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

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Óticas de Cristais Líquidos Fotorresponsivos Derivados do Azobenzeno

Thamires dos Santos Moreira

João Pessoa – PB – Brasil
Fevereiro / 2015

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

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Óticas de Cristais Líquidos Fotorresponsivos Derivados do Azobenzeno

Thamires dos Santos Moreira*

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

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil
Fevereiro / 2015

M838s Moreira, Thamires dos Santos.

Síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de cristais líquidos fotorresponsivos derivados do azobenzeno / Thamires dos Santos Moreira. – João Pessoa, 2015.

144f. : il.

Orientador: Rodrigo Cristiano

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química Orgânica. 2. Cristais líquidos. 3. Azobenzenos. 4. Fotoisomerização.

UFPB/BC CDU: 547(043)

Síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de cristais líquidos fotorresponsivos derivados do azobenzeno

Dissertação de Mestrado de Thamires dos Santos Moreira aprovada pela banca examinadora em 23 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
Orientador/Presidente

Prof. Dr. Sávio Moita Pinheiro
Examinador

Profª. Dra. Juliana Alves Vale
Examinadora

Aos meus pais Maria José e Francisco, e à minha irmã Thayane, dedico.

Agradecimentos

Eis que é chegado o momento de expressar meus sinceros agradecimentos a familiares e amigos, tanto aos velhos e queridos quanto aos que se revelaram ao longo desta jornada. Mas, não quero apenas agradecer, quero trazer para cá um pouco daqueles que me ajudaram direta ou indiretamente a chegar até aqui.

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder todos os dias o dom da vida, por sempre me iluminar, dar força e sabedoria para superar os momentos difíceis.

Agradeço imensamente do fundo do meu coração aos meus pais Maria José e Francisco, por todo carinho, dedicação, ensinamentos e amor incondicional que me foi dado durante toda a minha vida. Mainha e Painho eu amo vocês, OBRIGADA POR TUDO!

À minha querida irmã (amorosa, "arengueira", e beijoqueira) Thayane, ela sabe o quanto foi difícil chegar até aqui, e sempre de alguma forma tentava tirar um sorriso do meu rosto nos dias de estresses e agonias, com a famosa pergunta "– Tu 'quer' um beijinho?".

À pequena Sophia (minha sobrinha postiça), uma criança super alegre e simpática, que deixou meus dias mais divertidos, e meu quarto bagunçado.

Ao professor Rodrigo Cristiano ("Tio"), por todos os "tenha calma", "eu não estou brigando com você", "você ainda me matará de ansiedade com seus 'então'", agradeço por toda sua orientação, puxões de orelha (que foram muitos), e ensinamentos os quais foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Ao professor Mário Vasconcelos pelas aulas fascinantes de Química Orgânica, e aos professores José Rodrigues e Ary Maia, pelos ensinamentos partilhados nas aulas ministradas. Aos professores Ercules Epaminondas, Júlio Rebouças e Wagner Faustino pelo acolhimento em seu laboratório, e pelo livre acesso ao UV-Vis.

Aos professores Juliana Vale, Cláudio Gabriel e Savio Moita pelas valiosas sugestões que melhoraram este trabalho.

Ao professor Petrônio Athayde pelo espaço cedido em seu laboratório, ao professor Bruno Lira pelas valiosas discussões, e ao técnico Rogério sempre disponível em ajudar.

Um agradecimento especial à Marília Gabriela (Gabi, Gabis, MGBC...), pelo acolhimento, paciência, ensinamentos, desabafos, por toda a sua "co-orientação não-oficial" e amizade, você faz parte da construção deste trabalho. MUITO OBRIGADA!

Ao "meu eterno IC" Welisson Pontes, que foi de grande importância para a realização deste trabalho, por toda sua paciência, por aguentar minhas crises de TPM, meus

abusos, muito Obrigada! À Juliana Poletti (Juh, Little baby), agradeço a todos do grupo por todos os momentos de discussão dos temas da pesquisa, e também pelas conversas muitas.

