composto **4** foram medidos em diferentes temperaturas variando desde o cristal altamente organizado, passando pela fase SmC estruturada lamelar até o líquido isotrópico disperso aleatoriamente. Os resultados são apresentados na **Figura 22**.

A diminuição da intensidade da emissão com o aumento da temperatura é esperada devido ao favorecimento de processos de decaimento não radiativos em temperaturas mais elevadas<sup>25</sup>. Porém, como podemos ver na **Figura 22c**, a diminuição da intensidade de emissão é linear passando de CrI para CrII, e apresenta uma queda significativa ao entrar na fase SmC, mantendo uma tendência linear com ligeiro declínio até atingir o líquido isotrópico.

Os resultados mostraram claramente que o fenômeno AIE do composto **4** é muito afetado pela mudança na organização molecular no Fase SmC. A fase SmC exibe interações de moléculas laterais em um arranjo paralelo e em camadas, ainda com rotação molecular desimpedida. Nesta fase, as ligações de H intramoleculares são provavelmente favorecidas em relação às ligações de H intermoleculares encontradas na organização da fase cristalina, que possui maior empilhamento lateral de moléculas sem liberdade rotacional.

**Figura 22.** Espectros de emissão em diferentes temperaturas para o composto **4** (a), expansão de intensidades entre 110 e 190 °C (b) e gráfico de intensidade de emissão versus temperatura (c).



O difratograma da fase cristalina visto na **Figura 16** com mais picos em ângulos amplos que apoia este argumento. O aumento da emissão não pode ser sustentado pelas moléculas agregadas na ordem SmC. Isto sugere que as ligações de H intramoleculares podem dificultar o mecanismo AIE, aumentando o decaimento não radiativo devido às rotações moleculares.

#### 4.5.1 Emissão Induzida por Protonação em solução e em fase sólida por benzalazinas sem grupo orto-OH

Observamos que os compostos da série **5** e **6** são luminescentes em solução e na fase sólida quando em contato com meios ácidos (solução aquosa de HCl e vapor de HCl em seus filmes sólidos). Os compostos das séries **5** e **6** têm em comum a ausência de grupos orto-OH. Portanto, todos eles não eram luminescentes no estado sólido e medidas em soluções, já relatadas nesse trabalho mostraram que estas benzalazinas também não eram luminescentes em solução.

A Emissão Induzida por Protonação (PIE) é um termo que pode ser aplicado a moléculas não fluorescentes em seu estado sólido ou solução que se tornam emissivas quando expostas a um ambiente ácido. Para investigar ainda mais esse

fenômeno, realizamos medições ópticas para estudar o possível acidocromismo em solução e filme para compostos análogos com cadeias deciloxi (compostos **4**, **5c** e **6c**). Os parâmetros fotofísicos de nossos estudos estão resumidos em **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Parâmetros fotofísicos estudados para os compostos **4**, **5c** e **6c** em contato com HCl.

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon^a$ $\times 10^4$	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	$\Delta\nu_{\text{st}}^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_F^c$ (%)	
<b>4</b>	THF	369	5,21	526	8089	<0,1
	THF + HCl	367	5,19	523	8085	<0,1
	Filme	340	-	524	10328	18,5
	Filme + HCl	342	-	520	10322	18,3
<b>5c</b>	THF	350	6,61	- <sup>d</sup>	-	<0,1
	THF + HCl	352	4,81	515	8992	9,0
	filme	349	-	- <sup>d</sup>	-	<0,1
	filme + HCl	330	-	535	11611	10,6
<b>6c</b>	THF	407	3,74	- <sup>d</sup>	-	<0,1
	THF + HCl	413	2,57	500	4213	6,0
	filme	350	-	- <sup>d</sup>	-	<0,1
	filme + HCl	385	-	537	7352	8,8

<sup>a</sup> coeficiente de absortividade molar, unid:  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Deslocamento Stokes; <sup>c</sup> Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinino ( $\Phi_f = 0.546$  in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) para as soluções; Para os filmes  $\Phi_f$  foi medido usando uma esfera integradora; <sup>d</sup> bandas planas e muito fraca sem picos.

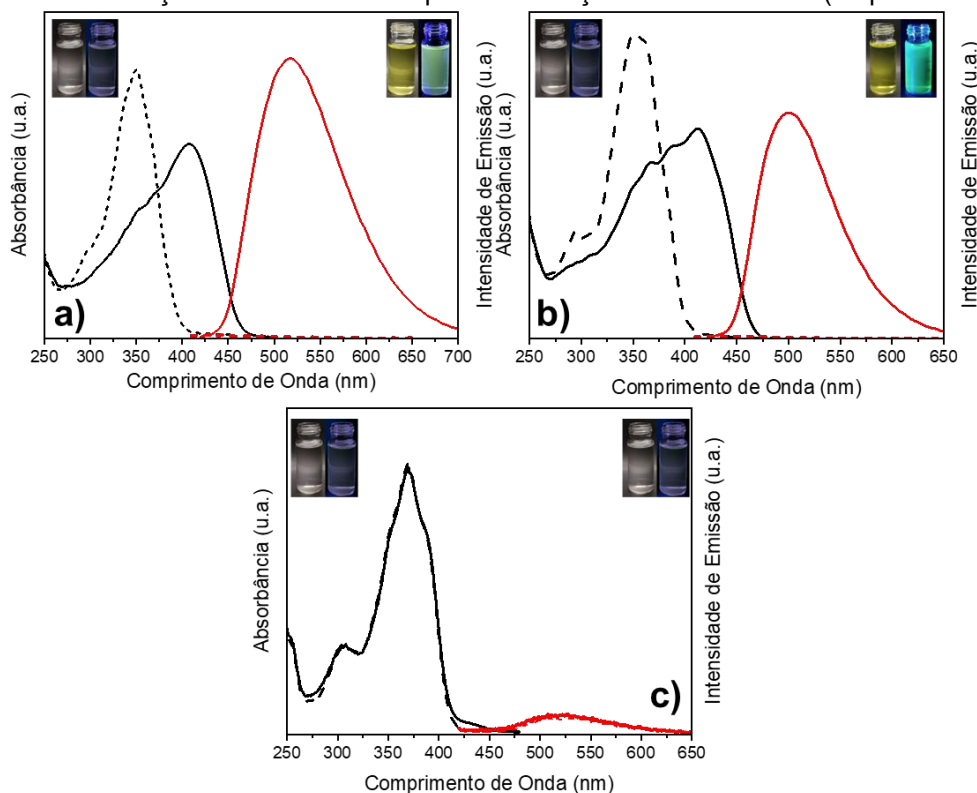
Os gráficos na **Figura 23** mostram os espectros de absorção UV-vis e fotoluminescência dos compostos **4**, **5c** e **6c** em soluções de THF ( $10^{-5} \text{ M}$ ), antes e depois da mistura com solução de HCl (10%).

Após a acidificação, as soluções transparentes dos compostos **5c** e **6c** em THF tornaram-se amareladas com notáveis mudanças batocrômicas em suas bandas UV, de 350 a 407 nm e de 352 a 413 nm para **5c** e **6c**, respectivamente. A fluorescência nestas soluções ácidas resultantes aumentou cerca de 60 a 90 vezes em comparação com antes da adição ao HCl com bandas de emissão centradas em 515 nm ( $\phi_f = 0,09$ ) e 500 nm ( $\phi_f = 0,06$ ) para **5c** e **6c**, respectivamente.

As propriedades ópticas do composto **4** em solução de THF não se alteraram na presença de HCl (**Tabela 5** e **Figura 23c**). Na verdade, foi relatado que as saliciladazinas mantêm sua intensidade de emissão constante em suspensões agregadas em  $\text{pH} < 7$ , enquanto uma benzalazina derivada de 3-metil-4-hidroxibenzaldeído aumentou a emissão em misturas de PMMA (polimetilmetacrilato) quando dopada com  $\text{HCl}^2$ . O grupo *orto*-OH pode estar evitando a protonação do

cromóforo, ou sua forma protonada se comporta de maneira diferente. É notável que as benzalazinas como as séries **5** e **6** se comportem de forma tão diferente na presença de HCl em comparação com o que ocorreu com a **4**.

**Figura 23.** Espectros de absorção UV-vis (linhas pretas) e emissão (linhas vermelhas) de (a) **5c**, (b) **6c** e (c) **4**, em solução de THF ( $10^{-5}$  M) (tracejado) e após mistura com HCl 10% (traço sólido). As inserções são fotos das respectivas soluções sob luz natural (esqu

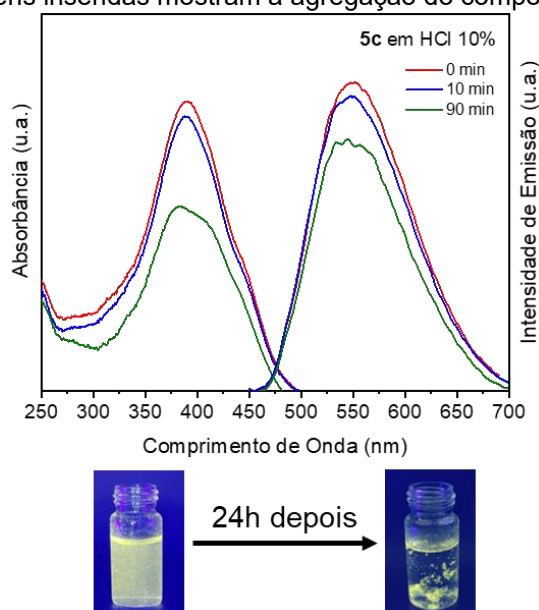


Observamos que as soluções amarelas de ambos os compostos em meio ácido separam lentamente fases, nas quais são visualizados agregados luminescentes (**Figura 24**). Os espectros UV-vis e fotoluminescência das amostras mostraram uma pequena diminuição nas intensidades ao longo do tempo. Isso pode ser explicado pela formação desses agregados com a protonação do nitrogênio nas azinas da solução.

A protonação levou a um cromóforo com maior efeito *push-pull*, explicando as mudanças batocrômicas em seus espectros<sup>55</sup>. Embora a razão para esta molécula emitir melhor quando protonada ainda não esteja clara, acreditamos que esta emissão induzida por protonação pode ser via restrição de rotações internas na fase aquosa predominante da solução de HCl aliada a alguma extensão da transferência de prótons no estado excitado, fatores típicos encontrados em azinas com características de AIE<sup>35</sup>.

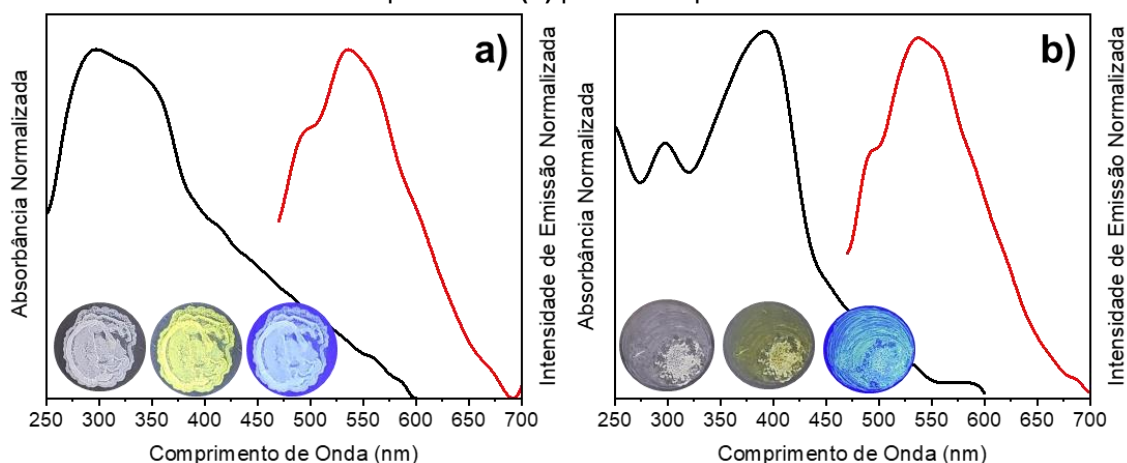


**Figura 24.** Espectros de absorção e emissão para o composto **5c** feitos ao longo do tempo depois do contato com HCl. As imagens inseridas mostram a agregação do composto com o passar do tempo.



Medições ópticas foram realizadas no filme sólido de **5c** e **6c** (**Figura 25**). Para o composto **6c**, após contato com vapores de HCl concentrado, a cor das amostras passou do branco para o amarelo (assim como ocorreu com suas soluções) indicando a formação de um bom cromóforo após a protonação, com banda de absorvância máxima em 385 nm, deslocado para o azul em relação ao observado em solução. Este deslocamento para azul pode ser explicado por uma diminuição na extensão da conjugação para a estrutura nos agregados, no estado fundamental. O espectro fotoluminescência mostrou um pico máximo de emissão em 537 nm, com um deslocamento de Stoke de  $7352\text{ cm}^{-1}$  após a protonação. O composto **5c** também exibiu comportamento semelhante, com banda de emissão centrada em 535 nm.

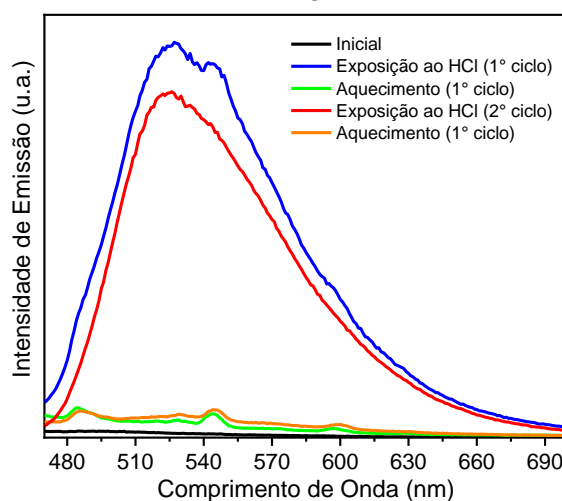
**Figura 25.** Espectro de absorção e emissão após o contato com os vapores de HCl, (a) para o composto **5c** e (b) para o composto **6c**.



#### 4.5.2 Termoreversibilidade e possível explicação para o fenômeno de Emissão Induzida por Protonação nos compostos

Descobrimos que a emissão de benzalazinas induzida por protonação era termicamente reversível. Ao aquecer os filmes após contato com HCl, ele se transformou no composto não luminescente original. Após nova exposição ao HCl, o composto apresentou as mesmas características de emissão. Este processo foi repetido duas vezes sem identificar quaisquer alterações visuais no material e na sua emissão de luz (**Figura 26**).

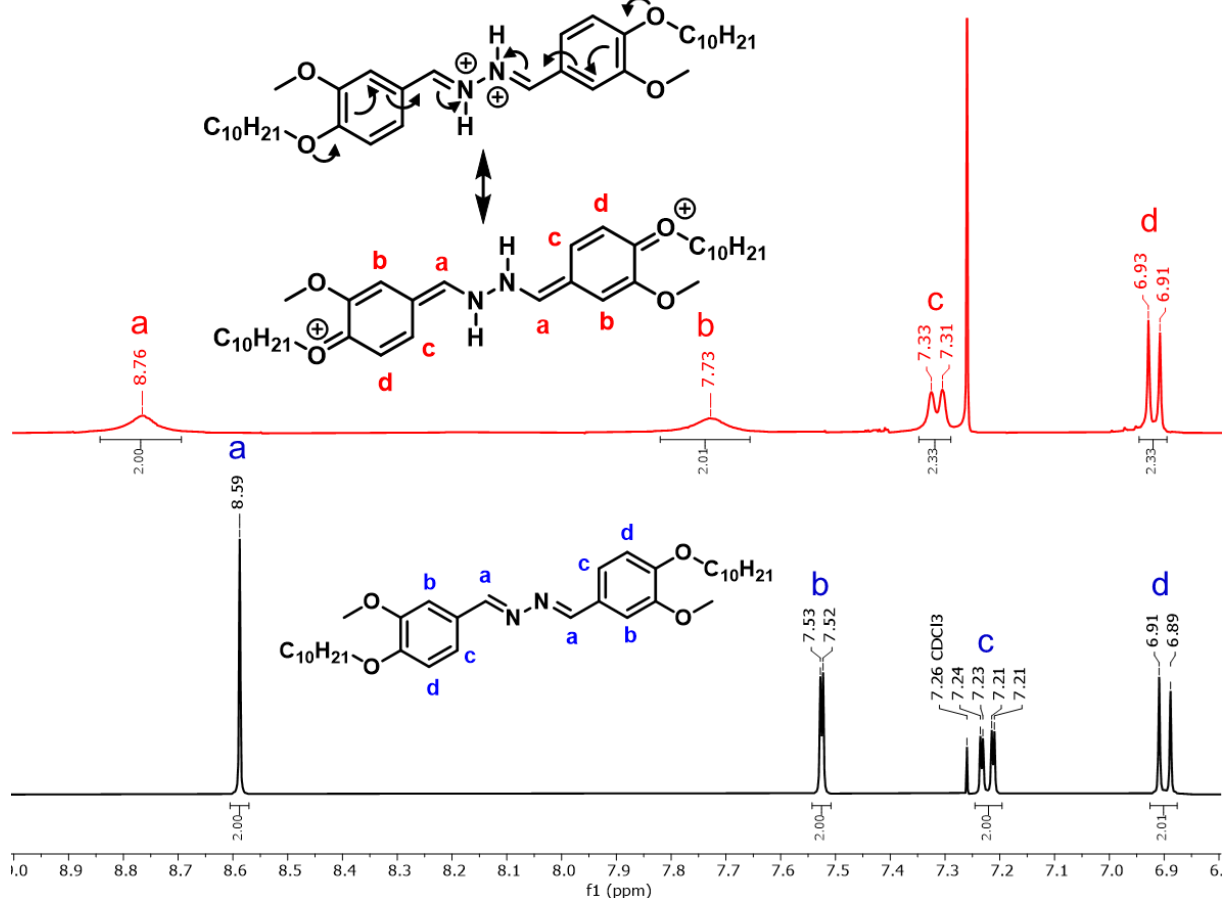
**Figura 26.** Espectro de emissão de ciclos termorreversíveis do composto **6c** após contato com vapor de HCl.



Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5c** antes e depois do contato com HCl foram apresentados na **Figura 27**. Os desdobramentos dos hidrogênios

permaneceram os mesmo em ambos os testes, indicando a permanência da simetria nas partes mesogênicas da estrutura. Assim, é provável que um dipolo forte seja gerado devido à protonação de ambos os nitrogênios, isso explicaria os pequenos deslocamentos químicos observados para os hidrogênios aromáticos da estrutura protonada. Além disso, as duas estruturas canônicas ilustram as movimentações dos elétrons nas estruturas após a protonação. Essas movimentações de elétrons  $\pi$  nas partes mesôgenas são responsáveis pela coloração amarela do cromóforo formado.

**Figura 27.** Espectros RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5c** antes (linha preta) e após (linha vermelha) o contato com HCl.

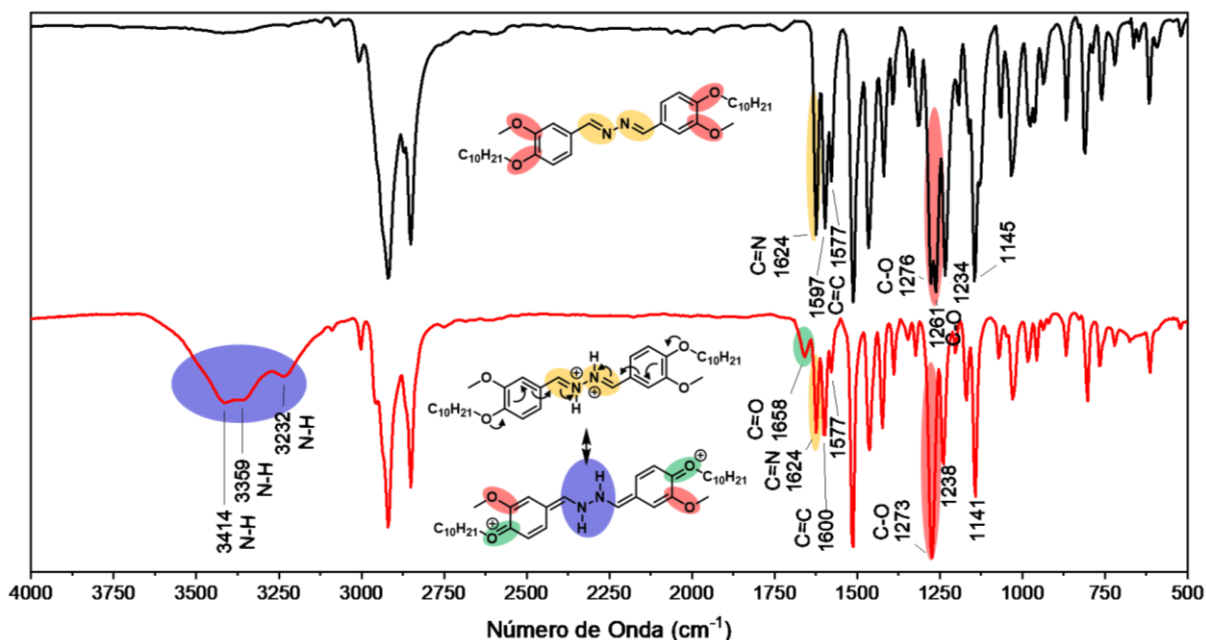


Outra possibilidade seria uma possível troca de prótons entre átomos de nitrogênio vizinhos, no entanto a forma gauche dessa estrutura colocaria o próton em uma posição *anti* em relação ao orbital que contém o par de elétrons não ligantes do outro nitrogênio, e isso impossibilitaria a sobreposição dos orbitais, dificultando a troca do próton entre os nitrogênios.

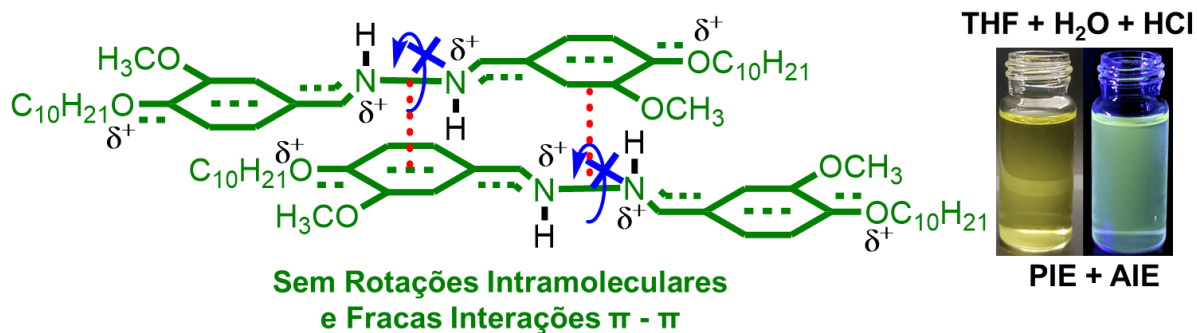
As estruturas propostas exibidas na **Figura 27**, também foram baseadas nos dados dos espectros de IV antes e depois do contato com o vapor de HCl (**Figura 28**).

Confirmamos a protonação da benzalazinas pela presença de bandas de estiramento N–H em torno de  $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  e pela diminuição da intensidade e modificação no padrão de bandas de estiramento C=N ( $1624 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, uma pequena banda surgiu em  $1658 \text{ cm}^{-1}$  e foi atribuída a ligação C=O, formada pelos grupos alcóxila, tendo em vista que a benzalazina pode ser protonada no nitrogênio e o efeito doador de elétrons pelos grupos alcóxila é aumentado. Esse fato corrobora com a diminuição da intensidade de picos na região  $1276-1261 \text{ cm}^{-1}$  referente as ligações C-O do composto protonado.

**Figura 28.** Espectros de IV do composto **5c** antes (linha preta) e após (linha vermelha) o contato com HCl.



Na **Figura 29** é mostrado diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência desse novo cromóforo. As protonações devem aumentar a barreira energética rotacional da ligação C-C adjacente ao N da Azina, fazendo o mesmo efeito que as *orto*-OH<sup>20</sup>. Nos agregados, o empilhamento é curto o suficiente para que as moléculas se acomodem firmemente para eliminar as rotações internas N – N e alcançar o AIE posteriormente. De qualquer forma, é digno de nota que algumas interações  $\pi - \pi$  intermoleculares e interações face a face entre duas moléculas vizinhas ainda são possíveis. Isso pode ser uma possível razão para o rendimento quântico seja moderado para o cromóforo.

**Figura 29.** Diagrama esquemático do mecanismo de fluorescência desse novo cromóforo.

Essa emissão inédita para a benzalazinas simétricas sem *orto*-OH é fascinante, visto que até o momento da redação deste trabalho, a emissão de benzalazinas simétricas sem *orto*-OH foi relatada apenas quando incorporadas em uma matriz polimérica<sup>18</sup>. Os autores explicaram essa emissão pela excitação da banda agregada no UV, que forma agregados J. Os agregados J restringem a flexibilidade das rotações da azina através de uma combinação de interações intra e intermoleculares entre moléculas adjacentes.

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES**

## 5 CONCLUSÕES

Sintetizamos com sucesso os derivados aldólicos *O*-alquilados e resolvemos problemas de quimiosseletividade na monoquilação do 2,4-dihydroxidobenzaldeído. Então, a partir dos derivados aldólicos sintetizamos uma benzalazina simétrica com *orto*-OH e duas novas séries de benzalazinas simétricas **5a-d** e **6a-d**. Todas as estruturas químicas foram caracterizadas por espectros de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e HRMS.

Apesar de forma anisotrópica dos compostos das séries **5a-d** e **6a-d**, nenhum exibiu fases líquidas cristalinas. No entanto, a presença do grupo *orto*-OH no composto **4** produziu um núcleo mais rígido levando a uma fase SmC enantiotrópica estável em uma ampla faixa de temperatura. Também demonstramos que o arranjo molecular na fase SmC diminuiu significativamente a propriedade AIE presente neste composto por rotações intramoleculares desimpedidas.

Comprovamos com sucesso as propriedades AIE do composto **4** estudando as propriedades fotoluminescentes no estado agregado a partir de um sistema ternário usando THF como solvente “bom” e água como solvente “ruim”. Registramos os espectros de absorção e luminescência para diferentes frações de água desse sistema e por fim, medimos que o tamanho médio dos agregados é de 439 nm.

A presença de um grupo metoxi na posição 3 na série **5** ou de grupos alcóxila na posição 2 na série **6** interrompeu o mesomorfismo que é conhecido por existir em moléculas sem esses grupos. Por outro lado, para emissores de estado sólido, os dipolos laterais -OR poderiam aumentar o empacotamento da cadeia lateral nos estados agregados e ajudar a evitar qualquer ACQ, se pelo menos as rotações moleculares pudessem ser interrompidas.

Nessas condições, demonstramos que com a protonação em ambiente de HCl (solução ou vapor) tais compostos (série **5** e **6**) tornam-se bons cromóforos que apresentam fluorescência. Isto é, uma simples protonação desses compostos foi capaz de gerar dipolos nas estruturas e junto com a agregação interromper as rotações moleculares evitando o efeito ACQ. Observamos ainda que a protonação dessas benzalazinas em estado sólido podem ser termicamente reversíveis. Essa propriedade interessante pode ser útil no projeto de novos materiais com capacidade de detecção de ácidos.

# **CAPÍTULO 6: SEÇÃO EXPERIMENTAL**



## 6 SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 6.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

#### 6.1.1 Caracterização Estrutural

Os espectros de IV foram registrados em um espectrômetro infravermelho *Shimadzu* ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) IR Prestige-21, em discos de KBr. Os espectros de RMN foram obtidos com um espectrômetro *Varian Mercury* 500 MHz, operando a 400 MHz para RMN de  $^1\text{H}$  e 100 MHz para RMN de  $^{13}\text{C}$  usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. A espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) foi realizada num espectrômetro de massa micro-TOF III (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). As amostras foram preparadas em MeOH ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e infundidas na fonte ESI a uma vazão de  $5 \mu\text{L min}^{-1}$ . As condições da fonte ESI (+) foram as seguintes: tensão capilar 4500 V, temperatura capilar de transferência 200 °C, gás seco  $4,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e deslocamento da placa final 500 V. Os espectros de massa foram adquiridos e processados usando o *software Compass Data Analysis* (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha).

#### 6.1.2 Análises Térmicas

Os pontos de fusão e as transições de fase foram determinados utilizando um microscópio óptico polarizado *Olympus BX53* acoplado a um estágio de aquecimento Mettler Toledo FP-82, enquanto as micrografias ópticas foram obtidas usando uma câmera digital *Olympus DP73* acoplada ao microscópio. As transições térmicas e os valores de entalpias associadas foram determinados por medições DSC, realizadas utilizando um calorímetro DSC Q2000 (TA Instruments) equipado com sistema de resfriamento RCS90, com taxa de aquecimento/resfriamento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 6.1.3 Medidas de Difração de Raio-X

As medições de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas por um difratômetro X'Pert PRO (PANalytical) usando feixe  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), uma potência

aplicada de 1,2 kVA e usando o detector X'Celerator para coletar a radiação difratada. Durante as medições, a variação de temperatura foi controlada pela TCU2000 – Unidade de Controle de Temperatura (Anton Paar). A varredura foi realizada em modo contínuo de 2° a 30° (ângulo 2θ) durante o resfriamento do líquido isotrópico até a temperatura ambiente. O composto foi colocado em uma placa de vidro, aquecido até a fase isotrópica e rapidamente resfriado até a temperatura ambiente para obtenção das amostras.

#### 6.1.4 Medidas de UV e Fluorescência

Para o composto **4**, os espectros de absorção em fase sólida foram coletados por um espectrofotômetro *Ocean Optics* (Modelo USB4000). Os espectros de emissão dos filmes foram adquiridos utilizando espectrofotômetro de fluorescência Hitachi (Modelo F-7000), com excitação em 390 nm. Os rendimentos quânticos foram determinados usando um *Hamamatsu Photonics Absolute Quantum Yield System* modelo c9920-02 G. Essas medições foram realizadas em filmes depositados por *spin-coating* em substratos de vidro a 2.000 rpm por 30 s a partir de solução de 10 mg/mL usando THF como solvente.

Para determinar a emissão em função da temperatura, o filme fundido foi colocado em sobre uma placa de aquecimento (Mettler Toledo FP-82) e iluminado com uma lâmpada UV. Os espectros de emissão foram capturados utilizando um espectrofotômetro *Ocean Optics* (Modelo USB4000) com fibra óptica colocada próxima ao filme.

Para o estudo de protonação dos filmes dos compostos **4**, **5c** e **6c** os espectros de absorção foram coletados por um espectrofotômetro Agilent Cary 60. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando espectrofotômetro de fluorescência Agilent Cary Eclipse. Os rendimentos quânticos foram determinados comparando os dados adquiridos pela análise anterior. Essas medições foram realizadas em filmes depositados em lamínulas de vidro a partir de solução de 10 mg/mL usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente.

Para as soluções, os espectros UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro Agilent Cary 60. Os espectros de fotoluminescência foram realizados em um espectrômetro de fluorescência Agilent Cary Eclipse. Para isso, as soluções concentradas de **4**, **5c** e **6c** foram preparadas em THF (10<sup>-3</sup> M) e diluídas

para formar soluções de  $10^{-5}$  M. Os estudos de emissão induzida por protonação foram realizados praticando o seguinte protocolo: 50  $\mu$ L da solução concentrada da respectiva benzalazina em THF ( $10^{-3}$  M) foram adicionados a uma solução aquosa de HCl (10%) para dar soluções finais de  $10^{-5}$  M.

Os rendimentos quânticos de fluorescência das soluções foram estimados em relação ao sulfato de quinina padrão ( $\Phi_{fp} = 0,546$ ;  $[\text{I}] = 0,5$  M em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), seguindo a seguinte equação (1):

$$\Phi_{fa} = \Phi_{fp} \cdot \left(\frac{I_a}{I_p}\right) \cdot \left(\frac{1 - 10^{-ABS_p}}{1 - 10^{-ABS_a}}\right) \cdot \left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 \quad (1)$$

onde  $\Phi_{fp}$  é o rendimento quântico de fluorescência do padrão sulfato de quinina;  $I_a$  e  $I_p$  correspondem aos valores de integração da área do espectro de emissão de fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente;  $ABS_a$  e  $ABS_p$  correspondem aos valores de absorvância de amostra e padrão respectivamente;  $n_a$  e  $n_p$  são os índices de refração das soluções da amostra e padrão respectivamente.

## 6.2 MATERIAIS E REAGENTES

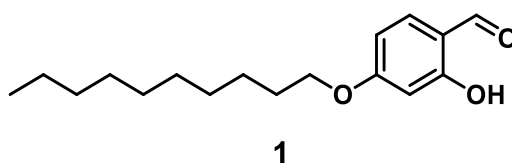
Os materiais e reagentes foram obtidos comercialmente e não passaram por processos adicionais de purificação: Etanol absoluto 99,8% P.A (Dinâmica); Solução etanólica de Hidrazina 1,0 mol/L(Sigma-aldrich); 1-Bromobutano (Sigma-Aldrich); 1-Bromooctano (Sigma-Aldrich); 1-Bromodecane (Sigma-Aldrich); 1-Bromododecano (Sigma-Aldrich); Bicarbonato de Potássio Anidro (Neon); Carbonato de Potássio Anidro (Neon); Iodeto de Potássio (Neon); 2-Butanona (Sigma-Aldrich); Hidróxido de Sódio (Neon); Sulfato de Sódio anidro (Neon); N,N-dimetilmetanamida (DMF) seco (Neon); Diclorometano (Biograde); Acetato de Etila (Neon); hexano (Neon); 2,4-dihidroxidobenzaldeído (Sigma-Aldrich) e 4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeido (Vanilina) (Merck).

## 6.3 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

### 6.3.1 Procedimento para síntese do composto 1 e seus respectivos dados espectroscópios

Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo secante, uma mistura de 2,4-dihidroxibenzaldeído (0,82 g, 6 mmol), 1-Bromodecano (0,66 g, 3 mmol) e  $K_2HCO_3$  (0,30 g, 3 mmol) foi dissolvida em  $CH_3CN$  (15 mL). O sistema foi posto à temperatura de 80 °C e agitação constante até o final da reação que foi determinado por TLC. A mistura reacional foi filtrada à vácuo, e a fase orgânica passou por extração líquido-líquido com acetato de etila (20 mL), água destilada e solução de NaOH (1M, 20 mL). A fase orgânica foi seca com  $Na_2SO_4$  e o solvente evaporado utilizando um rotaevaporador. O produto foi purificado por coluna cromatográfica com o eluente acetato/hexano (3:7).

#### 4-(deciloxi)-2-hidroxibenzaldeído (1)



**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 7 horas

**Rendimento:** 19%

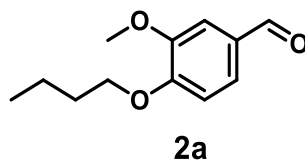
**RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  11,47 (s, 1H), 9,70 (s, 1H), 7,41 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H), 6,52 (dd,  $J = 8,6, 2,4$  Hz, 1H), 6,41 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H), 4,00 (t,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 1,84 – 1,74 (m, 2H), 1,44 (p,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 1,39 – 1,22 (m, 12H), 0,93 – 0,84 (m, 3H). **RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  194,42, 166,62, 164,67, 135,33, 115,15, 108,92, 101,20, 77,41, 76,91, 68,75, 32,02, 29,66, 29,43, 29,06, 26,05, 22,81, 14,24.

#### 6.3.2 Procedimento geral para sínteses dos compostos da Série **2a-d** e seus respectivos dados espectroscópios

Em um balão de 125 mL equipado com um condensador, uma mistura de 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (1,52 g, 10,0 mmol), o respectivo 1-Bromoalcano (10,0 mmol),  $K_2CO_3$  (4,14 g, 30 mmol) e KI (quantidade catalítica) foi dissolvida em 2-butanona (40 mL), posta sob refluxo (~80 °C) e agitação constante até o fim da reação que foi determinado por TLC. A mistura reacional foi filtrada à vácuo, e a fase orgânica passou por extração líquido-líquido com  $CH_2Cl_2$  (30 mL) e solução de NaOH (1M, 30

mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente evaporado utilizando um rotaevaporador.

#### 4-butoxi-3-metoxibenzaldeído (2a)



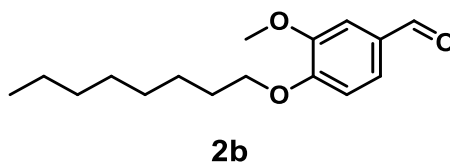
**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 8 horas

**Rendimento:** 47%

**IV (KBr):** 2958, 2935, 2973, 2835, 2727, 1693, 1265  $\text{cm}^{-1}$

#### 3-metoxi-4-(octiloxi)benzaldeído (2b)



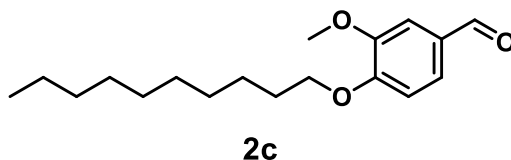
**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 17 horas

**Rendimento:** 61%

**IV (KBr):** 2054, 2723, 1693, 1269  $\text{cm}^{-1}$

#### 4-(deciloxi)-3-metoxibenzaldeído (2c)



**Aspecto físico:** sólido branco

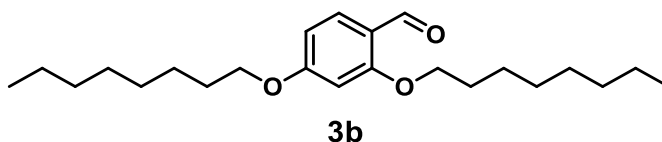
**Tempo de reação:** 10 horas

**Rendimento:** 54%

**IV (KBr):** 2850, 2727, 1693, 1269  $\text{cm}^{-1}$

#### 4-(dodeciloxi)-3-methoxibenzaldeído (1d)





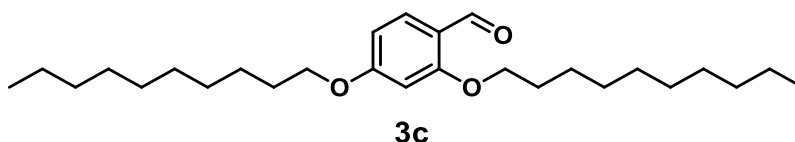
**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 3 horas

**Rendimento:** 83%

**IV (KBr):** 3074, 2927, 2854, 2762, 1678, 1604, 1022  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2,4-bis(deciloxi)benzaldeído (3c)



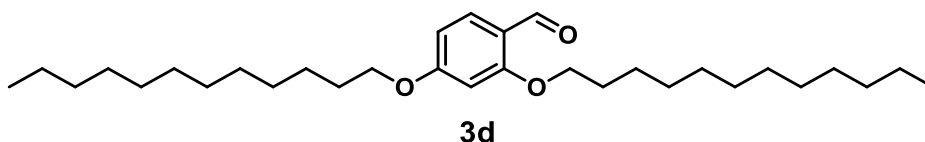
**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 3 horas

**Rendimento:** 91%

**IV (KBr):** 3070, 2924, 2854, 2762, 1681, 1604, 1018  $\text{cm}^{-1}$

### 2,4-bis(dodeciloxi)benzaldeído (3d)



**Aspecto físico:** óleo amarelado

**Tempo de reação:** 3 horas

**Rendimento:** 70%

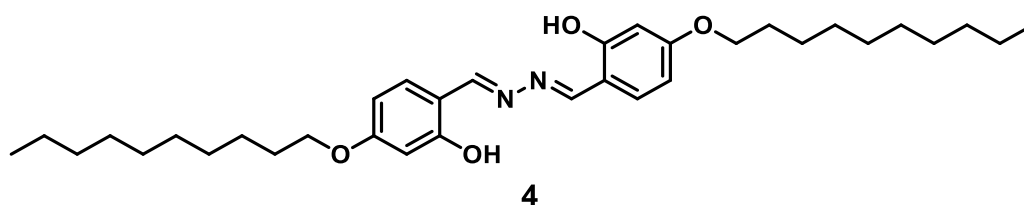
**IV (KBr):** 2916, 2850, 2769, 1666, 1600, 1261  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.3.3 Procedimento geral para síntese do composto 4 e das Séries 5-6 e seus respectivos dados espectroscópios

Em um balão de 50 mL, o aldeído correspondente (2-5 mmol) foi dissolvido em etanol (10 mL) sob agitação magnética. Em seguida, hidrazina (1 - 2,5 mmol, 10 mL de solução etanólica 0,25 M) foi adicionada lentamente durante 30 min. A mistura resultante foi aquecida em refluxo até o consumo total dos reagentes, determinado

por TLC. A mistura reacional foi resfriada até à temperatura ambiente e o precipitado foi filtrado e lavado com etanol frio. O produto bruto foi recristalizado em etanol.