À minha amiga Jacqueline Bueno (Jacquinha) por todo o encorajamento para fazer este mestrado, por toda sua amizade, ajuda, orientação e conselhos.

Aos eternos amigos do IFPB Ernani Lacerda, Alex Deivd, Tainá Souza, e Jaqueline Patrício (Jaque), por todos os bons momentos vividos durante a graduação. Agradeço ainda a Jaque por toda a alegria, e também sofrimentos compartilhados ("via whatsapp") ao longo desses quase dois anos.

Aos amigos conquistados durante esta pós-graduação, da seleção: Edvaldo, Artur, Thiago e em especial à Jacqueline Morais pelos bons momentos partilhados durante as aulas e também fora delas. E aqueles dos mais diversos laboratórios, LPBS: Helivaldo ("aperriei" muito), Cláudia, Roxana, e Isabelle (Belle, abuso), agradeço também pela amizade e conversas (que foram muitas); LCCQS: Clarissa, Dariston, Elaine, Geórgia, Gilvan, Iran, Israel e Yolanda, os dias eram sempre mais divertidos com vocês, seja na 'lanchadinha', na hora do café ou da melancolia; LASOB: João Batista e Poliane; LACOM: Mariana. E também a Michele, por todas as conversas e risadas.

Às amigas de longa data que sempre me apoiaram Tatiane (Tatinha), Aninha e Sayonara, incentivando-me de alguma forma.

Ao amigo muito especial, Gessenildo Rodrigues, por todas as conversas, pelas palavras de conforto e incentivo, por todo carinho e atenção dedicados neste último ano.

Aos meus príncipes lindos Snowbell e Alvin, meus gatos amados, por toda a companhia nas madrugadas de estudos, sempre ficaram ao meu lado.

Ao Evandro Ferreira, pelas análises de RMN, e também pela sua amizade. À técnica Lúcia pelas análises de DSC.

Ao Professor Ivan Betchold, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de DRX.

À UFPB e ao PPGQ (Programas de Pós-Graduação em Química), e aos seus funcionários.

À CAPES pela concessão da bolsa, e ao CNPq pelo suporte financeiro.

À todos meu muito muitíssimo OBRIGADA!

‘‘– Ela sozinha é, porém, mais importante que vós todas, pois foi ela que eu reguei. Foi ela que pus sob a redoma. Foi ela que abriguei com o para-vento. Foi por ela que matei as larvas (exceto duas ou três, por causa das borboletas). Foi ela que eu escutei se queixar ou se gabar, ou mesmo calar-se algumas vezes, já que ela é a minha rosa.’’

(O Pequeno Príncipe – Antonie de Saint-Exupéry)