**6,6'-((1E,1'E)-hidrazina-1,2-diilidenobis(metanoilideno))bis(3-(deciloxi)fenol)**  
(4)



**Aspecto físico:** sólido esverdeado

**Tempo de reação:** 4 horas

**Rendimento:** 80%

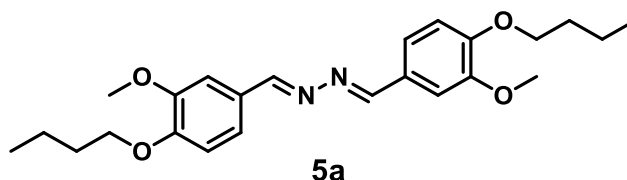
**Ponto de fusão:** Cr – 106 °C – SmC - 165 °C – Iso

**IV (KBr):** 3444, 2920, 2850, 1627, 1566, 1512, 1469, 1296, 1222, 1141, 1018, 856, 756 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 11,73 (s, 2H), 8,56 (s, 2H), 7,23 – 7,16 (m, 2H), 6,52–6,49 (m, 4H), 3,98 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 1,79 (m, 4H), 1,45 (m, 4H), 1,34–1,28 (m, 24H), 0,92 – 0,86 (m, 6H). **RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 163,47, 162,73, 161,73, 133,43, 110,93, 107,94, 101,67, 77,34, 77,02, 76,70, 68,30, 31,90, 29,57, 29,36, 29,32, 29,08, 25,99, 22,69, 14,12.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 553,4005, encontrado: 553,4002

**1,2-bis((E)-4-butoxi-3-metoxibenzilideno)hidrazina (5a)**



**Aspecto físico:** sólido branco

**Tempo de reação:** 7 horas

**Rendimento:** 72%

**Ponto de fusão:** 144-145 °C

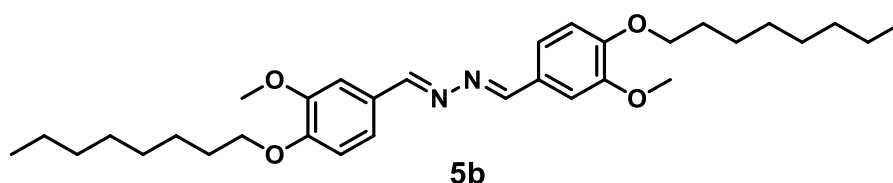
**IV (KBr):** 3009, 2954, 2927, 2870, 1624, 1508, 1261, 1145 cm<sup>-1</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 8,58 (s, 2H), 7,53 (d, 2H, J = 2,0 Hz), 7,23 (dd, 2H, J = 8,2, 2,0 Hz), 6,90 (d, 2H, J = 8,2 Hz), 4,07 (t, 4H, J = 6,7 Hz), 3,95 (s, 6H), 1,85 (m, 4H), 1,51 (m, 4H), 0,99 (t, 6H, J = 7,5 Hz). **RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 161,30, 151,62, 149,85, 127,21, 123,98, 112,13, 109,40, 68,84, 56,17, 31,23, 19,32, 13,96.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 413,2435, encontrado: 413,2375.

### 1,2-bis((E)-3-metoxi-4-(octiloxi)benzilideno)hidrazina (5b)



**Aspecto físico:** sólido branco

**Tempo de reação:** 7 horas

**Rendimento:** 69%

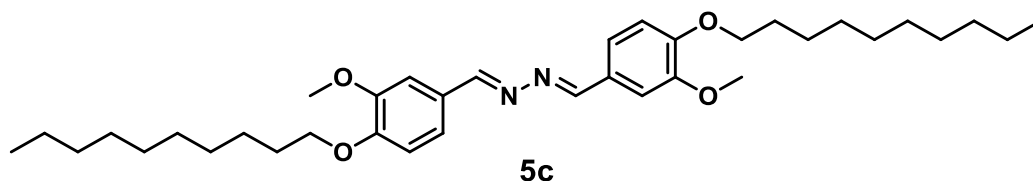
**Ponto de fusão:** 111-112 °C

**IV (KBr):** 3009, 2920, 2850, 1624, 1512, 1261, 1145 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 8,59 (s, 2H), 7,53 (d, 2H, J = 2,0 Hz), 7,22 (dd, 2H, J = 8,3, 1,5 Hz), 6,90 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 4,07 (t, 4H, J = 6,9 Hz), 3,95 (s, 6H), 1,87 (m, 4H), 1,50–1,29 (m, 20H), 0,88 (t, 6H, J = 6,8 Hz). **RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 161,36, 151,58, 149,79, 127,14, 124,01, 112,04, 109,28, 69,14, 56,14, 31,92, 29,46, 29,32, 29,15, 26,05, 22,77, 14,22.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 525,3687, encontrado: 525,3666.

### 1,2-bis((E)-4-(deciloxi)-3-metoxibenzilideno)hidrazina (5c)



**Aspecto físico:** sólido branco

**Tempo de reação:** 7 horas

**Rendimento:** 47%

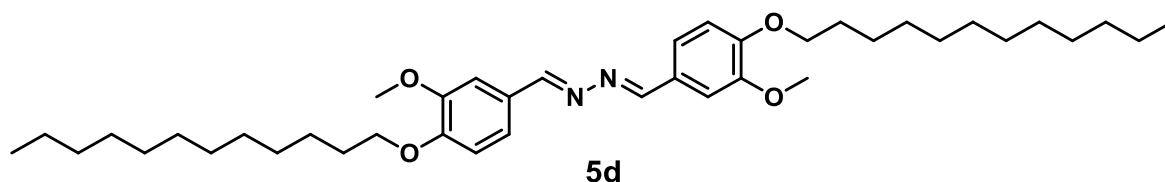
**Ponto de fusão:** 111-112 °C

**IV (KBr):** 3009, 2920, 2850, 1624, 1512, 1261, 1145 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 8,59 (s, 2H), 7,53 (d, 2H, J = 1,9 Hz), 7,22 (dd, 2H, J = 8,3, 1,9 Hz), 6,90 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 4,07 (t, 4H, J = 6,9 Hz), 3,95 (s, 6H), 1,87 (m, 4H), 1,50–1,27 (m, 28H), 0,88 (t, 6H, J = 7,1 Hz). **RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 161,36, 151,59, 149,80, 127,16, 124,02, 112,06, 109,28, 69,15, 56,16, 32,03, 29,68, 29,52, 29,44, 29,17, 26,06, 22,81, 14,25

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 581,4313, encontrado: 581,4315

### 1,2-bis((E)-4-(dodeciloxi)-3-metoxibenzilideno)hidrazina (5d).



**Aspecto físico:** sólido branco

**Tempo de reação:** 8 horas

**Rendimento:** 40%

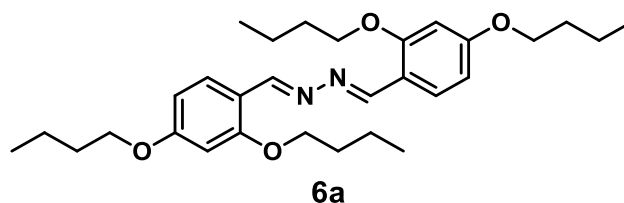
**Ponto de fusão:** 110-111 °C

**IV (KBr):** 3009, 2916, 2850, 1624, 1512, 1261, 1145 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 8,59 (s, 2H), 7,53 (d, 2H, J = 1,9 Hz), 7,22 (dd, 2H, J = 8,4, 1,9 Hz), 6,90 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 4,07 (t, 4H, J = 6,8 Hz), 3,95 (s, 6H), 1,87 (m, 4H), 1,50–1,26 (m, 36H), 0,88 (t, 6H, J = 7,1 Hz). **RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ/ppm 161,37, 151,59, 149,80, 127,16, 124,02, 112,06, 109,28, 69,15, 56,16, 32,05, 29,79, 29,77, 29,72, 29,68, 29,52, 29,48, 29,17, 29,06, 22,82, 14,25.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 637,4939, encontrado: 637,4996

### 1,2-bis((E)-2,4-dibutoxibenzilideno)hidrazina (6a)



**Aspecto físico:** sólido amarelo

**Tempo de reação:** 7 horas

**Rendimento:** 49%

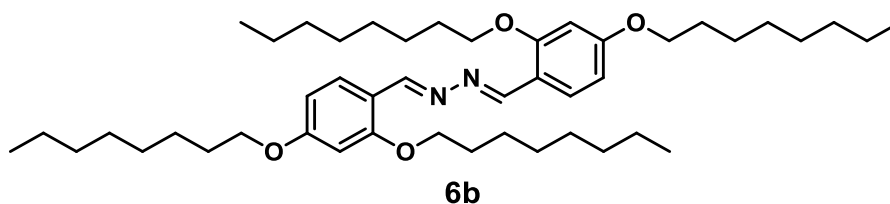
**Ponto de fusão:** 129-130 °C

**IV (KBr):** 2958, 2939, 2870, 1604, 1269  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 9,00 (s, 2H), 8,04 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,53 (dd, J = 8,7, 2,4 Hz, 2H), 6,44 (d, J = 2,4 Hz, 2H), 4,01 (t, J = 6,6, 4H), 4,00 (t, J = 6,4, 4H), 1,84 - 1,56 (m, 8H), 1,58 - 1,45 (m, 8H), 0,99 (t, J = 7,4 Hz, 12H). **RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 162,89, 160,00, 156,75, 128,35, 116,00, 106,07, 99,26, 68,10, 67,86, 31,29, 31,25, 19,34, 19,24, 13,8.5

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 497,3374, encontrado: 497,3457

### 1,2-bis((E)-2,4-bis(octiloxi)benzilideno)hidrazinas (6b)



**Aspecto físico:** sólido amarelo

**Tempo de reação:** 5 horas

**Rendimento:** 83%

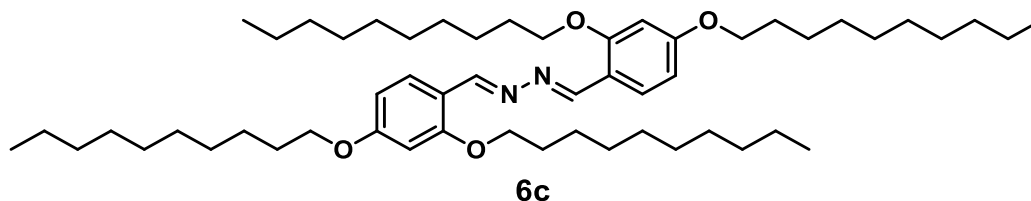
**Ponto de fusão:** 90-91 °C

**IV (KBr):** 2954, 2924, 2854, 1608, 1269  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 9,00 (s, 2H), 8,05 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,52 (dd, J = 8,7, 2,3 Hz, 2H), 6,43 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 3,99 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 3,98 (t, J = 6,5 Hz, 4H), 1,88 - 1,73 (m, 8H), 1,47 (m, 8H), 1,39 - 1,21 (m, 32H), 0,94 - 0,84 (m, 12H). **RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 162,92, 160,05, 156,75, 128,36, 115,98, 106,11, 99,29, 77,02, 68,50, 68,20, 31,85, 31,82, 26,11, 26,04, 22,67, 14,12, 14,10.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 721,5878, encontrado: 721,5958

### 1,2-bis((E)-2,4-bis(deciloxi)benzilideno)hidrazina (6c)



**Aspecto físico:** sólido amarelo

**Tempo de reação:** 5 horas

**Rendimento:** 74%

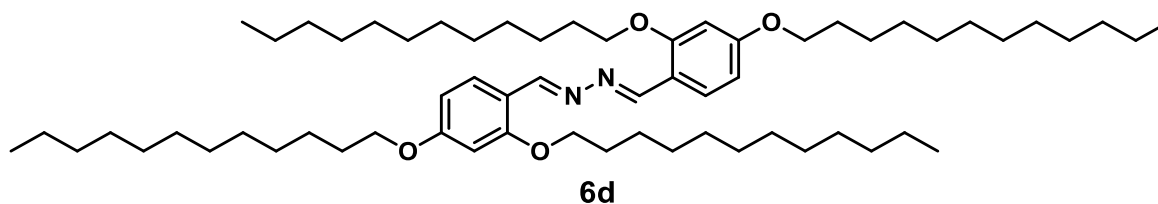
**Ponto de fusão:** 84-85 °C

**IV (KBr):** 2920, 2850, 1608, 1288  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 9,00 (s, 2H), 8,05 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 6,52 (dd,  $J = 8,7, 2,3$  Hz, 2H), 6,43 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H), 3,99 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 3,98 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 1,88 – 1,73 (m, 8H), 1,47 (m, 8H), 1,28 (s, 48H), 0,88 (m, 12H). **RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 162,90, 160,04, 156,76, 128,36, 115,98, 106,10, 99,30, 77,03, 68,49, 68,20, 31,91, 29,61, 29,58, 29,57, 29,40, 29,35, 29,33, 29,24, 29,19, 26,11, 26,04, 22,70, 14,13.

**Massa de alta resolução:**  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 833,7130, encontrado: 833,7206

#### 1,2-bis((E)-2,4-bis(dodeciloxy)benzilideno)hidrazina (6d)



**Aspecto físico:** sólido branco

**Tempo de reação:** 6 horas

**Rendimento:** 79%

**Ponto de fusão:** 66-67 °C

**IV (KBr):** 2920, 2850, 1604, 1269  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 9,00 (s, 2H), 8,04 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 6,52 (dd,  $J = 8,7, 2,4$  Hz, 2H), 6,43 (d,  $J = 2,4$  Hz, 2H), 3,99 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 3,98 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 1,88 – 1,73 (m, 8H), 1,47 (m, 8H), 1,27 (m, 64H), 0,92 – 0,83 (m, 12H). **RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ /ppm 163,01, 160,15, 156,89, 128,47, 116,15, 106,21, 99,43,

68,62, 68,32, 32,07, 29,83, 29,81, 29,79, 29,75, 29,72, 29,55, 29,51, 29,50, 29,38, 29,33, 26,25, 26,17, 22,84, 14,26.

**Massa de alta resolução:** m/z calculado para  $C_{62}H_{108}N_2O_4$   $[M + H]^+$ : 945,8382, encontrado: 945,8407

# REFERÊNCIAS

1. Bisoyi, H. K. & Li, Q. Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials. *Chem. Rev.* **122**, 4887–4926 (2022).
2. Sek, D. *et al.* Comparative studies of structural, thermal, optical, and electrochemical properties of azines with different end groups with their azomethine analogues toward application in (opto)electronics. *J. Phys. Chem. A* **117**, 10320–10332 (2013).
3. Safari, J. & Gandomi-Ravandi, S. Structure, synthesis and application of azines: a historical perspective. *RSC Adv.* **4**, 46224–46249 (2014).
4. Oliveira, W. A. de, Mezalira, D. Z. & Westphal, E. Acylhydrazones liquid crystals: effect of structure over thermal behaviour and molecular switching. *Liq. Cryst.* **48**, 88–99 (2021).
5. Glaser, R. & Chen, G. S. Asymmetrization effects on structures and populations of the ground state of dipolar donor-acceptor-substituted molecular organic NLO materials. *J. Comput. Chem.* **19**, 1130–1140 (1998).
6. Wei, Q. *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of two series of new azine-type liquid crystals. *Liq. Cryst.* **35**, 581–585 (2008).
7. Kuo, H.-M., Hsu, Y.-T., Wang, Y.-W., Lee, G.-H. & Lai, C. K. The  $\pi$ - $\pi$  interactions enhanced in salicylaldimines and salicylaldazines. *Tetrahedron* **71**, 7729–7738 (2015).
8. Shaw, W. G. & Brown, G. H. The Mesomorphic State: The Mesomorphic 4,4'-Di(n)alkoxybenzalazines. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2532–2537 (1959).
9. Mailer, L. H. & Laskos, J. S. Azine Liquid Crystal compounds for use in Light - Control Devices. (1980).
10. Astheimer, H. *et al.* 4,4'-Di(N)Hexoxybenzalazine: Crystal and Molecular Structure and Phase Characterization of the Liquid Crystalline Compound. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 343–351 (1985).
11. Upadhyaya, S., Bhagavath, P. & Sunil, D. Azines as liquid crystalline materials:

- An up-to-date review. *J. Mol. Liq.* **269**, 354–370 (2018).
12. Yin, Y. *et al.* Force-triggered hypso- and bathochromic bidirectional fluorescence switching beyond 120 nm and its anticounterfeiting applications. *Sci. Adv.* **10**, 1–12 (2024).
  13. Yin, Y. *et al.* Ligand-Triggered Platinum(II) Metallacycle with Mechanochromic and Vapochromic Responses. *Inorg. Chem.* **60**, 9387–9393 (2021).
  14. Chen, Z. *et al.* Full-Color Emissive D-D-A Carbazole Luminophores: Red-to-NIR Mechano-fluorochromism, Aggregation-Induced Near-Infrared Emission, and Application in Photodynamic Therapy. *Chem. - A Eur. J.* **29**, (2023).
  15. Chen, X. *et al.* Organic crystalline solids response to piezo/thermo stimulus: Donor-acceptor (D-A) attached salicylaldehyde azine derivatives. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14353–14359 (2011).
  16. Tang, W., Xiang, Y. & Tong, A. Salicylaldehyde Azines as Fluorophores of Aggregation-Induced Emission Enhancement Characteristics. *J. Org. Chem.* **74**, 2163–2166 (2009).
  17. Yao, X. *et al.* Multistimuli-Responsive Luminescence of Naphthalazine Based on Aggregation-Induced Emission. *ChemistryOpen* **4**, 478–482 (2015).
  18. Dineshkumar, S. & Muthusamy, A. Investigation of aggregation induced emission in 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde azine and polyazine towards application in (opto) electronics: synthesis, characterization, photophysical and electrical properties. *Des. Monomers Polym.* **20**, 234–249 (2017).
  19. Chen, X. T. & Tong, A. J. Halogenated salicylaldehyde azines: The heavy atom effect on aggregation-induced emission enhancement properties. *J. Lumin.* **145**, 737–740 (2014).
  20. Adamczyk, J. A. *et al.* Photophysical properties of novel fluorescent thin solid layers based on the Aggregation Induced Emission of alkoxy-substituted salicylaldehyde azines. *J. Lumin.* **229**, 1–9 (2021).
  21. Alabart, J. L., Melendez, E., Ros, B. & Serrano, J. L. Influence of Changes in



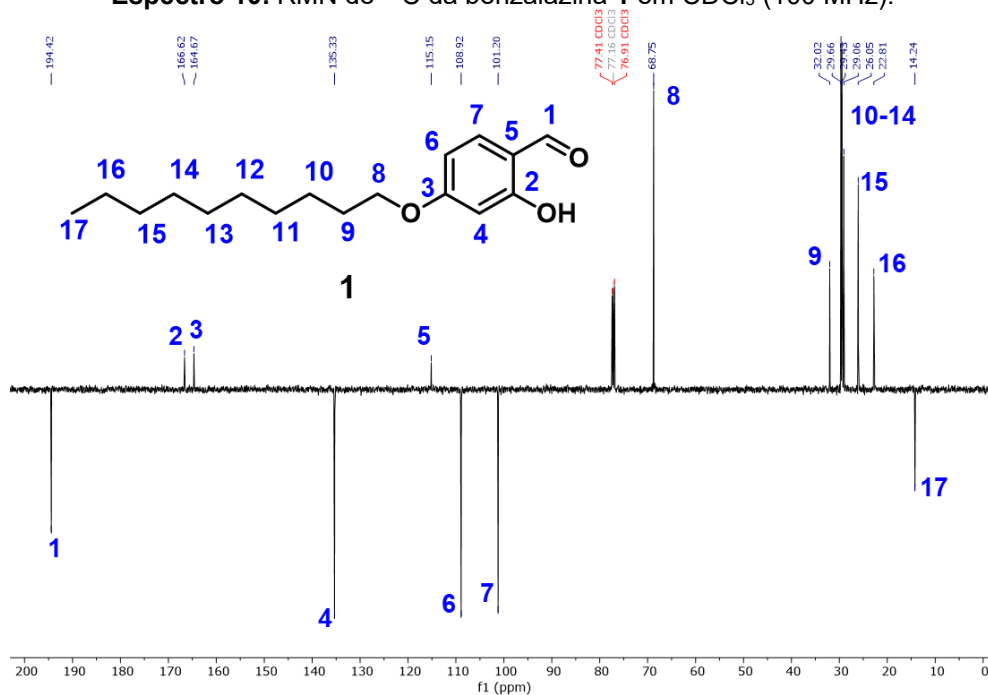
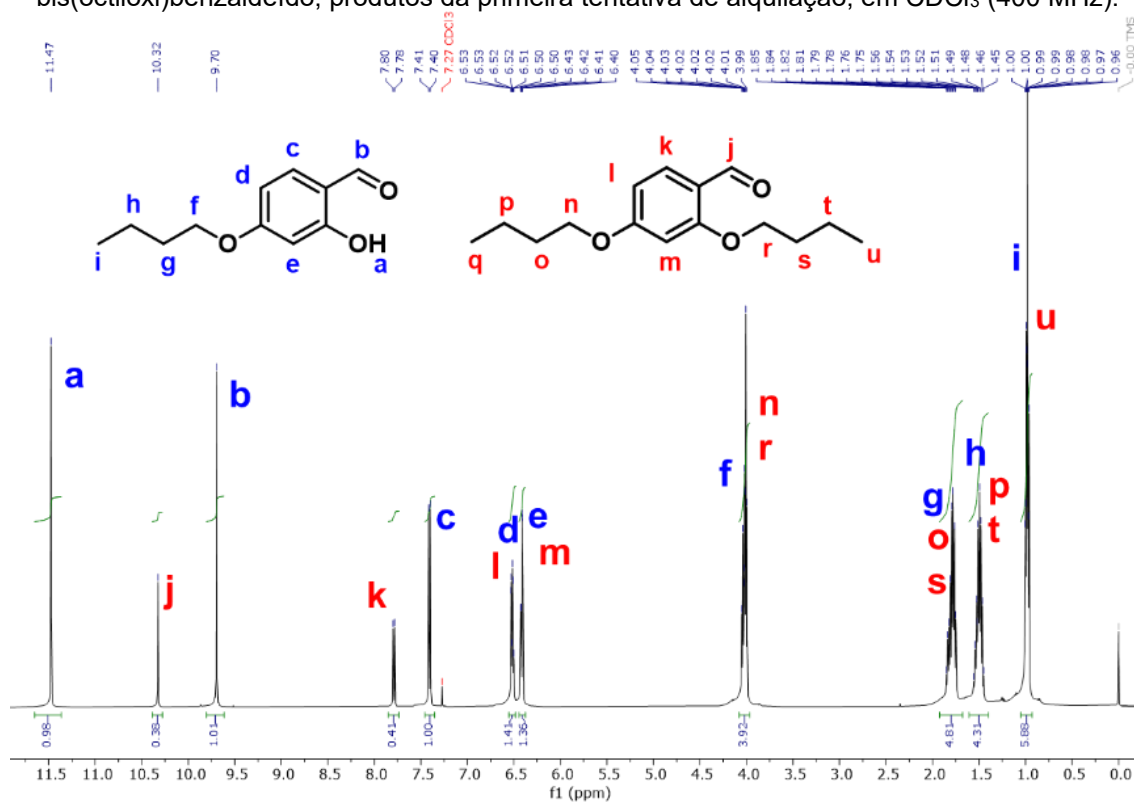
- Central Core on the Mesomorphic Properties of 4,4'-Dialkoxy-2,2'-Dihydroxybenzalazine and Derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107**, 397–409 (1984).
22. Marcos, M., Melendez, E. & Serrano, J. L. Synthesis and Mesomorphic Properties of Three Homologous Series of 4,4'-Dialkoxy- $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbenzalazines A Comparative Study (I). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **91**, 157–172 (1983).
23. Artigas, M., Marcos, M., Melendez, E. & Serrano, J. L. Influence of Changes in the Central Core on the Mesomorphic Properties of 4,4' -Dialkoxybenzalazines and Derivatives (II). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **130**, 337–347 (1985).
24. Dierking, I. *Texture of liquid crystals*. (2004).
25. Cristiano, R. *et al.* Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine. *Langmuir* **28**, 11590–11598 (2012).
26. Vill, D. D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. & V. *Physical Properties: Magnetic Properties of Liquid Crystals. Handbook of Liquid Crystals* (1998). doi:10.1002/9783527620760.ch7b.
27. Valeur, B. *Bernard Valeur Molecular Fluorescence Principles and Applications*. (2001).
28. Lavis, L. D. & Raines, R. T. Bright ideas for chemical biology. *ACS Chem. Biol.* **3**, 142–155 (2008).
29. Tsien, R. Y. The green fluorescent protein. *Annu. Rev. Biochem.* **67**, 509–544 (1998).
30. Ma, X., Cheng, J., Liu, J., Zhou, X. & Xiang, H. Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde aMA, X. *et al.* Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde azines. *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 1, p. . *New J. Chem.* **39**, 492–500 (2015).
31. Wolfbeis, O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent

- bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4743–4768 (2015).
32. Hell, S. W. Far-field optical nanoscopy. *Science (80-. )*. **316**, 1153–1158 (2007).
33. Lichtman, J. W. & Conchello, J. A. Fluorescence microscopy. *Nat. Methods* **2**, 910–919 (2005).
34. Patterson, G., Davidson, M., Manley, S. & Lippincott-Schwartz, J. Superresolution imaging using single-molecule localization. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 345–367 (2010).
35. Kagatkar, S. & Sunil, D. Aggregation-induced emission of azines: An up-to-date review. *J. Mol. Liq.* **292**, 111371 (2019).
36. Gao, M., Hu, Q., Feng, G., Tang, B. Z. & Liu, B. A fluorescent light-up probe with “AIE + ESIPT” characteristics for specific detection of lysosomal esterase. *J. Mater. Chem. B* **2**, 3438–3442 (2014).
37. Zhou, F. *et al.* Keto-salicylaldehyde azine: a kind of novel building block for AIEgens and its application in tracking lipid droplets. *Mater. Chem. Front.* **4**, 3094–3102 (2020).
38. Ma, X., Cheng, J., Liu, J., Zhou, X. & Xiang, H. Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-active salicylaldehyde azines. *New J. Chem.* **39**, 492–500 (2015).
39. Sawminathan, S., Munusamy, S., Manickam, S., Jothi, D. & Kulathulyer, S. Azine based fluorescent rapid ‘off-on’ chemosensor for detecting Th<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions and its real-time application. *Dye. Pigment.* **196**, 109755 (2021).
40. Shen, Y. *et al.* A specific AIE and ESIPT fluorescent probe for peroxynitrite detection and imaging in living cells. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **222**, 117230 (2019).
41. Manigandan, S., Muthusamy, A., Nandhakumar, R. & Prabakaran, G. Synthesis and Structural Characterization of Azine Based Chemosensors for Ag<sup>+</sup> Ion Detection and Their Theoretical Investigations. *ChemistrySelect* **8**, (2023).

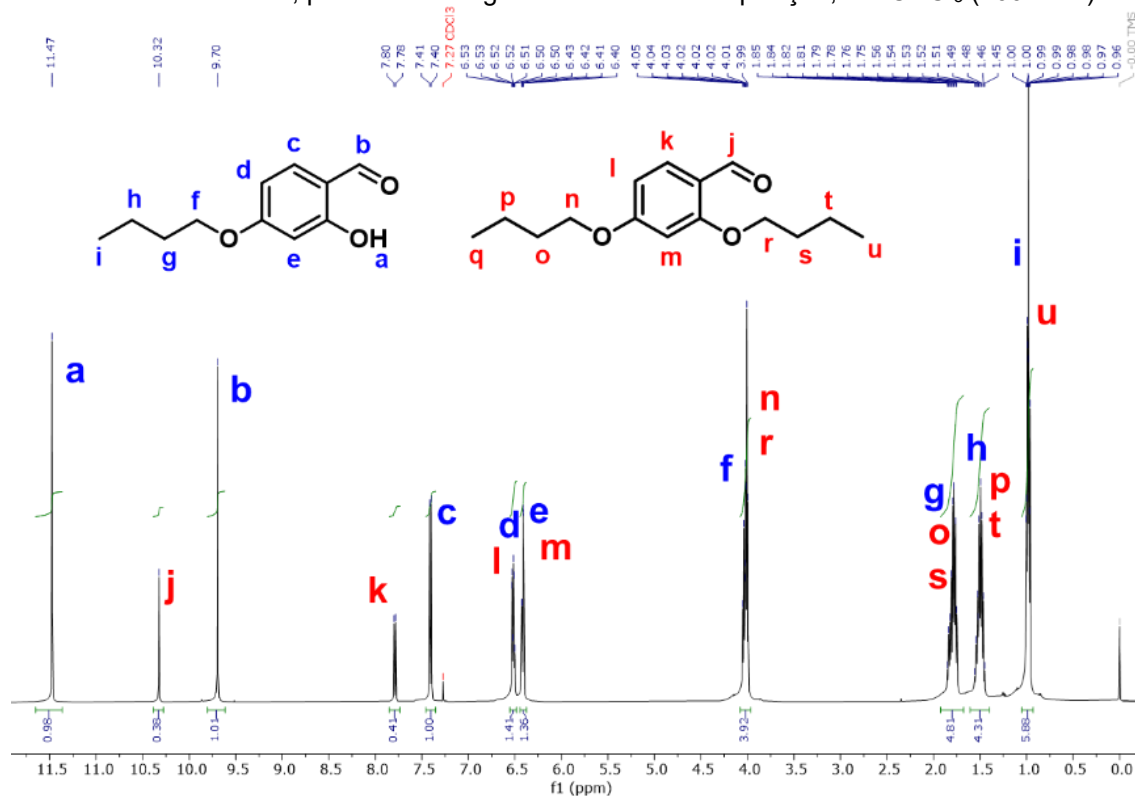
42. Zhang, Y., Wang, C. X. & Huang, S. W. Aggregation-induced emission (AIE) polymeric micelles for imaging-guided photodynamic cancer therapy. *Nanomaterials* **8**, (2018).
43. Jianyu, Z., Haoke, Z., Y, L. A. M. J. W. & Zhong, T. Ben. Mechanism from Experimental and Theoretical Studies. *Chem.Res.Chinese Univ.* **37**, 1–15 (2021).
44. Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5361–5388 (2011).
45. Bai, C. *et al.* Precise probe design based ESIPT coupled AIE mechanism toward endogenous cyanide in food detection and bioimaging. *Chem. Eng. J.* **443**, 136445 (2022).
46. Bhat, K. *et al.* Synthesis and characterization of various Schiff bases for non-linear optical applications. *Mater. Chem. Phys.* **44**, 261–266 (1996).
47. Carey, F. A. & Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms.* (2008).
48. Frank, A., Hamidi, N. & Xue, F. Regioselective alkylation of 2,4-dihydroxybenzaldehydes and 2,4-dihydroxyacetophenones. *Tetrahedron Lett.* **95**, 153755 (2022).
49. Lu, B. Y. *et al.* Hydrogen-bonded benzylidenebenzohydrazide macrocycles and oligomers: Testing the robust capacity of an amide chain in promoting the formation of vesicles. *Tetrahedron Lett.* **51**, 3830–3835 (2010).
50. Shanker, G., Prehm, M., Yelamaggad, C. V. & Tschierske, C. Benzylidenehydrazine based room temperature columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **21**, 5307 (2011).
51. Beginn, U. & Lattermann, G. Mesogenic Low Molecular and Polymeric Hydrazides. I. Synthesis. *J. Macromol. Sci. Part A* **32**, 985–997 (1995).
52. Percec, V., Ahn, C.-H., Bera, T. K., Ungar, G. & Yeardley, D. J. P. Coassembly of a Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Superlattice from Polymer(s) Coated

- with a Three-Cylindrical Bundle Supramolecular Dendrimer. *Chem. - A Eur. J.* **5**, 1070–1083 (1999).
53. Tang, W., Xiang, Y. & Tong, A. Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics. *J. Org. Chem.* **74**, 2163–2166 (2009).
54. Adamczyk, J. A. *et al.* Photophysical properties of novel fluorescent thin solid layers based on the Aggregation Induced Emission of alkoxy-substituted salicylaldehyde azines. *J. Lumin.* **229**, 117668 (2021).
55. Belyaev, E. S. *et al.* Azines of porphyrinoids. Does azine provide conjugation between chromophores? *Dye. Pigment.* **191**, 109354 (2021).

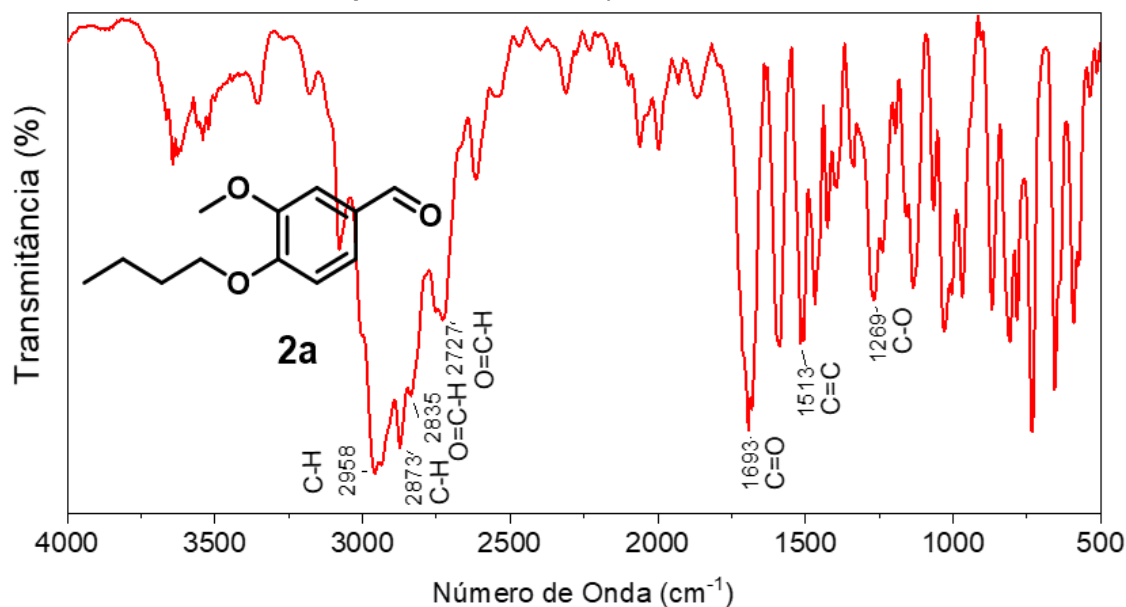
**ESPECTROS**

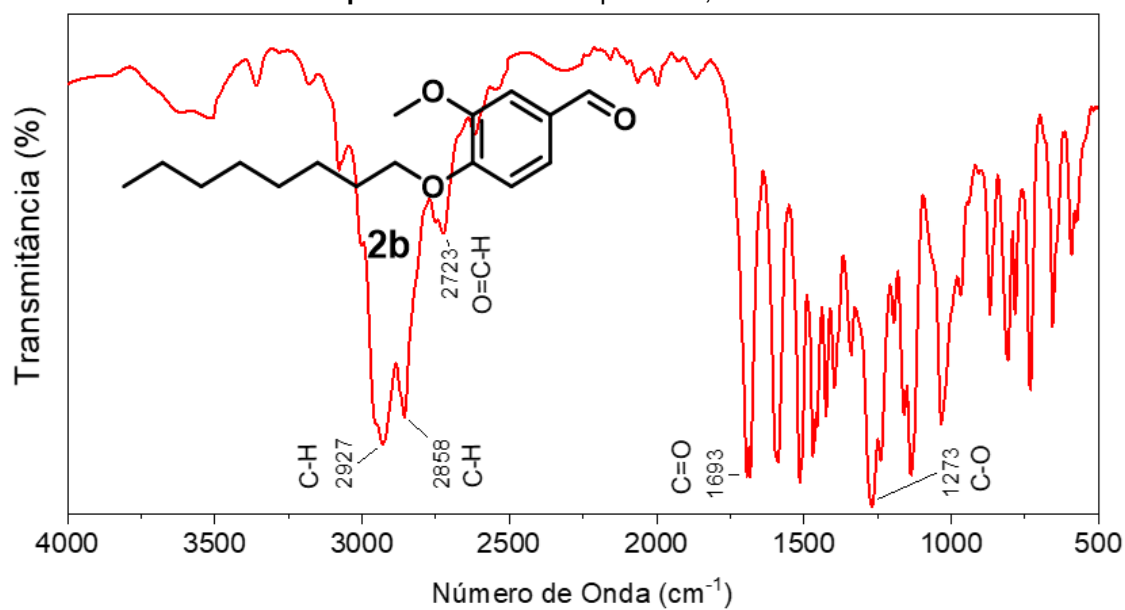
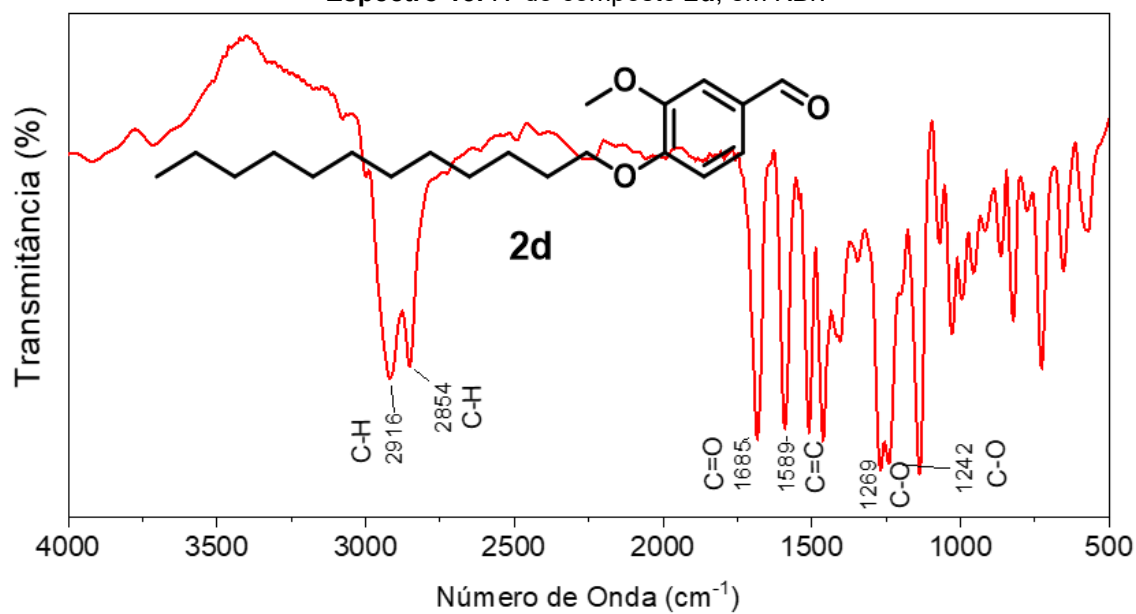
Espectro 10. RMN de  $^{13}\text{C}$  da benzalazina **1** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).Espectro 11. RMN de  $^1\text{H}$  da mistura formada pelo 4-(octiloxi)-2-hidroxibenzaldeído com o 2,4-bis(octiloxi)benzaldeído, produtos da primeira tentativa de alquilação, em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

**Espectro 12.** RMN de  $^1\text{H}$  da mistura formada pelo 4-(butiloxi)-2-hidroxibenzaldeído com o 2,4-dibutoxibenzaldeído, produtos da segunda tentativa de alquilação, em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