Sumário

RESUMO ..... **XI**

ABSTRACT ..... **XII**

LISTA DE FIGURAS ..... **XIII**

LISTA DE ESQUEMAS ..... **XVIII**

LISTA DE TABELAS ..... **XIX**

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... **XX**

1 INTRODUÇÃO **22**

1.1 Materiais Moleculares de Natureza Dinâmica 22

1.2 A fase Líquido Cristalina 22

1.2.1 As Classes de Cristais Líquidos *24*

1.2.2 Funcionalização de Cristais Líquidos *30*

1.3 Cristais Líquidos Contendo o Grupo Azo 34

1.4 Incorporação de Fotointerruptores Moleculares Orgânicos 37

1.5 Caracterização das Mesofases 38

1.5.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) *39*

1.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) *40*

1.5.3 Difração de Raio-X com Temperatura Variada (DRX) *41*

2 OBJETIVOS **43**

2.1 Objetivo Geral 43

2.2 Objetivos Específicos 43

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO **45**

3.1 Planejamento Estrutural 45

3.2 Síntese e Caracterização 47

3.2.1. p-(4-Substituídosbenzenoazo)-fenóis (2a-d) *48*

3.2.2 Moléculas-alvo 3a-d contendo Hidroxila Terminal *52*

3.2.3 Moléculas-alvo das séries 4a-d, 5a-d e 6a,d com Ésteres Terminais *54*

3.2.4 Moléculas-alvo 7a,d com Bromo Terminal *58*

3.2.5 Compostos iônicos 8a,d derivados de Brometos de Imidazólio *62*

3.3. PROPRIEDADES LÍQUIDO CRISTALINAS (LC) 64
3.3.1 Moléculas-alvo da Série 3a-d com Hidroxila Terminal 65
3.3.2 Moléculas-alvo das Séries 4a-d e 5a-d com Ésteres Terminais 70
3.3.3 Moléculas-alvo da Série 6a,d derivadas do Ácido 3,4,5-trisdeciloxibenzóico 74
3.3.4 Moléculas-alvo da Série 7a,d com Bromo Terminal 75
3.3.5 Compostos Iônicos 79
3.4. ESTUDOS DO COMPORTAMENTO ÓTICO 82
3.4.1 Estudo em Solução – UV-Vísivel 82
3.4.2 Estudo da Fotoisomerização na Mesofase – MOLP 87
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 91
5. SEÇÃO EXPERIMENTAL 93
5.1 PROCEDIMENTOS GERAIS 93
5.1.1 Reagentes e Solventes Utilizados 94
5.2 SÍNTESES 96
5.2.1. Compostos Intermediários 96
5.2.2. Compostos Finais 99
REFERÊNCIAS 112
APÊNDICES 123

Resumo

Título: Síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de cristais líquidos fotorresponsivos derivados do azobenzeno

Cristais líquidos (CLs) constituem materiais moles funcionais de natureza dinâmica com forma e propriedades anisotrópicas. O controle das propriedades intrínsecas de automontagem e auto-organização de CLs pode ser efetuado pela incorporação de um interruptor ótico, tal como um grupo espaçador azo fotorresponsivo. Neste contexto, esta dissertação apresenta a síntese e caracterização das propriedades mesomórficas e óticas de seis séries de compostos derivados do azobenzeno 1,4-dissubstituídos. As moléculas são constituídas pelo núcleo rígido central azobenzeno, e nas extremidades estão dispostos substituintes com diferentes tamanhos, polaridade e propriedades eletrônicas, como grupos NO_2, Cl e OR. Na outra extremidade, conectados por uma ligação éter estão cadeias com 6 ou 11 carbonos, e na porção final grupos hidrofílicos polares, tais como hidroxila e sais de imidazólio, e também grupos com elevado momento dipolar lateral, como carbonila de ésteres de diferentes grupos (alifáticos e aromáticos). Os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C. As propriedades mesomórficas foram investigadas por Microscopia Ótica de Luz Polarizada e Calorimetria Diferencial de Varredura. Entre as dezoito moléculas sintetizadas, sete foram CLs. Foi descoberta uma relação interessante entre a natureza estereoeletrônica dos grupos terminais e as fases exibidas. O grupo hidroxila terminal levou a geração de fase nemática, enquanto que os compostos com carbonila de ésteres exibiram um polimorfismo lamelar mais ordenado com fases SmC e SmA, indicando que as carbonilas aumentam a estabilidade das fases líquido cristalinas. Os compostos contendo sais de imidazólio terminal mostraram apenas SmA, com uma interessante manutenção da fase até a temperatura ambiente durante o resfriamento. Resultados obtidos no estudo da fotoisomerização do grupo azo destes compostos comprovaram a potencialidade de tais sistemas moleculares em aplicações tecnológicas como fotocontroladores da fase LC e de suas propriedades funcionais em dispositivos.

Palavras-chave: Cristais líquidos, azobenzenos, fotoisomerização.