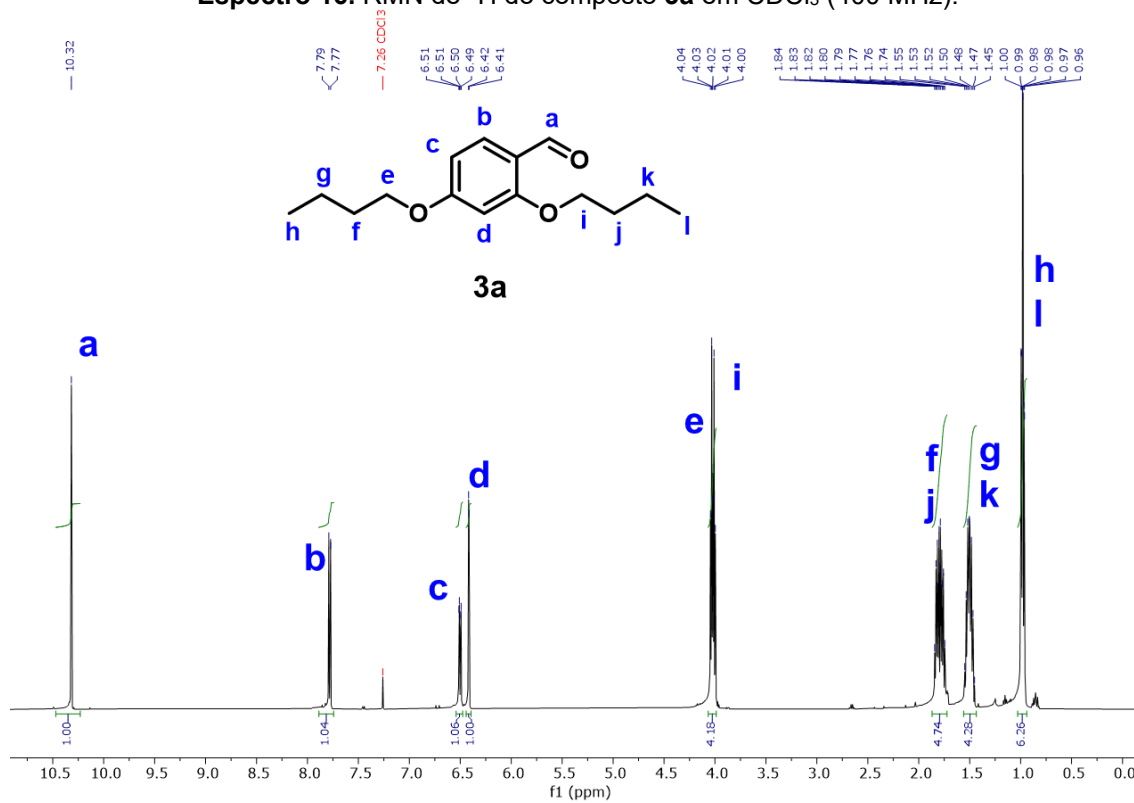
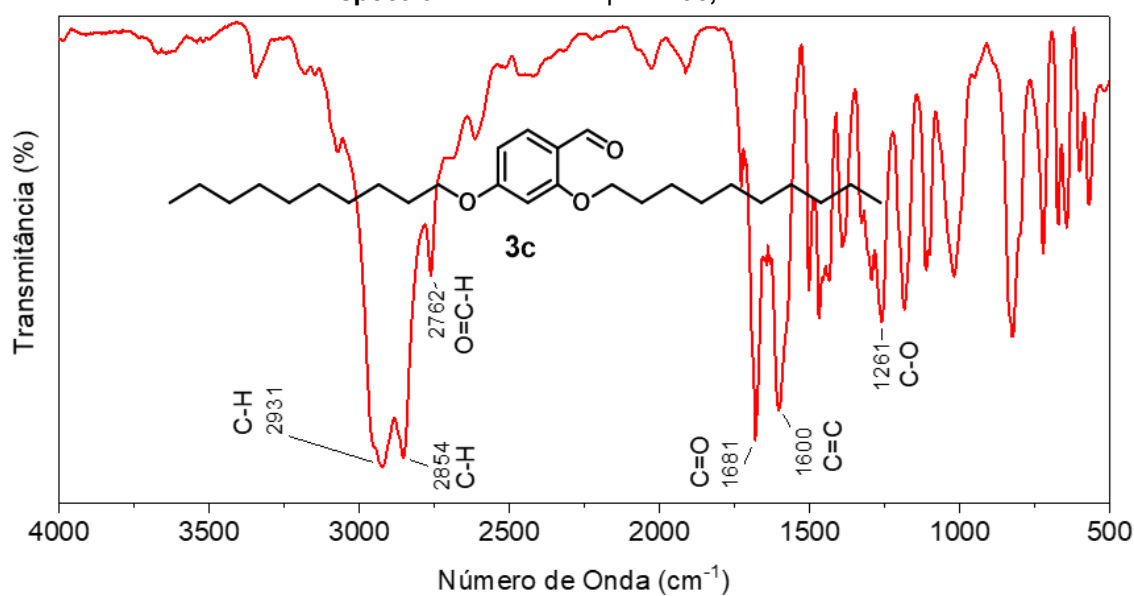


**Espectro 13.** IV do composto **2a**, em KBr.

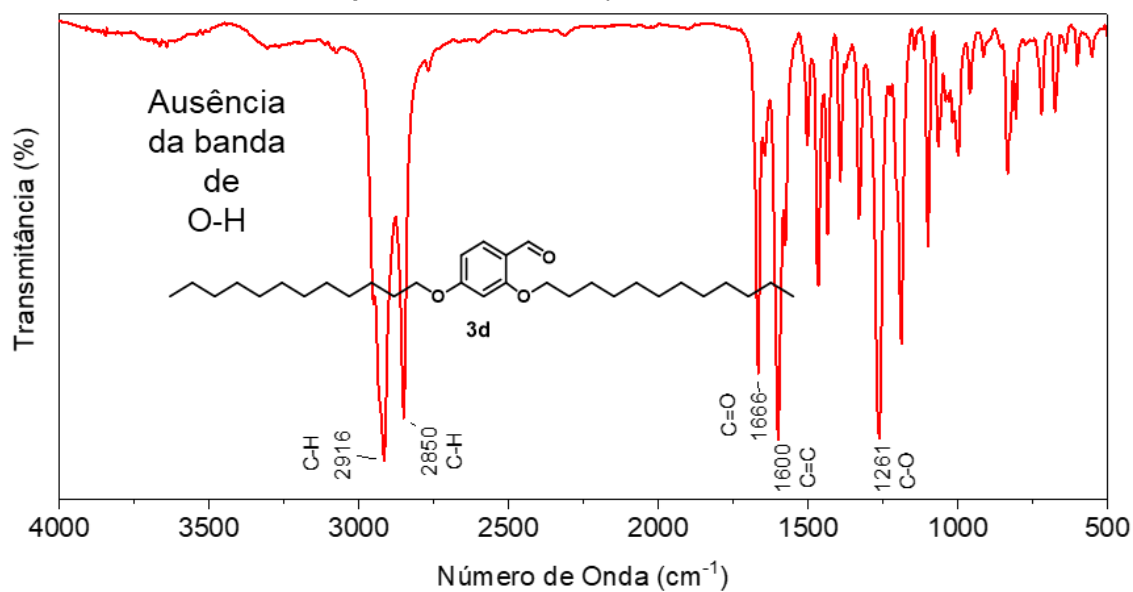
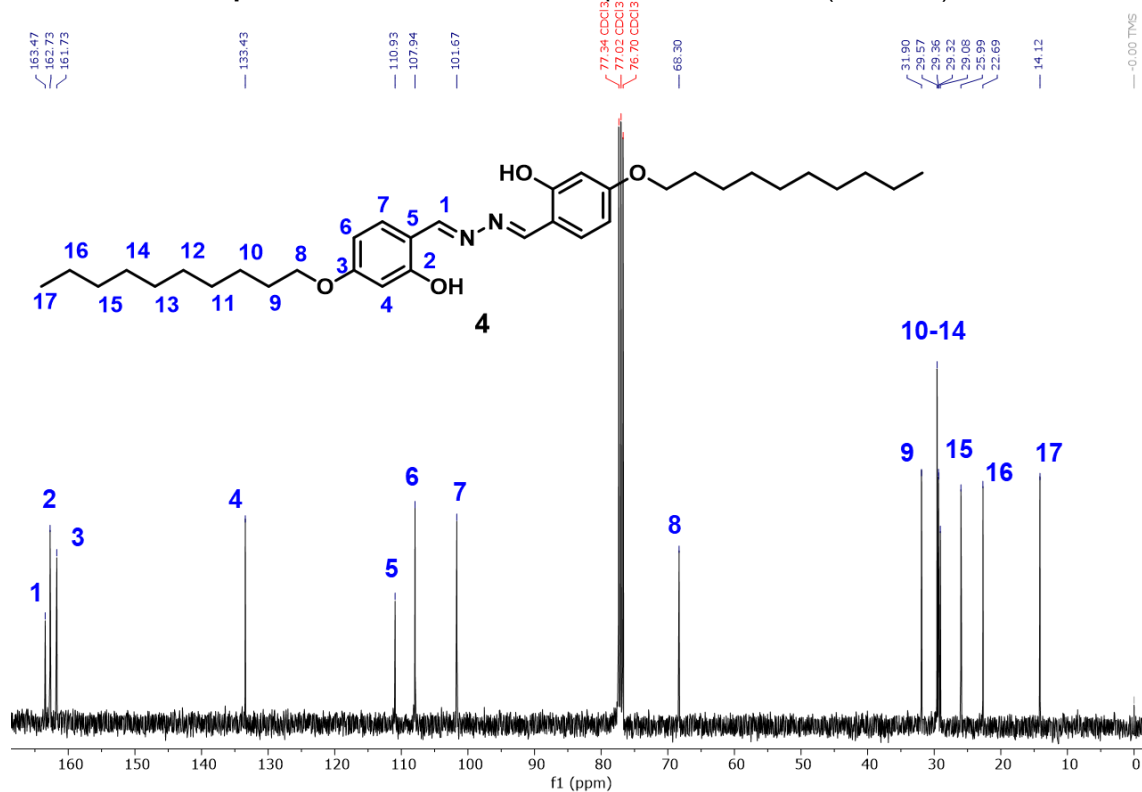


Espectro 14. IV do composto **2b**, em KBr.Espectro 15. IV do composto **2d**, em KBr.

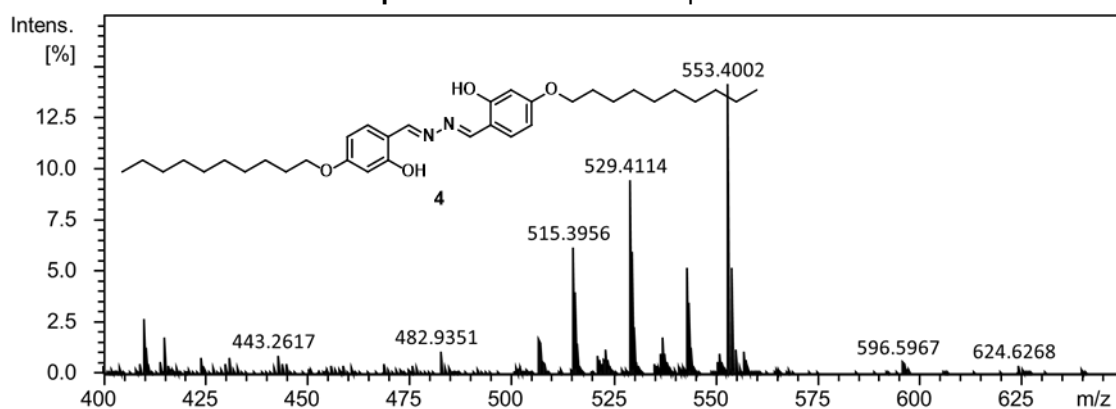


Espectro 16. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **3a** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 17. IV do composto **3c**, em KBr.

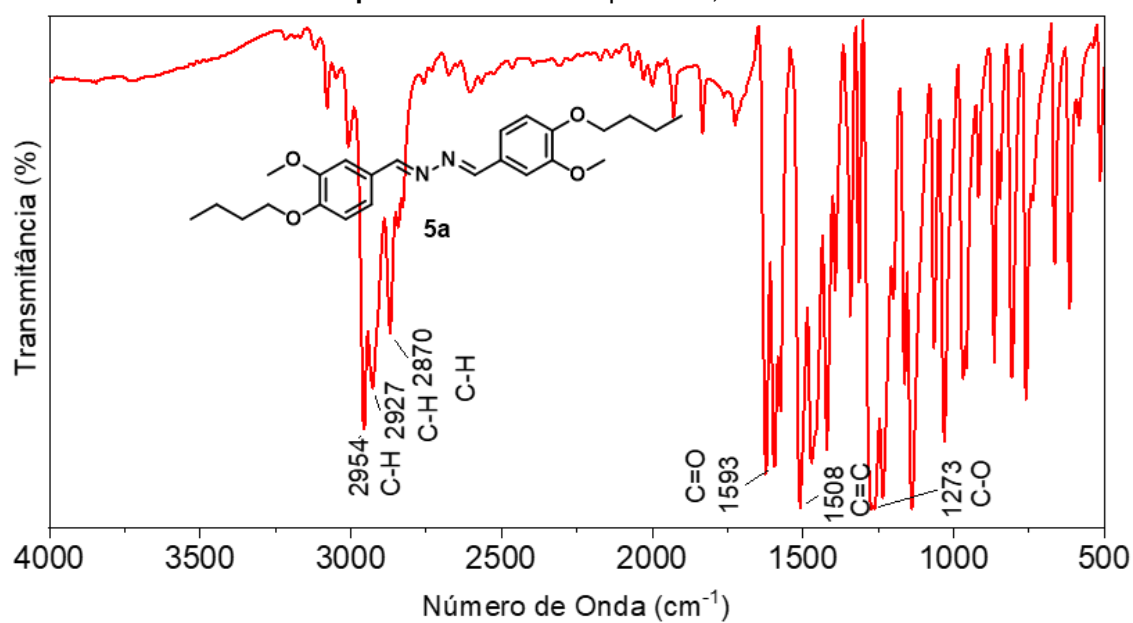
Espectro 18. IV do composto 3d, em KBr.

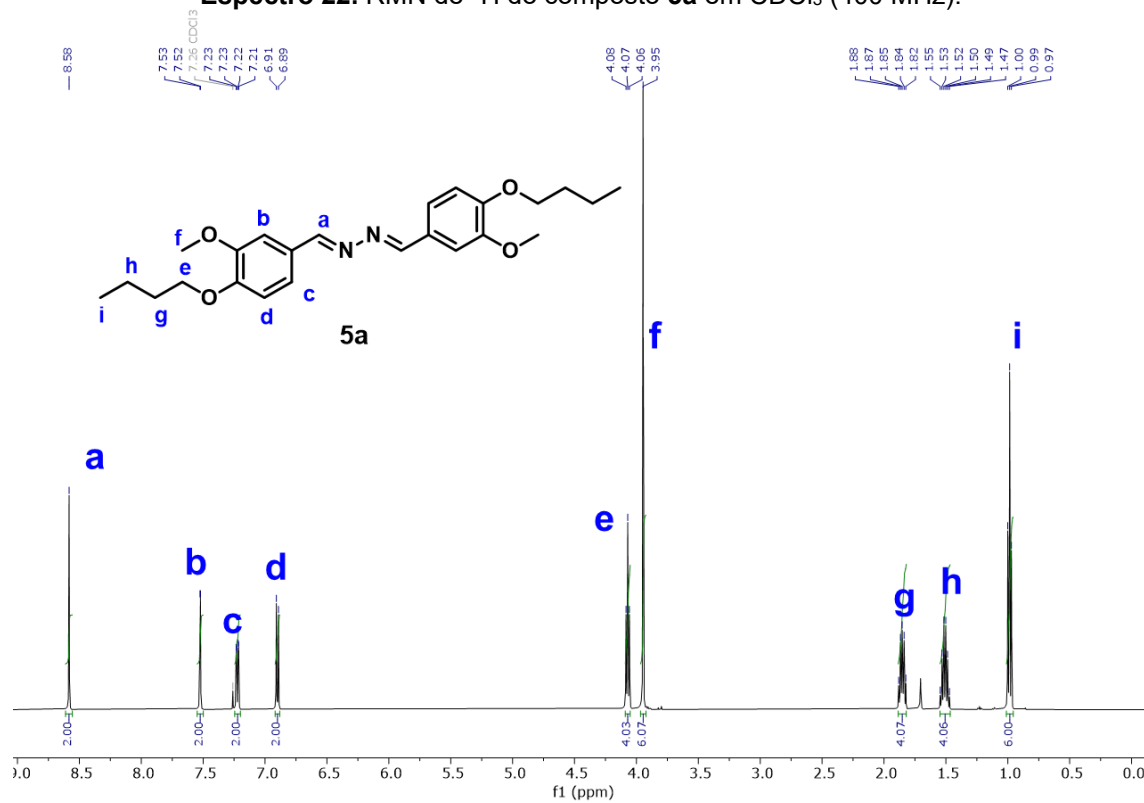
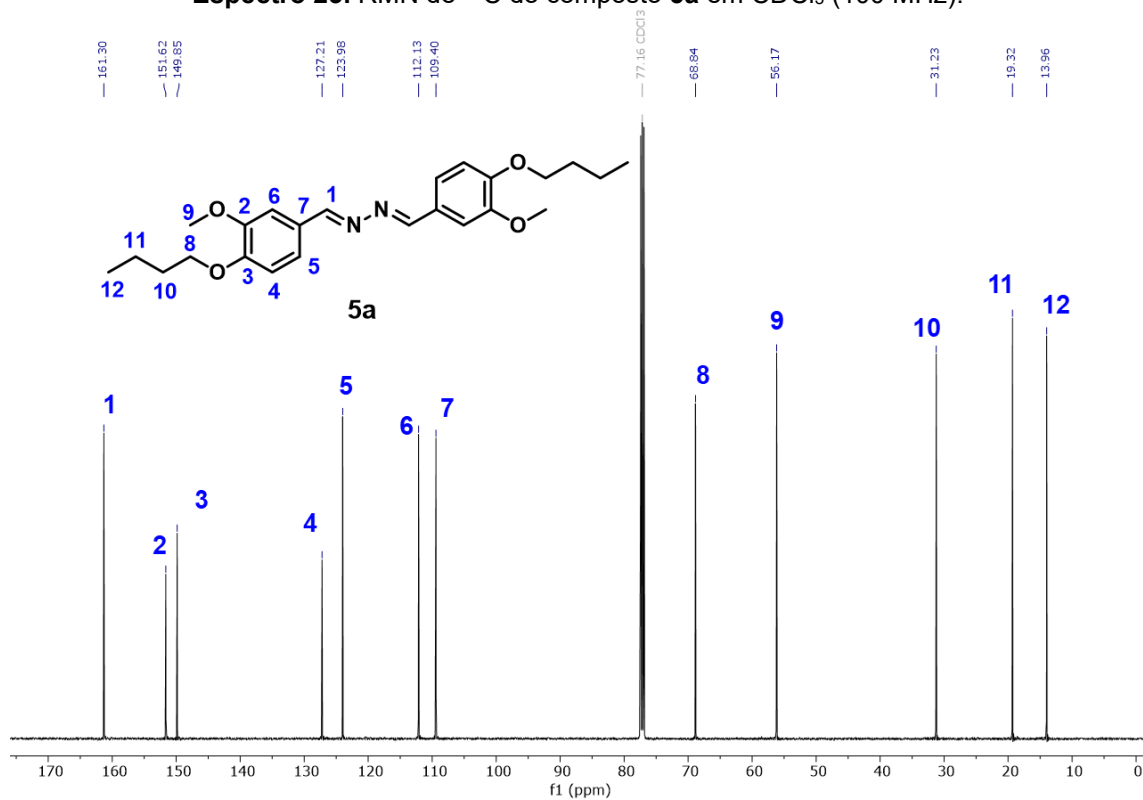
Espectro 19. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto 4 em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

Espectro 20. HRMS do composto 4.

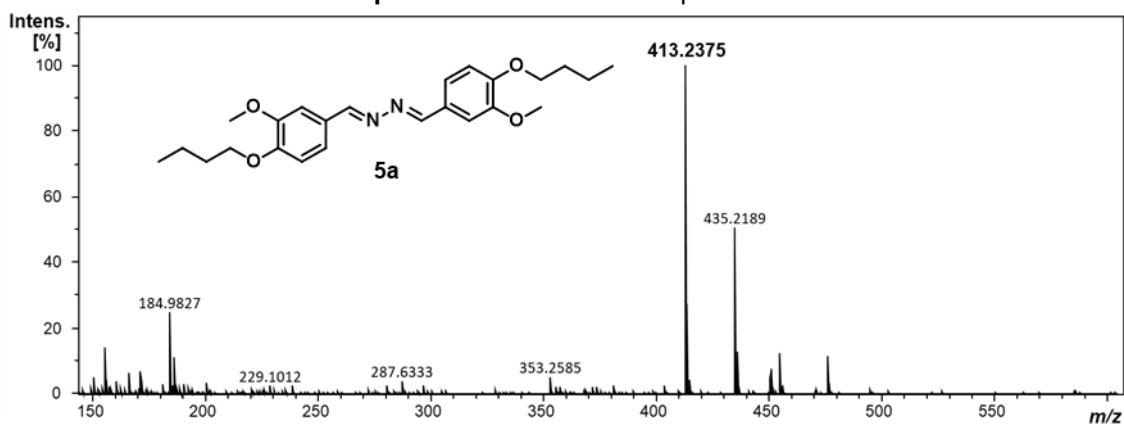


Espectro 21. IV do composto 5a, em KBr.