Abstract

Title: Synthesis and characterization of the mesomorphic and optical properties of photoresponsive liquid crystals derived from azobenzene

Liquid crystals (LCs) are functional soft materials of dynamic nature with shape and anisotropic properties. Control of the intrinsic self-assembly and self-organization properties in LCs may be accomplished by incorporating an optical switch within the mesogenic structure, such as a photoresponsive azo group. In this context, this dissertation shows the synthesis and characterization of the mesomorphic and optical properties of compounds derived from 1,4-disubstituted azobenzenes. The molecules are designed in order to contain an azobenzene rod-shaped rigid core. At one end, the molecules hold substituents with different sizes, polarity, and electronic properties (NO_2, Cl or OR groups). At the other end of the molecules are connected, via an eter bond, to chains of 6 or 11 carbons possessing a terminal polar hydrophilic group, such as hydroxyl or imidazolium salt. In another series of molecules, the peripheral region is built on anhydrophobic portion. They contain an high dipole moment carbonyl group of aliphatic and aromatic ester with or without mesogenic extension. The chemical structures of final compounds were characterized by spectrometric methods (IR,^{1}H and ^{13}C NMR). The mesomorphic properties were investigated by Polarizing Optical Microscopy and Differential Scanning Calorimetry. Among the eighteen molecules synthesized, seven are LCs. Our studies reveal an interesting relation between the stereoeletronic nature of terminal groups and the observed LC phase. The hydroxyl group generated nematic phase, while compounds with ester carbonyl show a lamellar polymorphism with SmA and SmC phases, indicating the carbonyl increase the stability of liquid crystalline phases. The compounds containing terminal imidazolium salts show only SmA phase with an interesting characteristic of keeping the phase up to room temperature. Preliminar studies of the azo group photoisomerization indicate that the phase may be broken by expose to UV light. Thus, this molecular system may have potential technological applications in the photocontrol of liquid crystalline phase and enhanced functions in optoelectronic devices.

Keywords: Liquid crystals, azobenzene, photoisomerization.

Lista de Figuras

Figura 1 – Transições entre as fases: sólida, líquida cristalina (mesofase) e líquido isotrópico em função da temperatura. 23

Figura 2 – Representação ilustrativa da anisometria geométrica (x>>y,z) e da estrutra de uma molécula de CLT calamítico. A e B representam as partes rígidas; C o grupo conector; R e R' unidades terminais (parte flexível); e, L grupos laterais..... 25

Figura 3 – Representação das moléculas (bastões vermelhos) calamíticas organizadas em fase nemática (N). 26

Figura 4 – Representação das moléculas (bastões vermelhos) calamíticas organizadas em fase esmética A (SmA) e esmética C (SmC). 27

Figura 5 – Exemplos de moléculas que apresentam mesofases esméticas e nemáticas, com as respectivas temperaturas de transições de fases. Cr = cristal; Sm (B, C ou A) = fase esmética; N = fase nemática; Iso = líquido isotrópico. 27

Figura 6 – (a) Representação ilustrativa de uma molécula discótica (x, z >> y). (b) Exemplo de uma molécula discótica[17]..... 28

Figura 7 – Ilustração dos principais tipos de mesofases exibidas pelo os cristais líquidos discóticos. N_D = nemática discótica; Col_r = fase colunar retangular; Col_h = fase colunar hexagonal. 29

Figura 8 – Exemplos de estruturas químicas de cristais líquidos não convencionais. (a) Forma de banana[19]; (b) forma de bastão de hóquei[20]; (c) forma de "V"[21]. 29

Figura 9 – Ilustração esquemática da propriedade fotoisomerização reversível E-Z-E de azobenzenos. 31

Figura 10 – Exemplos de diferentes tipos de cristais líquidos iônicos. (a) Sais de imidazólio[30], (b) pirídinio[28], (c) piperidíneo[32]; (d) metalomesógeno[33]; (e) sal de amônio quaternário[34].....32

Figura 11 – Ilustração esquemática da condução iônica em CLIs. (a) Condução bidimensional em fases esméticas - retângulos azuis, esferas vermelhas e verdes, representam porções π-conjugadas, cátion e ânion, respectivamente; (b) condução unidimensional em fase colunar......33

Figura 12 – Molécula azobenzeno.....34

Figura 13 – Isomerização do azobenzeno.....34

Figura 14 – Ilustração esquemática da fotoisomerização na mesofase dos cristais líquidos com o grupo azo.....36

Figura 15 – Exemplos de cristais líquidos com o grupo azobenzeno. (a) CLT banana; (b) CLT calamítico; (c) CLT discótico. Cr = cristal; SmC = esmética C; N = nemática; Col_h = colunar hexagonal; Iso = Isotrópico.....37