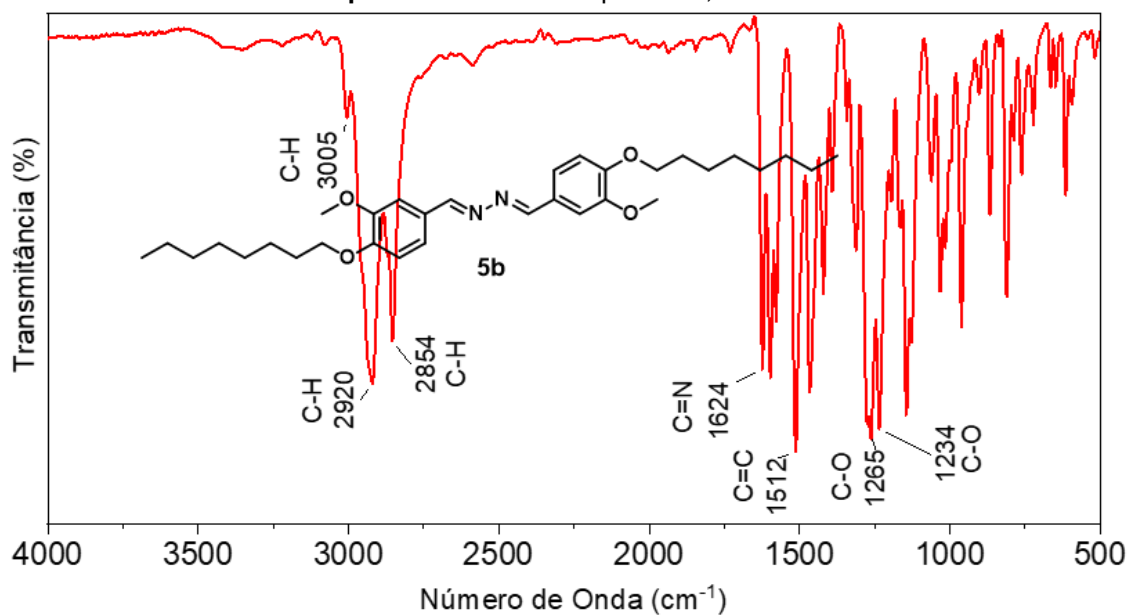


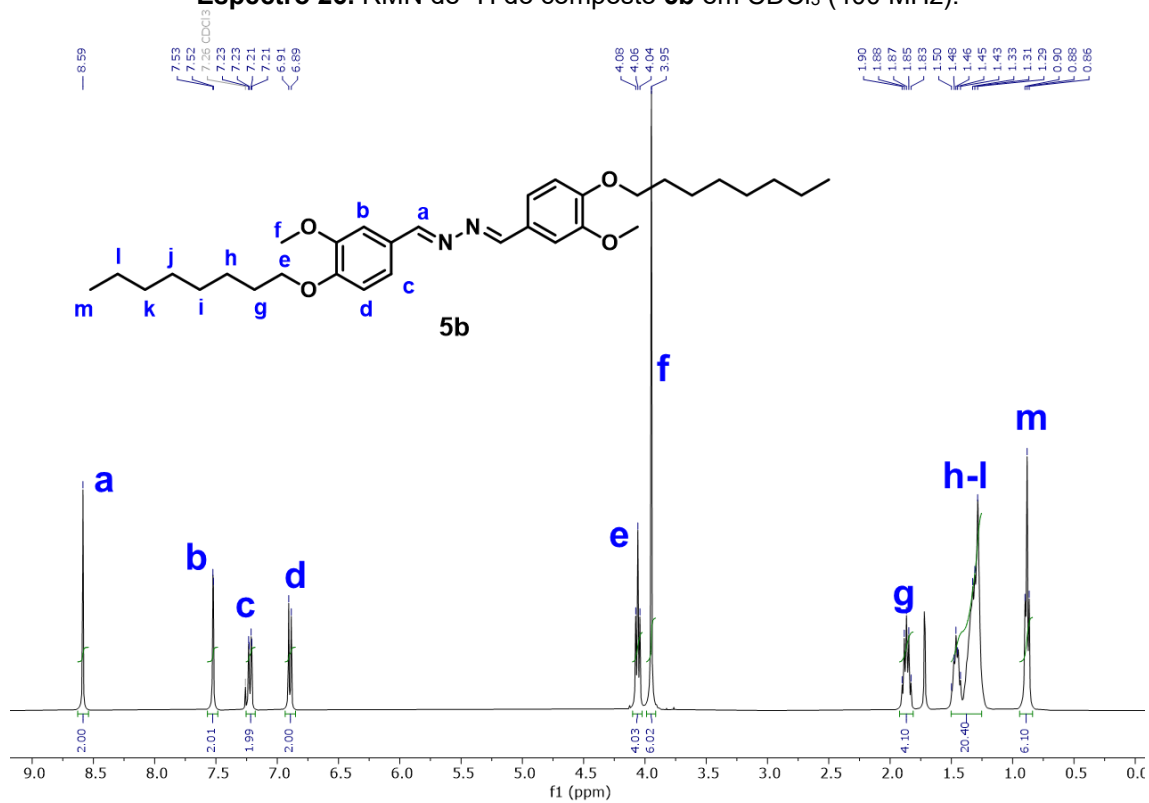
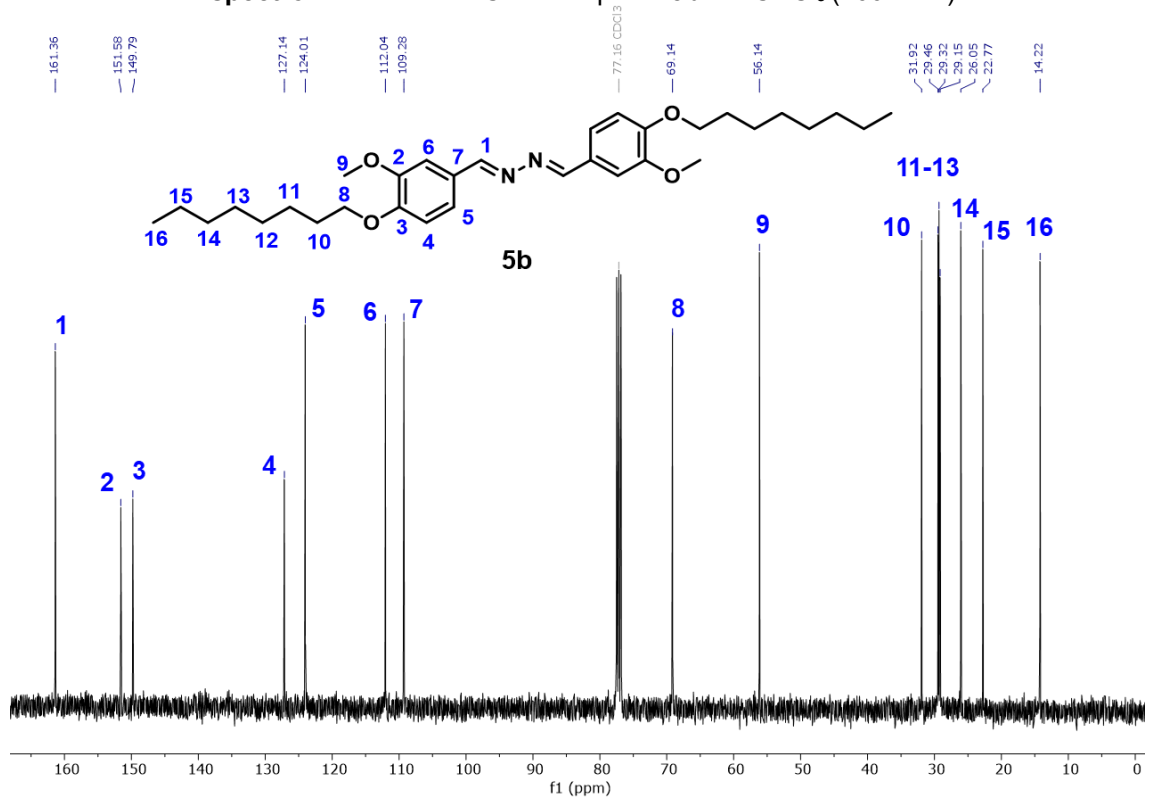
Espectro 22. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5a** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 23. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **5a** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

Espectro 24. HRMS do composto 5a.

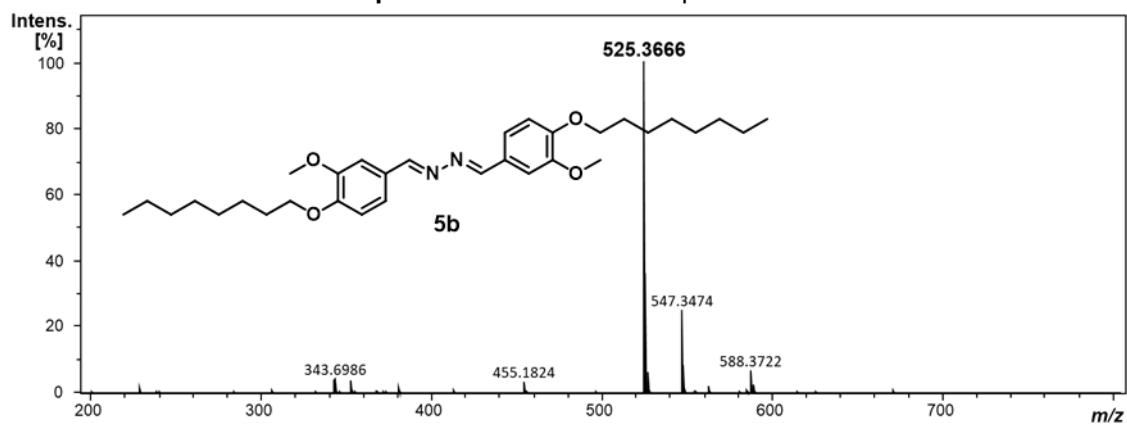


Espectro 25. IV do composto 5b, em KBr.

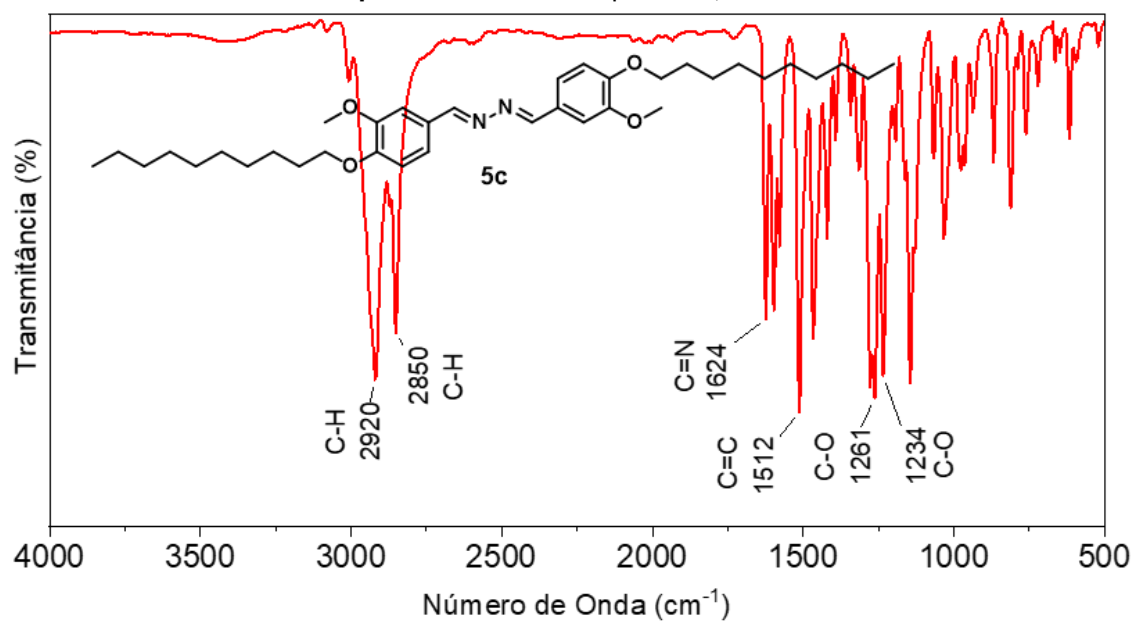


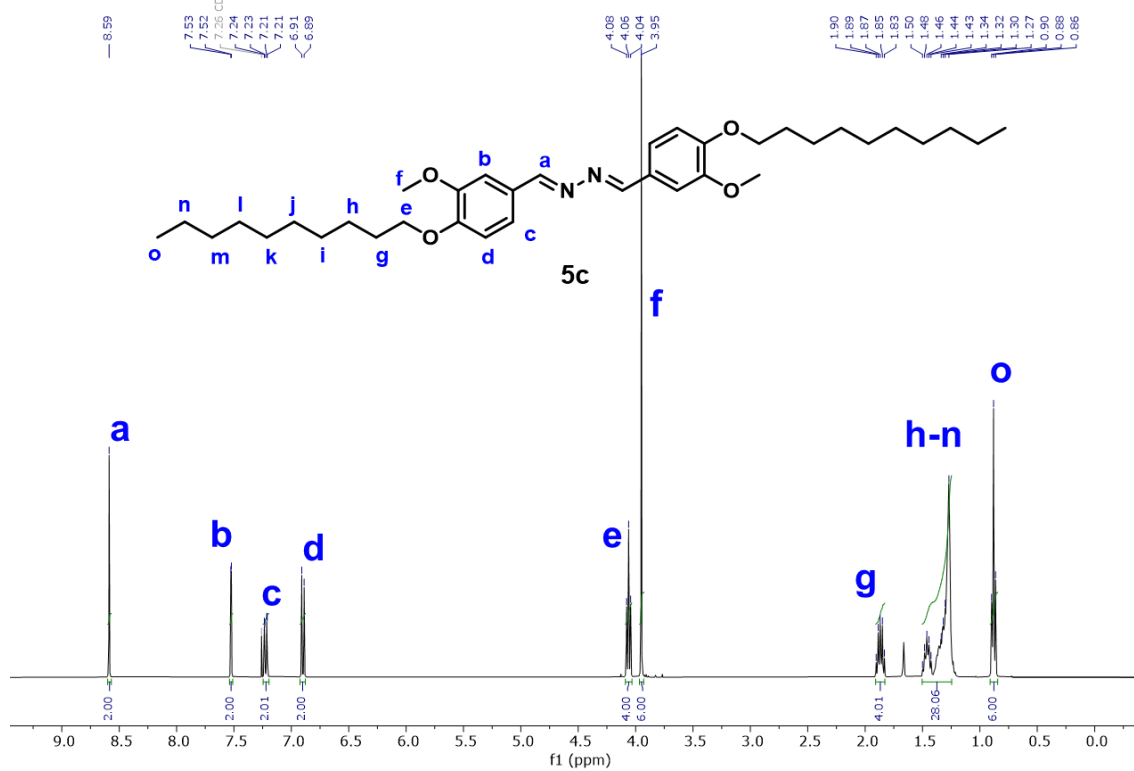
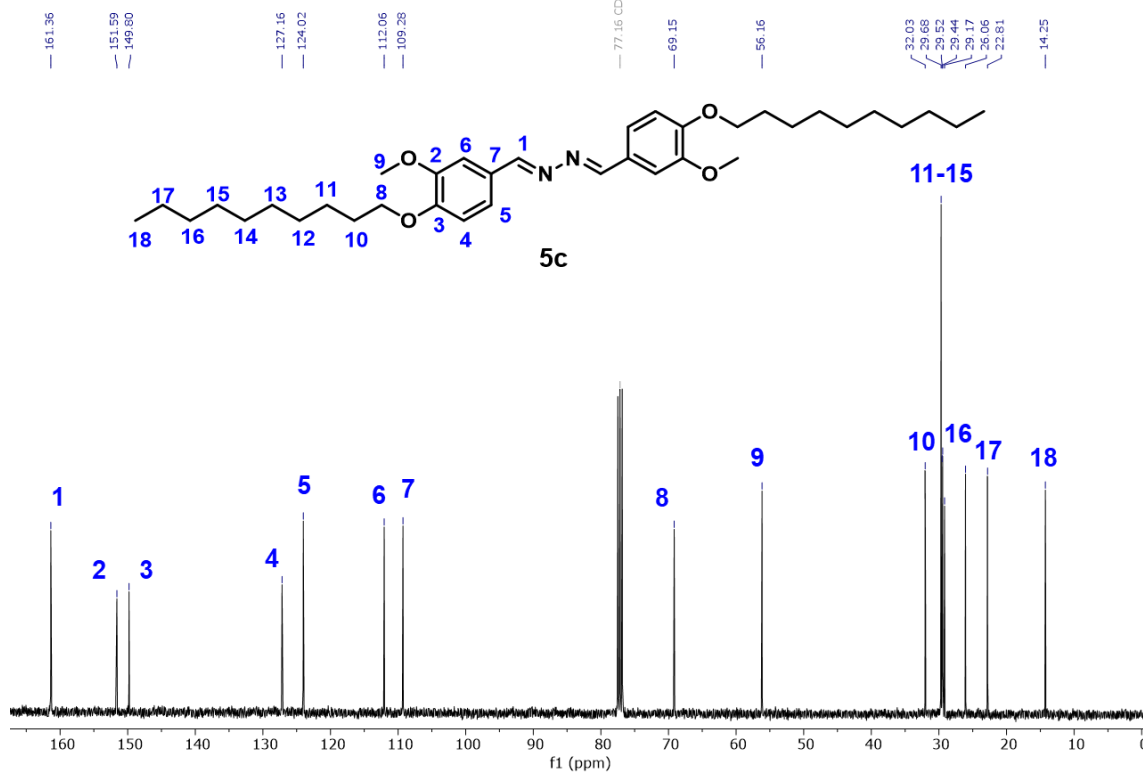
Espectro 26. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5b** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 27. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **5b** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

Espectro 28. HRMS do composto 5b.



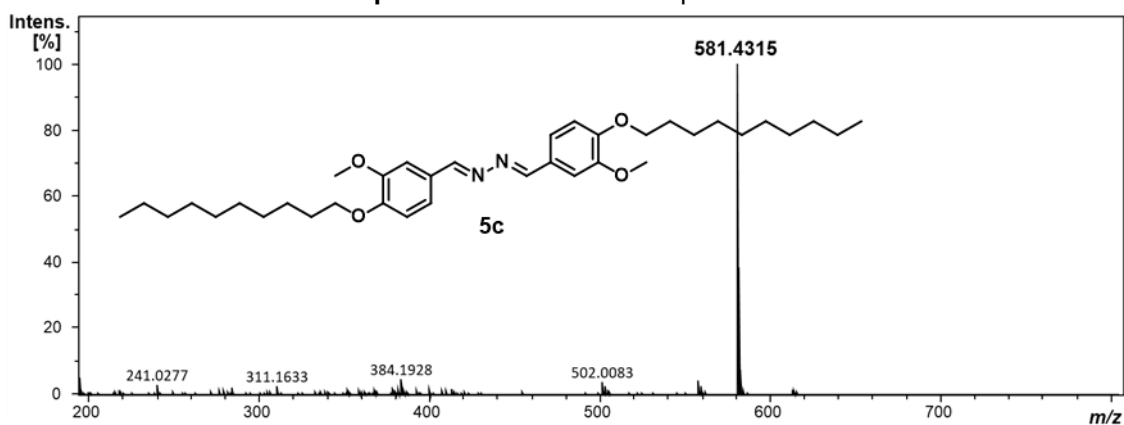
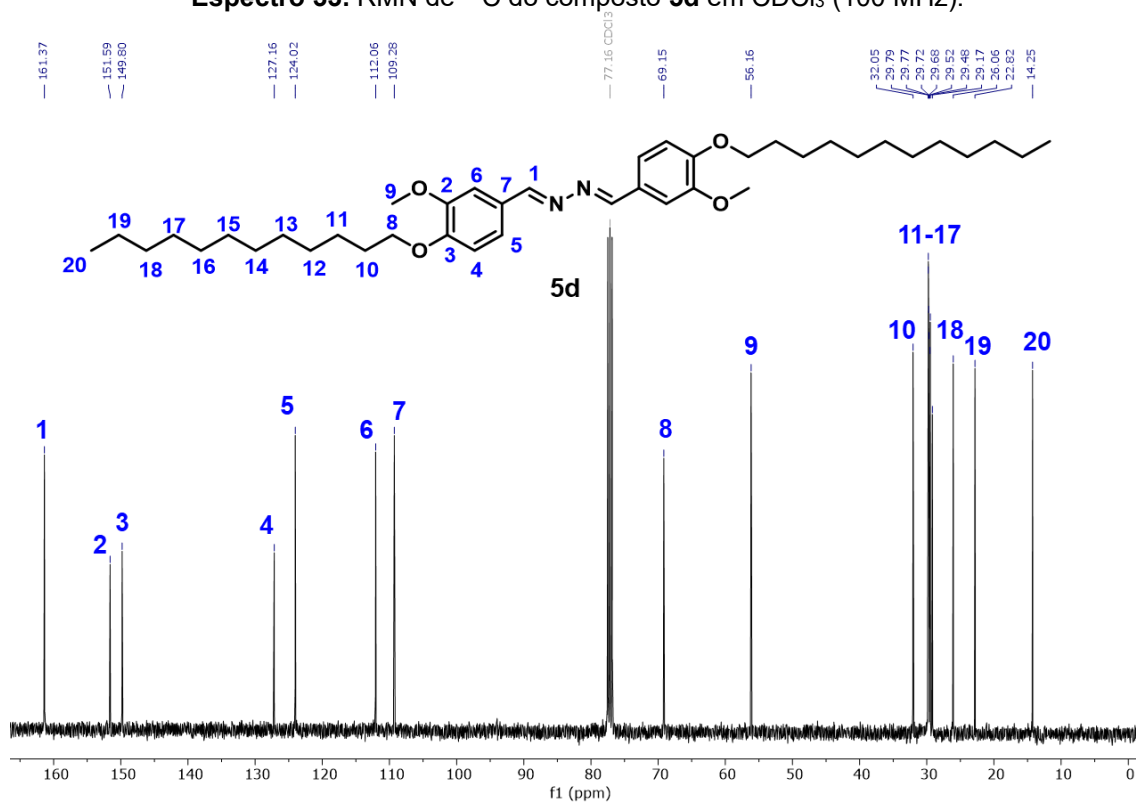
Espectro 29. IV do composto 5c, em KBr.