Figura 16 – Esquema simplificado do funcionamento de um Microscópio Ótico de Luz Polarizada.....40

Figura 17 – Estrutura química das moléculas-alvo deste trabalho.....45

Figura 18 – Espectros de RMN ^1H dos álcoois **3a-d** em $CDCl_3$, com atribuição dos sinais.....53

Figura 19 – Espectros de Infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos compostos **3d** e **4d**.....55

Figura 20 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz) do composto **6a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições.....57

Figura 21 – Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) do composto **6a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições. 58

Figura 22 – (a) Possível dímero formado na síntese da molécula **7a**; (b) Espectro de RMN de ^{1}H do composto **7a** impuro, as setas em vermelho mostram os sinais referente ao possível dímero. 59

Figura 23 – Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **7a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições. 61

Figura 24 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) da molécula **7a**, obtido pela técnica APT, em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições. 62

Figura 25 – Comparação dos espectros de RMN ^{1}H dos compostos **7d** e **8d**, com as respectivas atribuições. 64

Figura 26 – Termogramas dos compostos **3a** e **3b** obtidos por análise de DSC do segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a 5°C/min, mostrando as transições de fase. Cr: cristal; N: nemática; Iso: isotrópico. 66

Figura 27 – Fotomicrografias obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento. (a) **3a** – gotículas evoluindo na textura vindo do isotrópico para a fase nemática a 98°C; (b) **3b** – Textura schlieren da fase nemática a 98,5°C. 67

Figura 28 – Difratograma correspondente a fase nemática a 111°C exibida pelo composto **3a**. 69

Figura 29 – Proposta de organização molecular do composto **3a** na fase líquido cristalina. 69

Figura 30 – Fotomicrografias do composto **4d** obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento (5°C/min). (a) Textura focal cônica – fase SmA a 94°C; (b) Transição de Fase SmA – SmC (textura leque quebrado) a 81°C. 72

Figura 31 – Fotomicrografias de **5d** obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento. Textura Schlieren – fase SmC a 80°C. 73

Figura 32 – Termogramas obtidos por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando as transições térmicas das moléculas (a) **4d** e (b) **5d**. Cr = cristal; SmC = esmética C; SmA = esmética A; Iso = isotrópico. 74

Figura 33 – Fotomicrografia da textura focal cônica da fase SmA exibida pelo composto **7d**, à 106°C durante o resfriamento (5°C/min, 33x). 76

Figura 34 – Termogramas dos compostos durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando as transições térmicas das moléculas (a) **8a** e (b) **8d** obtidos por DSC. Cr = Cristal; SmA = esmética A; Iso = isotrópico. 77

Figura 35 – Gráfico das transições de fases observadas por MOLP no resfriamento. 78

Figura 36 – Fotomicrografias dos compostos **8a** e **8d** obtidas durante o resfriamento por MOLP (33x). (a) **8a:** Textura focal cônica – fase SmA à 122°C; (b) **8d:** Textura focal cônica – fase SmA à 148°C. 80

Figura 37 – Termogramas obtido por DSC dos compostos **8a** e **8d**. (a) **8a:** primeiro (em preto) e segundo (azul) ciclos de aquecimento e resfriamento; (b) **8d:** segundo ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho). 81

Figura 38 – Espectros de absorção com diferentes tempos de irradiação com a luz UV. (a) **8a**; (b) **8d**. 0 min corresponde à ausência de irradiação UV. 83

Figura 39 – Espectros de UV-Vis dos compostos (a) **8a** e (b) **8d** obtidos com a solução mantida no escuro. 85

Figura 40 – Fotomicrografias do composto **8a** durante a fotoisomerização na mesofase a 132°C. (a) 0 min; (b) 5min; (c) 15 min; (d) 30 min. 88

Lista de Esquemas

Esquema 1 – Análise retro-sintética das moléculas-alvo. 46

Esquema 2 – Rota sintética para a preparação das moléculas-alvo **3-8(a-d)**. 48

Esquema 3 – Esquema de síntese dos *p*-(4-Substituídosbenzenoazo)-fenóis **(2a-d)**. 49

Esquema 4 – Esquema de síntese do composto **1d**..... 49

Esquema 5 – Um mecanismo para a formação dos *p*-(4-substituídobenzenoazo)-fenóis deste trabalho. 50

Esquema 6 – Esquema de síntese dos compostos com hidroxila terminal **(3a-d)**. .. 52

Esquema 7 – Esquema de síntese dos ésteres das séries **4a-d** e **5a-d**. 54

Esquema 8 – Esquema de síntese dos compostos da série **6a,d**..... 56

Esquema 9 – Esquema de síntese dos compostos da série **7a,d** com bromo terminal. 58

Esquema 10 – Esquema de síntese dos compostos iônicos **8a** e **8d**. 63

Esquema 11 – Mecanismo proposto para a isomerização *Z-E*, de acordo com Lee. 86

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Rendimentos isolados após purificação por recristalização dos diazofenóis **2a-d**. 51

Tabela 2 – Transições térmicas dos compostos da série **3a-d**. 65

Tabela 3 – Transições térmicas dos compostos das séries **4a-d** e **5a-d**. 70

Tabela 4 – Transições térmicas dos compostos da série **6a**,**d**. 75

Tabela 5 – Transições térmicas dos compostos da série **7a-d**. 75

Tabela 6 – Transições de fase dos compostos iônicos **8a,d**. 79

Tabela 7 – Reagentes e Solventes Utilizados. 94

Listas de Abreviaturas e Siglas

δ	Deslocamento químico
$\varepsilon_{máx}$	Absortividade molar máxima
λ	Comprimento de onda
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda de máxima absorção
CLs	Cristais líquidos
CLIs	Cristais líquidos iônicos
CLLs	Cristais líquidos liotrópicos
CLTs	Cristais líquidos termotrópicos
Cr	Cristal
Col	Fase colunar
Col_r	Fase colunar retangular
Col_h	Fase colunar hexagonal
DSC	*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difratometria de raio-X
Iso	Líquido Isotrópico
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
J	Constante de acoplamento
LC	Líquido Cristalina
MOLP	Microscopia Ótica de Luz Polarizada
N	Fase nemática
N_D	Fase nemática discótica
RMN ^{1}H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
Sm	Fase esmética
SmA	Fase esmética A
SmC	Fase esmética C
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
S_NAc	Substituição nucleofílica no grupo acila
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

Capítulo 1: Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais Moleculares de Natureza Dinâmica

A natureza é uma fonte permanente de inspiração para o desenvolvimento de materiais funcionais. Ela explora o fenômeno de auto-organização e auto-montagem em muitos aspectos, com destaque para a formação espontânea das duplas hélices de DNA (ácido desoxirribonucleico – do inglês "*deoxyribonucleic acid*"), o enovelamento das proteínas para gerar estados biologicamente ativos e a formação da bicamada lipídica para produzir as membranas celulares.[1; 2] Os sistemas de auto-montagem e organização da natureza fascinam a comunidade científica, que tentam compreender os sistemas naturais, com o objetivo não apenas de reproduzir, mas de criar e aplicar novos materiais nanoestruturados nos mais diversos sistemas.

Os processos de auto-montagem de moléculas utilizados em estruturas ordenadas, como por exemplo os cristais líquidos e fibras unidimensionais, é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de materiais moles (do inglês – "*Soft Matter*") altamente funcionais.[3]