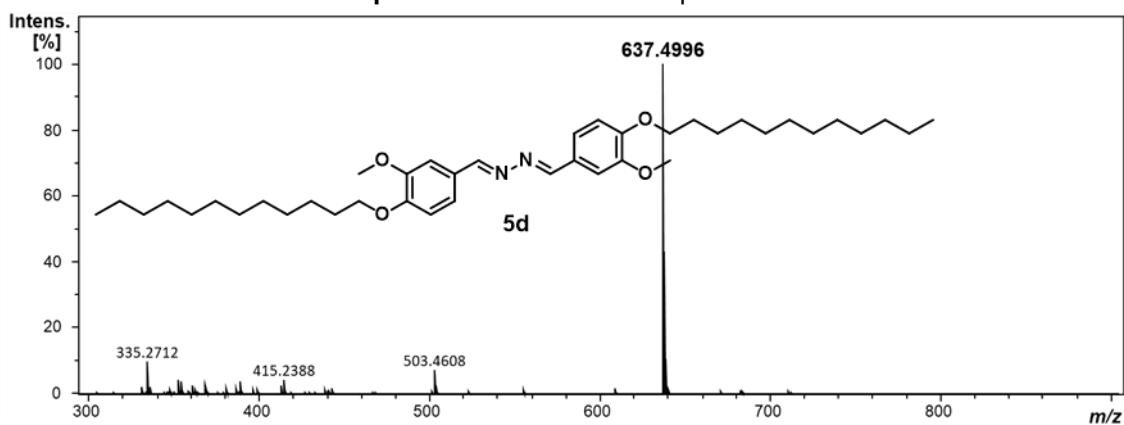
Espectro 30. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5c** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 31. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **5c** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).



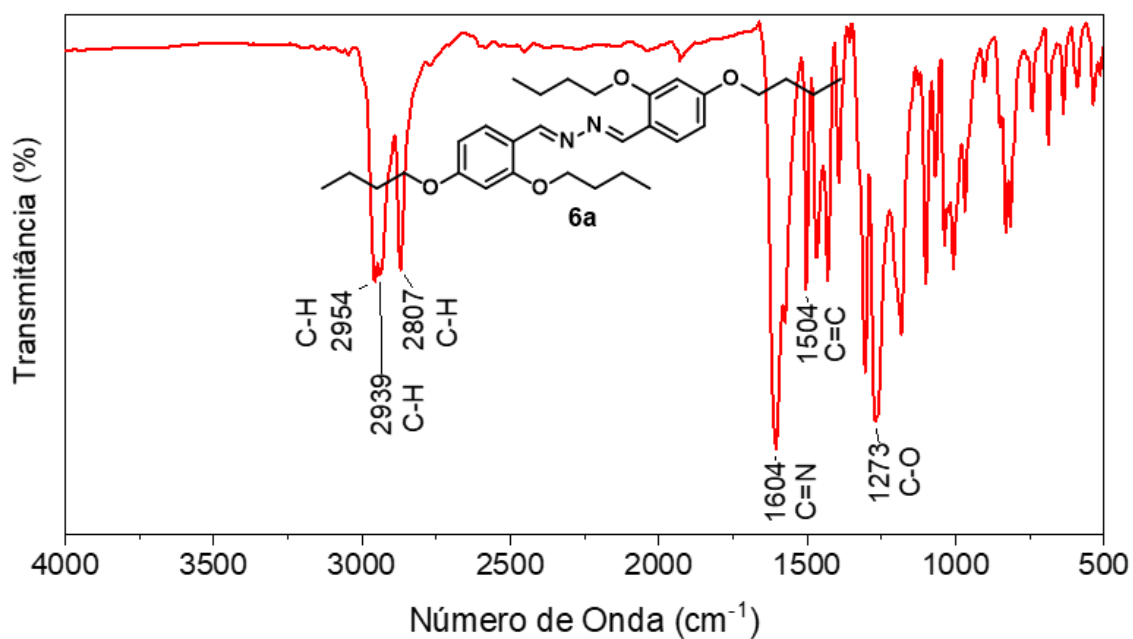
Espectro 32. HRMS do composto 5c.

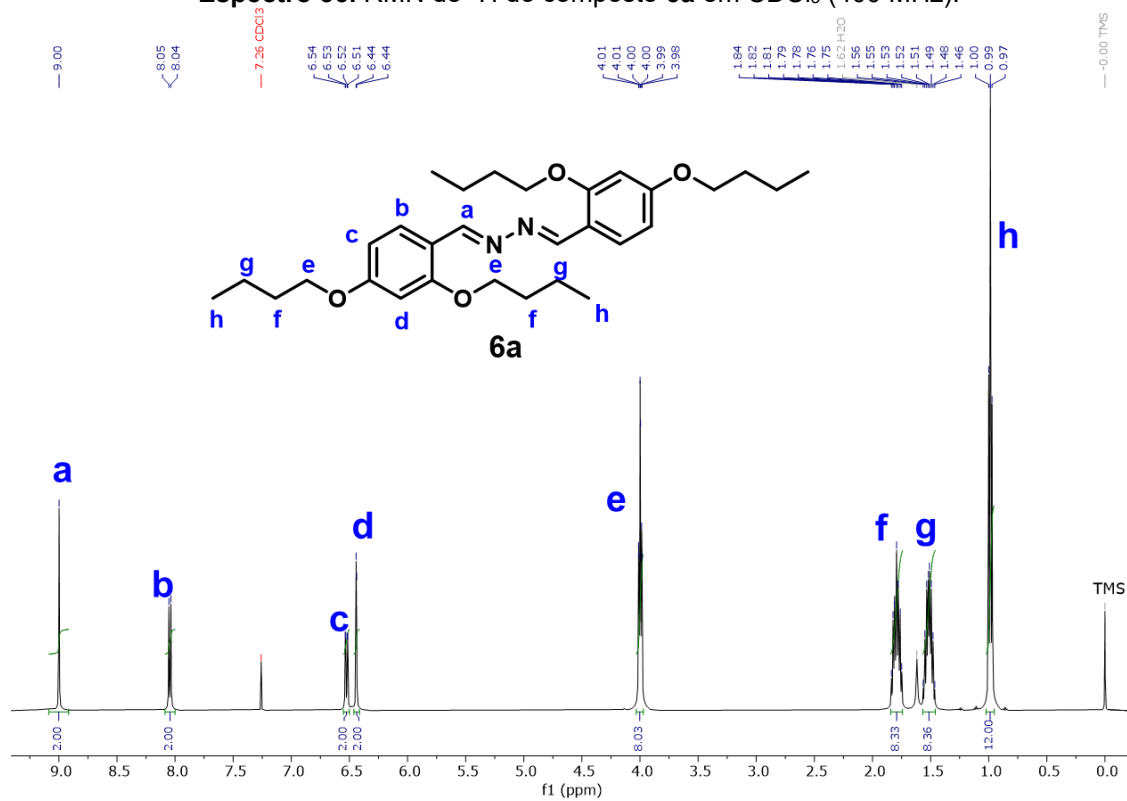
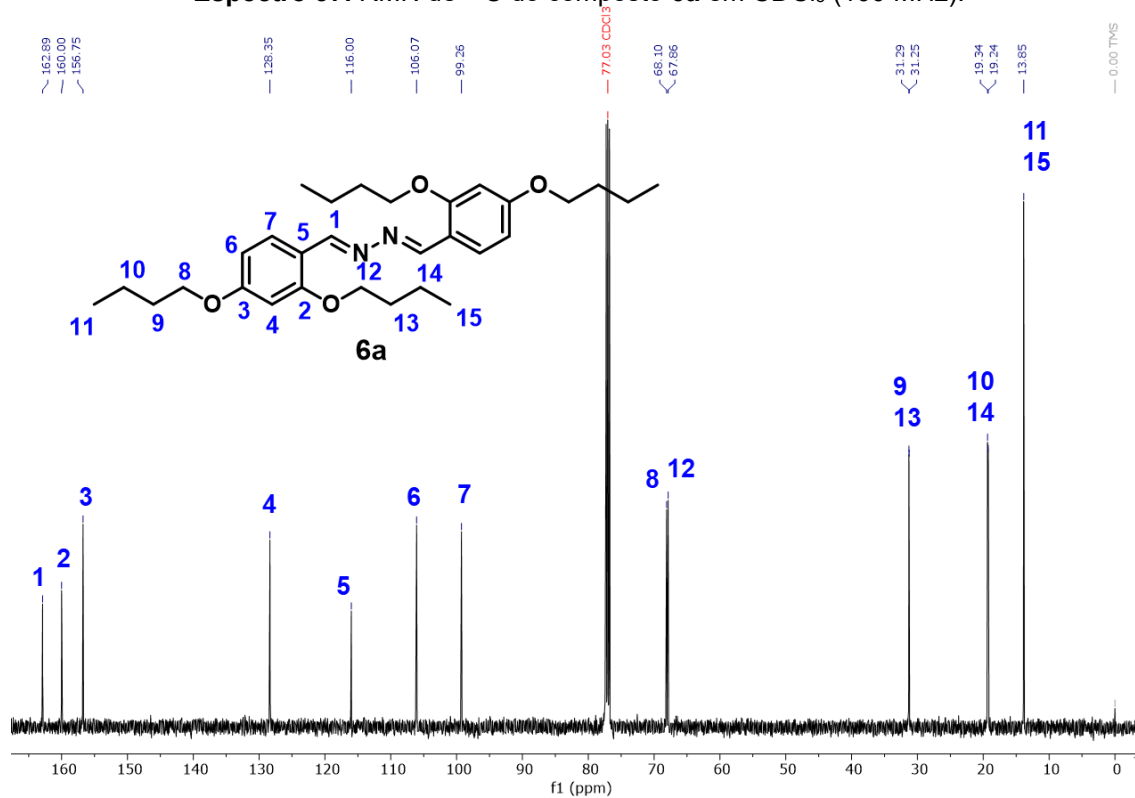
Espectro 33. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto 5d em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

Espectro 34. HRMS do composto 5d.

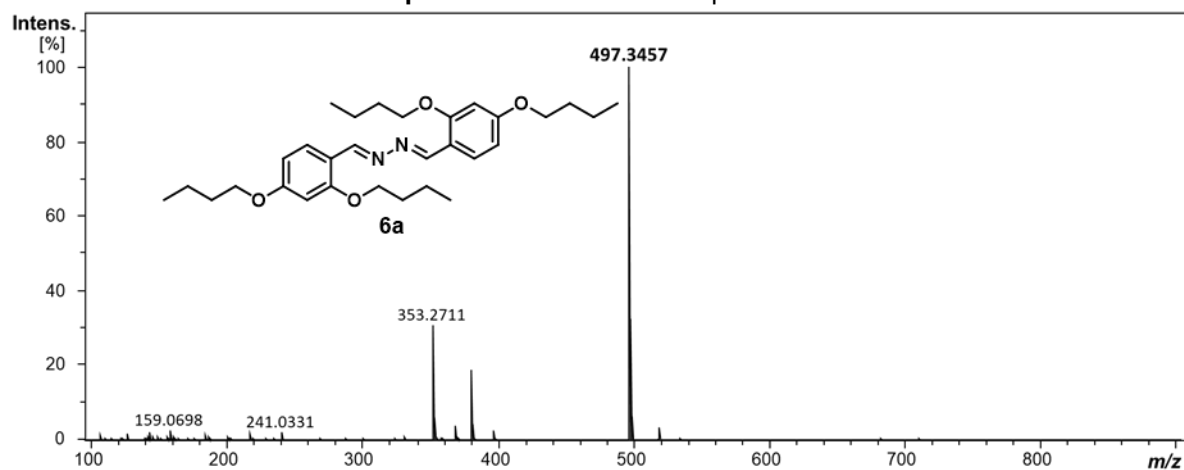


Espectro 35. IV do composto 6a, em KBr.

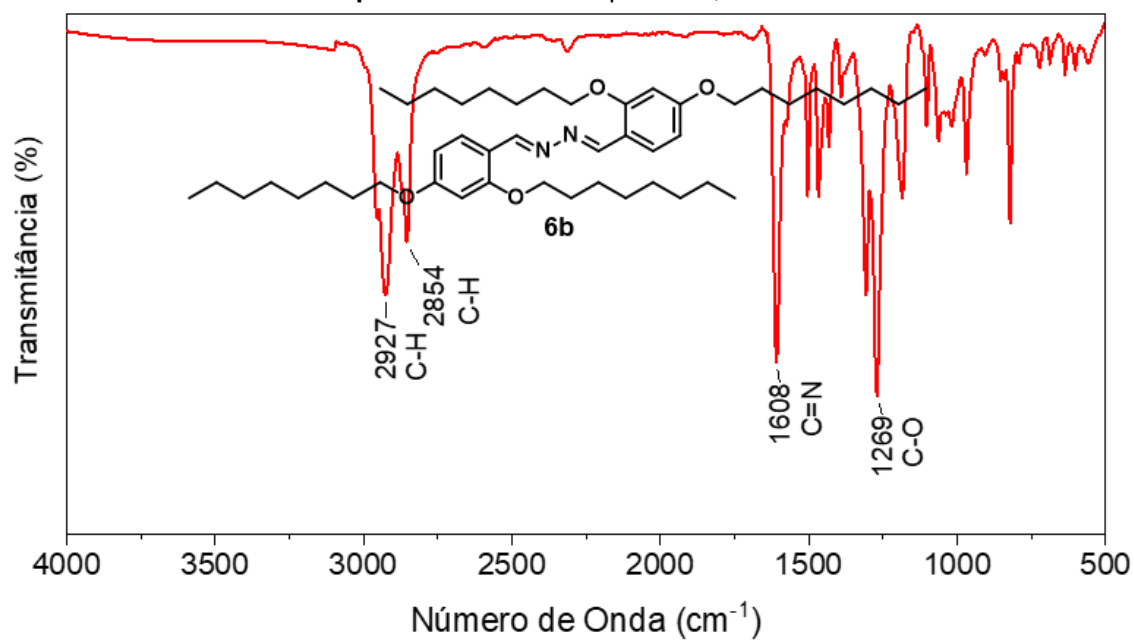


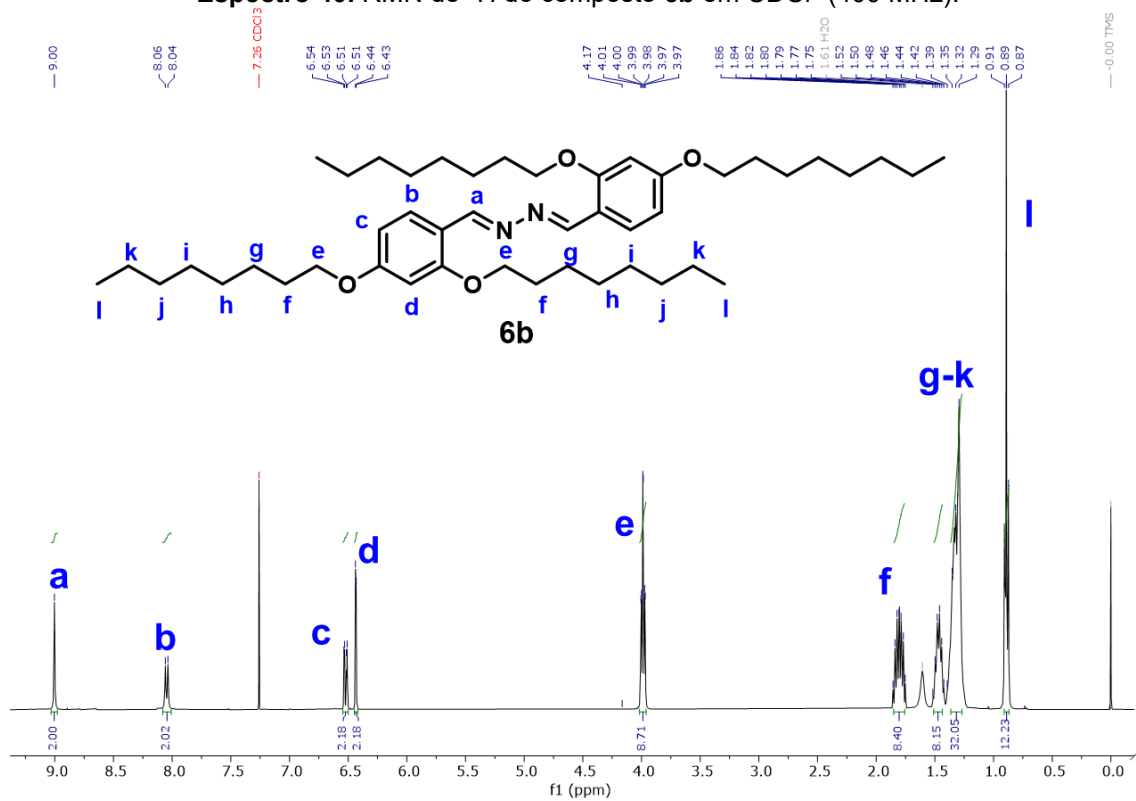
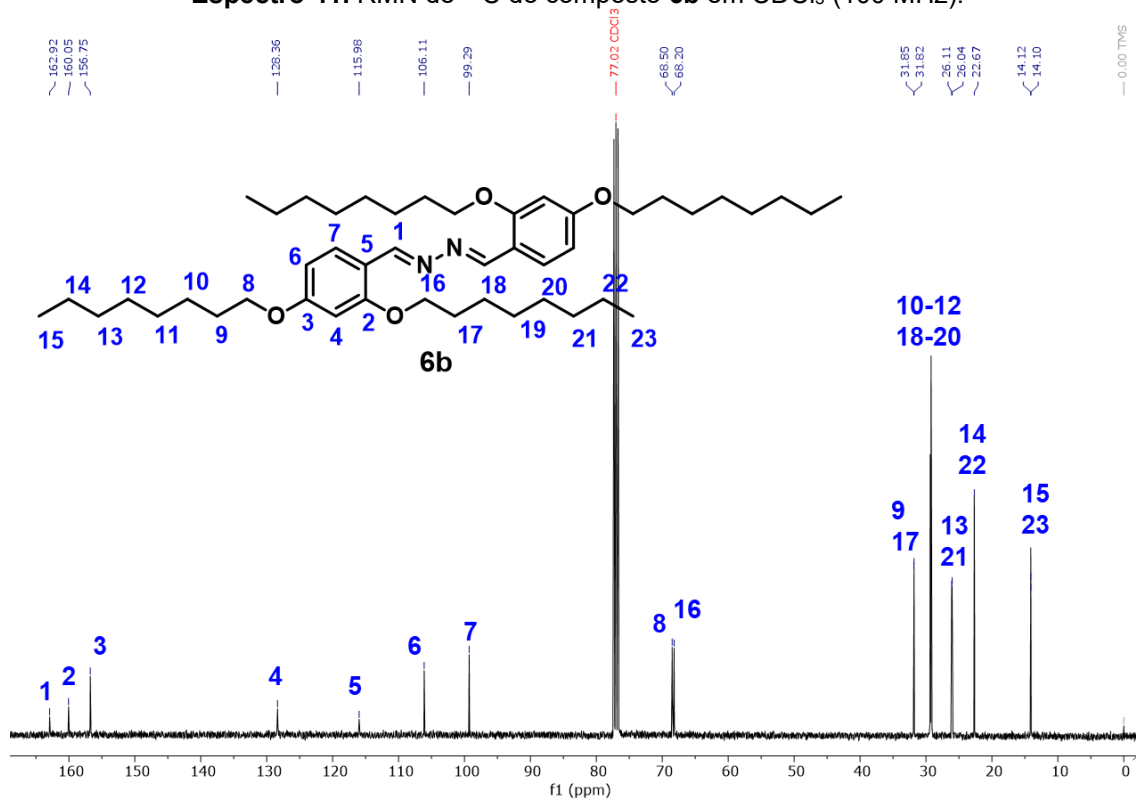
Espectro 36. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **6a** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 37. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **6a** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