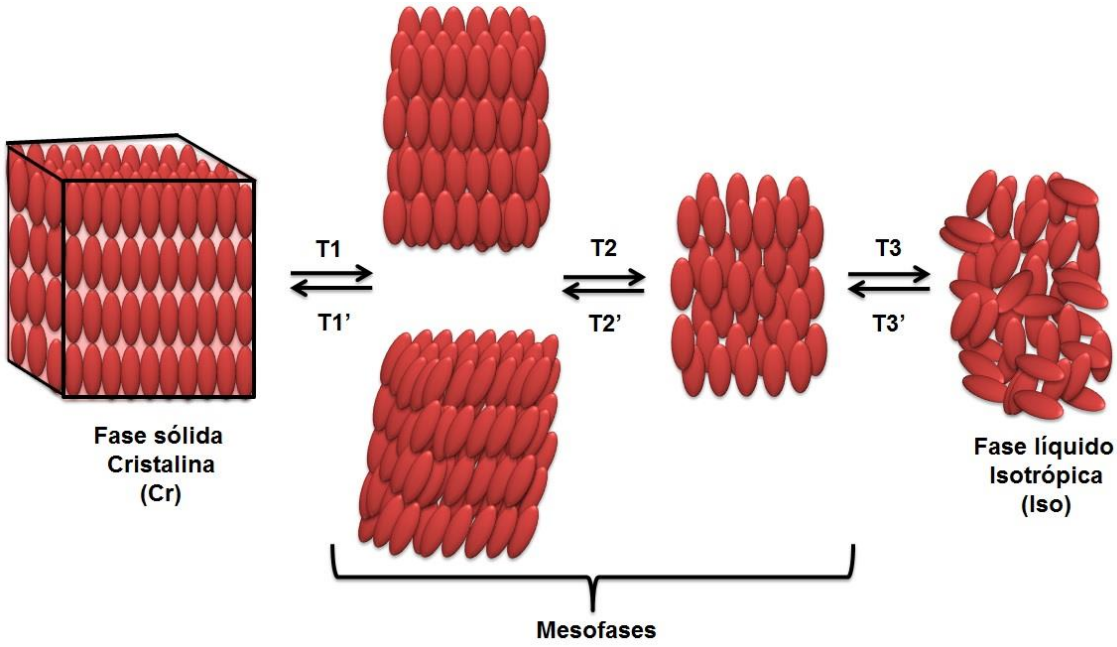
Os cristais líquidos (CLs) são materiais moles funcionais auto-montados de natureza dinâmica, que possuem tanto ordem quanto mobilidade em níveis moleculares, supramoleculares e macroscópicas. Estes materiais apresentam uma extrema sensibilidade a perturbações externas, tais como campos elétricos e magnéticos, e efeitos de superfície, e esta característica permite cada vez mais aplicações em uma ampla variedade de áreas, tais como na tecnologia de displays, ciência dos materiais, biociência, etc. Mantendo-se em ritmo com a ciência, os CLs entraram em domínios fascinantes da nanociência e nanotecnologia.[4]

1.2 A fase Líquido Cristalina

A maioria dos sólidos cristalinos quando aquecidos passam diretamente para o estado líquido, no entanto alguns sólidos passam por um estado intermediário em que apresentam ambas as propriedades dos sólidos e dos líquidos. Os cristais líquidos (CLs) são definidos como *todas as organizações moleculares que combinam ordem e fluidez, representam* um estado intermediário da matéria entre a

fase sólida cristalina e líquida isotrópica.[5] Nesta fase intermediária pode-se observar as mesofases (do grego *Mesos* – *"entre"*) que demonstram os diferentes níveis de organização das moléculas. CLs que apresentam mesofase tanto no aquecimento quanto no resfriamento são ditos enantiotrópicos, e os CLs que exibem mesomorfismo (fase líquido cristalina) apenas no resfriamento são chamados de monotrópicos. Na figura 1 é apresentada uma ilustração esquemática das transições de fases para um composto líquido cristalino em função da temperatura.

Figura 1 - Transições entre as fases: sólida, líquida cristalina (mesofase) e líquido isotrópico em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2013. [6]

O primeiro cristal líquido foi descoberto pelo botânico Friedrich Reitnizer em 1888. Durante estudos com o benzoato de colesterila, ele observou um fenômeno interessante, onde ao aquecer o composto o mesmo fundia para um líquido turvo, e com o aumento da temperatura transitava para um líquido transparente. Reitnizer enviou amostras para o físico Otto Lehmann (pioneiro em microscopia com luz polarizada), que após análises denominou de estado líquido cristalino.[7]