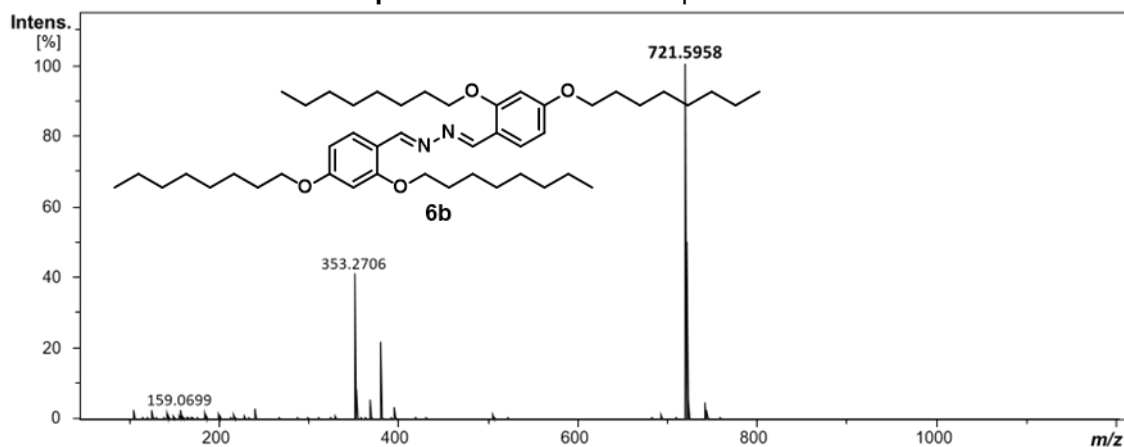
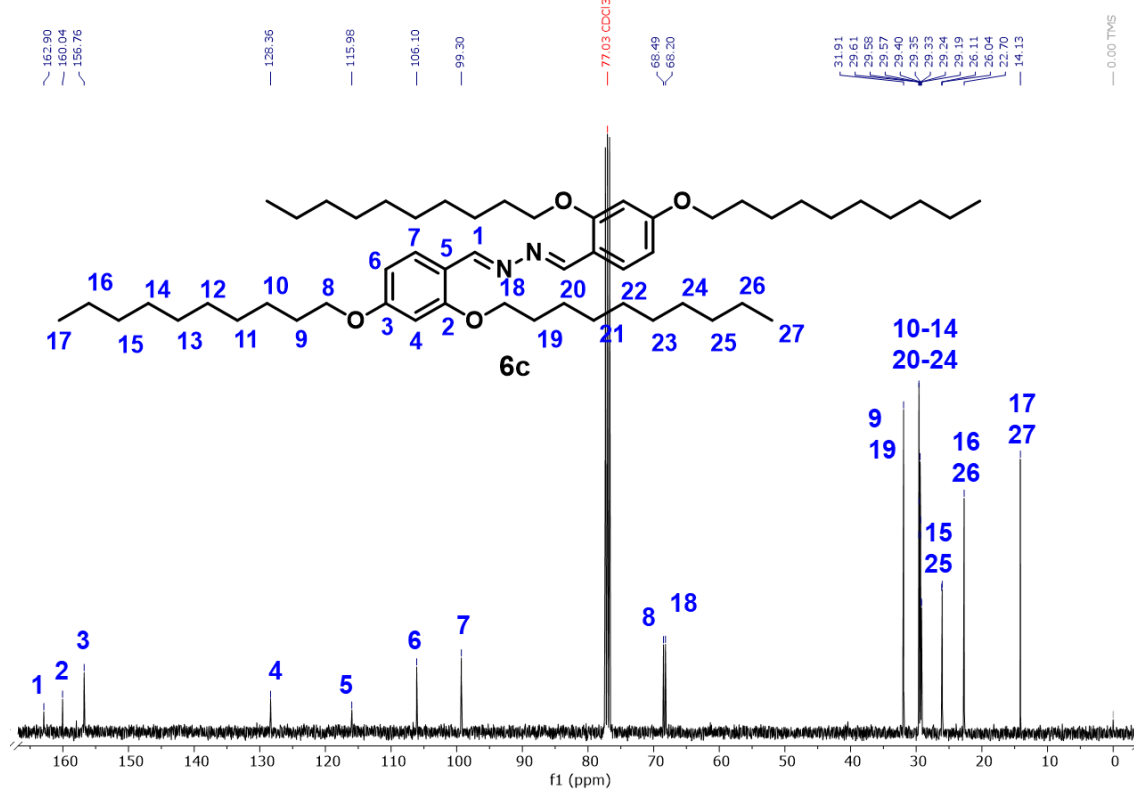
Espectro 38. HRMS do composto 6a.



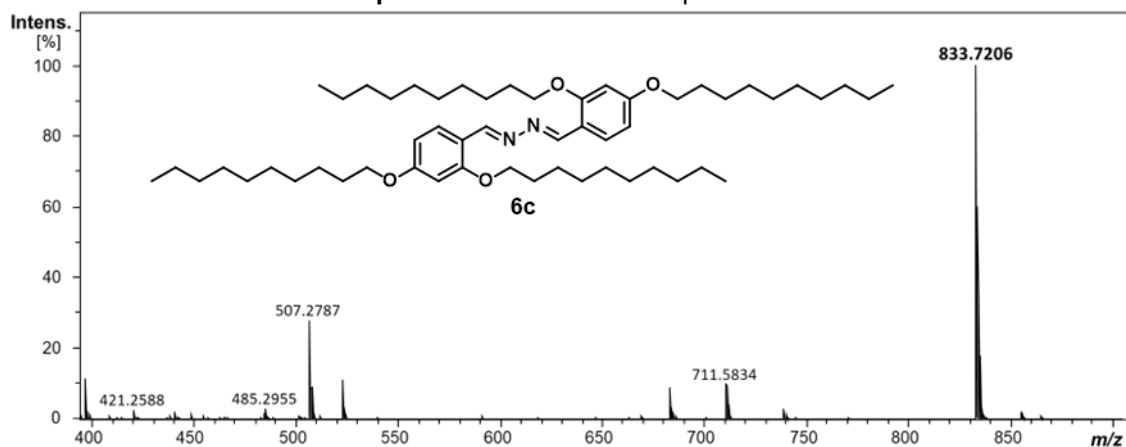
Espectro 39. IV do composto 6b, em KBr.



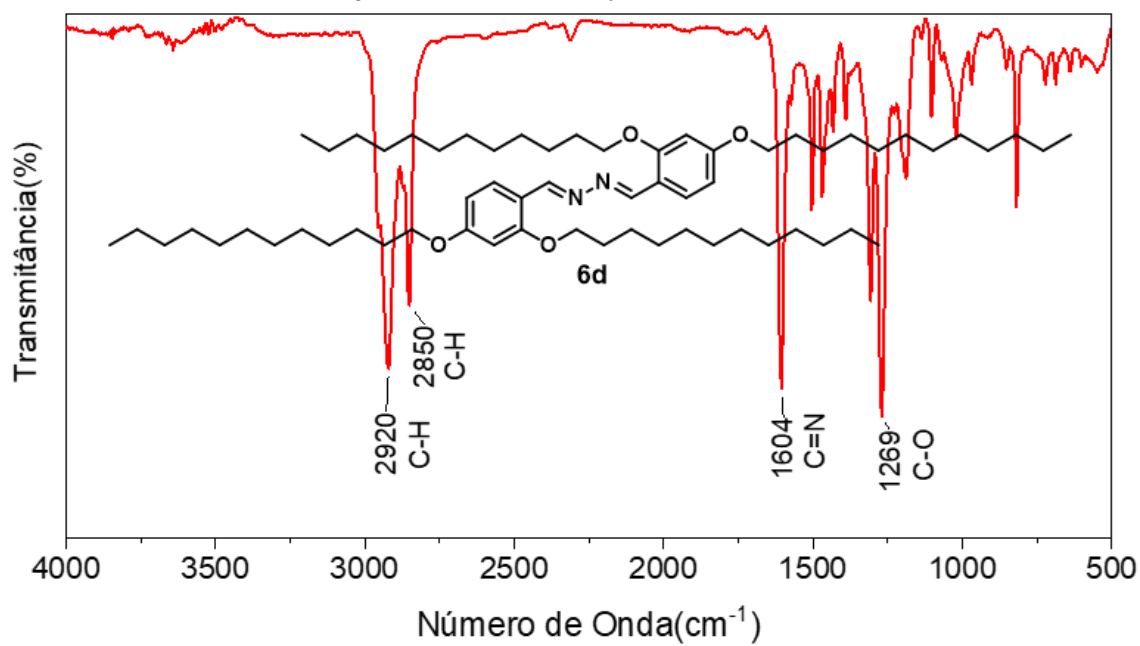
Espectro 40. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **6b** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 41. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **6b** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

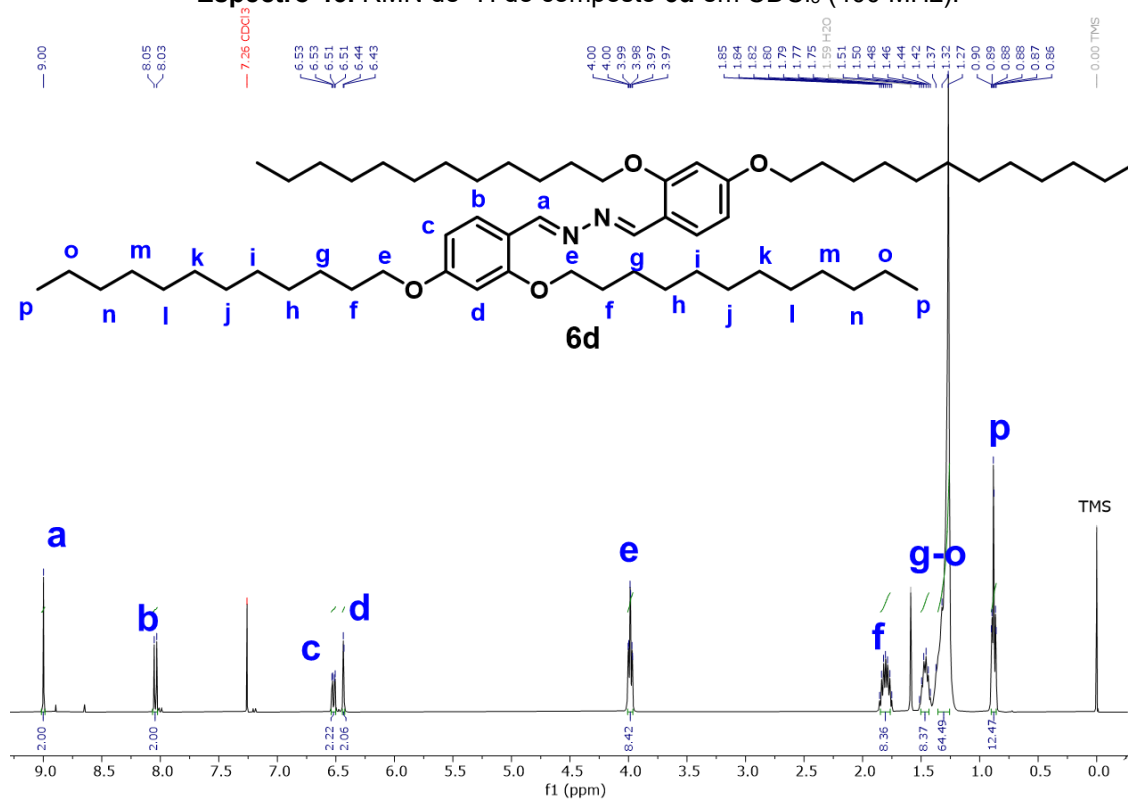
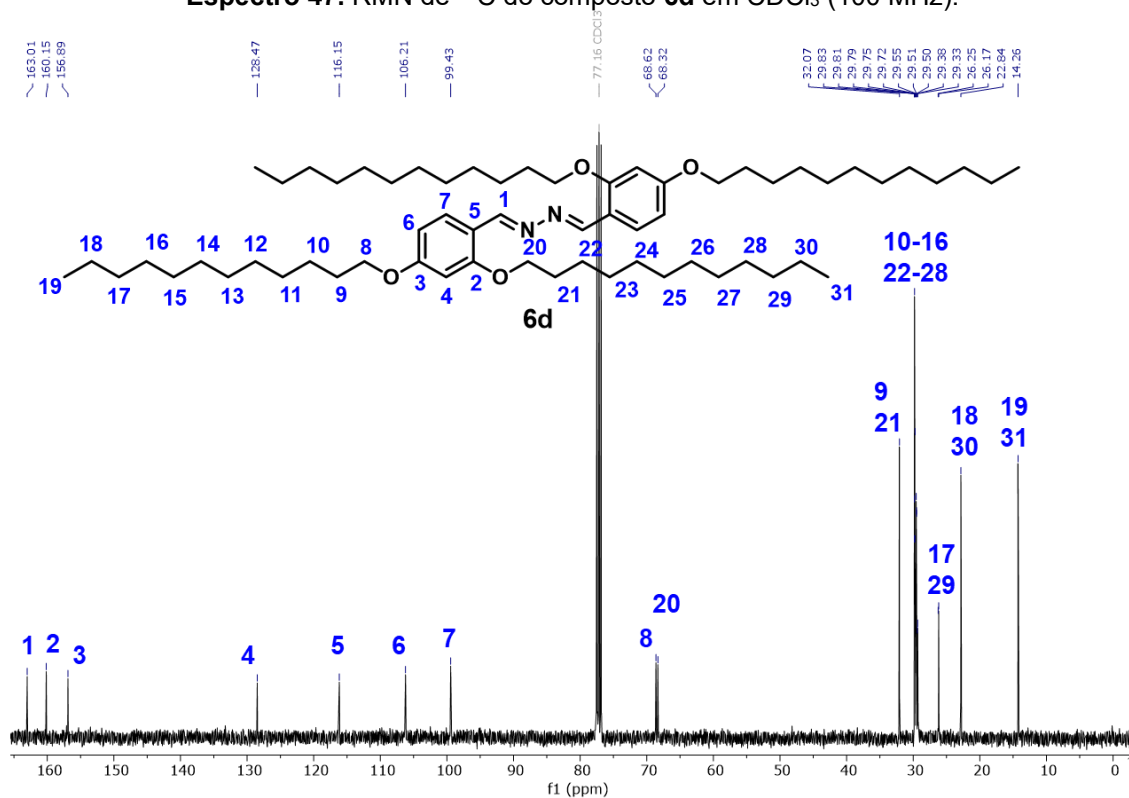
Espectro 42. HRMS do composto **6b**.Espectro 43. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **6c** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

Espectro 44. HRMS do composto 6c.



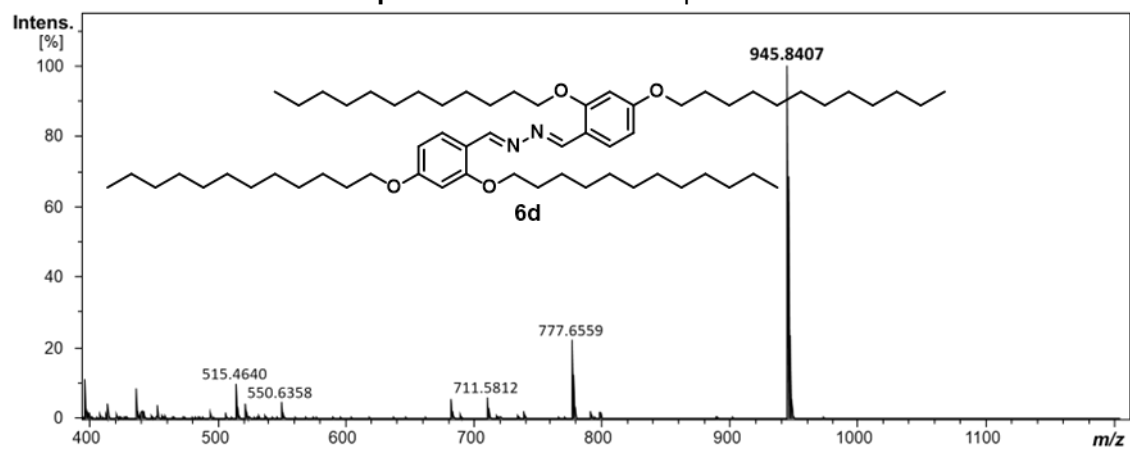
Espectro 45. IV do composto 6d, em KBr.



Espectro 46. RMN de  $^1\text{H}$  do composto **6d** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).Espectro 47. RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **6d** em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).



Espectro 48. HRMS do composto 6d.



# **ANEXOS**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molstr](http://www.elsevier.com/locate/molstr)

## Study of mesomorphism behavior and protonation-induced emission of symmetrical benzalazines

Bruno Galdino Lopes<sup>a</sup>, Lidiane Gomes de Araújo<sup>a</sup>, Rafael Gomes Soares<sup>a</sup>, Claudio Gabriel Lima-Junior<sup>a</sup>, Boniek Gontijo Vaz<sup>b</sup>, Gabriel Franco dos Santos<sup>b</sup>, Sabrina Felipe Will<sup>c</sup>, Eduard Westphal<sup>c</sup>, Ivan H. Bechtold<sup>d</sup>, Carlos H. Stadlober<sup>d</sup>, Juliana Eccher<sup>d</sup>, Rodrigo Cristiano<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, PB 58051-900, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, GO 74690-900, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Física Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Benzalazines  
Protonation-induced emission  
Aggregation-induced emission  
AIE  
Liquid crystals  
SmC phase

### ABSTRACT

Rod-shaped and polycatenar symmetric benzalazines with protonation-induced emission were synthesized, characterized, and studied for their thermal and optical behavior. Benzalazines lacking hydroxy groups at the ortho position did not show luminescence in the solid state or solution. In the presence of HCl (either in solution or vapor form) these compounds became good emitters. The protonation of azine nitrogen that may hinder the N–N bond rotation by intermolecular interactions toward aggregates provided an explanation for the emission characteristics observed. The protonation-induced emission was thermally reversible. A benzalazine derived from 4-alkoxysalicylaldehyde with AIE property was prepared. For this compound with ortho-OH groups, the optical properties were not affected by the presence of acidic media. It exhibited a stable SmC phase characterized by POM, DSC, and XRD. The luminescence capability of the molecular arrangement within the smectic phase was investigated. The intense yellow-green emission in the crystals decreased significantly at the phase transition due to the non-radiative decay that occurs with increasing temperature, and loss of intermolecular H-bonding which prevents molecular rotations in the crystal.

### 1. Introduction

Liquid crystals are among the most interesting classes of soft photonic materials due to their capacity to respond to external stimuli, with a broad range of technological applications from bright flat screens to biosensors [1]. Their chemical structures are based on the anisotropic shape of rods or discs with a flat and rigid core connected to aromatic rings via diverse spacer groups and ending with long alkyl chains. Among several spacer groups used in the past, the N–N bond from azines or 2,3-diazabutadienes is interesting because of their ease of synthesis, good chemical stability, presence of lateral and/or longitudinal dipoles, and ability to keep the rigid units far and yet coplanar [2, 3]. Homologous series of benzalazines (I) was first synthesized by Shaw and Brown in the late 1950's [4], and then in 1980's revisited by Serrano et al. in a series of papers [5–7]. The studied molecules included

derivatives with modifications in the central core: ketazines (II) and benzalazines with ortho-OH groups (III) (Fig. 1). Series I and II showed very similar mesogenic behavior, increasing the stability of the SmC phase with increasing alkyl chain length. On the other hand, the presence of a methyl group in the center of II disrupted the stability of mesophase, and only a monotropic nematic phase was found in  $n = 1$  to 3, while all other compounds in the series were not mesogenic.

In the last decade, there has been an increasing interest in developing smart molecular materials with emission properties [8–10]. The discovery of aggregation-induced emission (AIE) of azines made their compounds a rapidly growing field of research as versatile AIE-gens [11], employed as fluorescent probes in chemical biology [12,13], pH sensing probes [14], chemosensors [15–17], etc. Their AIE characteristics in literature are emphatically associated with the presence of ortho-OH groups such as those in III in a combination of H-bond

\* Corresponding author.

E-mail address: [rcristiano@quimica.ufpb.br](mailto:rcristiano@quimica.ufpb.br) (R. Cristiano).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138571>

Received 19 March 2024; Received in revised form 26 April 2024; Accepted 6 May 2024

Available online 7 May 2024

0022-2860/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.