Atualmente, os CLs apresentam um amplo campo de aplicações, tornaram-se "materiais eletrônicos por excelência", devido à multidisciplinaridade apresentada pelo tema, e que envolve químicos, físicos, biólogos e engenheiros. Estes materiais apresentam grandes aplicações na fabricação de displays (painéis / mostradores), e

podem ser usados como fotomoduladores, materiais fotônicos, semicondutores, sensores ferroelétricos e antiferroelétricos, na liberação de fármacos, em terapia gênica, sabões, detergentes, etc.[8]

1.2.1 As Classes de Cristais Líquidos

Os cristais líquidos dividem-se em duas grandes classes: *liotrópicos* e *termotrópicos*[9].

Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs) são misturas de moléculas anfifílicas e solventes, que geram micelas com estruturas diversas. As micelas podem exibir certo grau de ordem sob condições apropriadas de temperatura, concentrações relativas dos diferentes compostos e pressão.[10] Estas micelas são as unidades geradoras de mesomorfismo nesta classe de CLs. Moléculas anfifílicas apresentam regiões polares (geralmente iônica) e apolares (em geral longas cadeias alifáticas), que exibem comportamento peculiar quando em contato com diferentes solventes, o mais comumente empregado na preparação de um cristal líquido liotrópico é a água.

Uma característica importante dos CLLs em solução aquosa é a auto-montagem das moléculas anfifílicas como estruturas supramoleculares, tais como micelas esféricas, micelas cilíndricas e bicamadas lamelares. Em solventes orgânicos, entretanto, estas moléculas formam micelas reversas. As propriedades físico-químicas dos CLLs apresentam uma interface interessante com a biologia, e a compreensão destas propriedades tem sido relevante para melhorar alguns aspectos tecnológicos de cosméticos, sabonetes, alimentos, recuperação de petróleo e produção de detergente.[10]

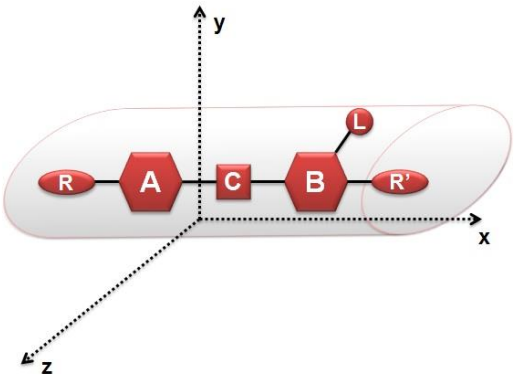
Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são formados por moléculas com elevada anisotropia geométrica, onde a unidade geradora de mesofase é o próprio mesógeno.[9] Estes materiais são assim denominados por apresentarem mesomorfismo em função da variação de temperatura. A estrutura molecular é de primordial importância para a formação de mesofases termotrópicas. Os CLTs são classificados de acordo com a sua forma, em *calamíticos* e *discóticos*.

Existem ainda alguns cristais líquidos que apresentam características liotrópicas e termotrópicas, sendo estes designados de cristais líquidos anfotrópicos[11]. Os materiais desta classe mais conhecidos e estudados são os blocos copoliméricos.[12]

1.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os CLT calamíticos são formados por moléculas alongadas em forma de haste (bastões – do inglês "*rod-like*"), conferindo uma elevada anisometria geométrica. Na figura 2 é apresenta uma ilustração de uma molécula de cristais líquidos calamíticos.[13]

Figura 2 - Representação ilustrativa da anisometria geométrica (x>>y,z) e da estrutra de uma molécula de CLT calamítico. A e B representam as partes rígidas; C o grupo conector; R e R' unidades terminais (parte flexível); e, L grupos laterais.



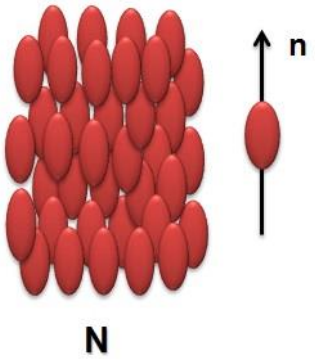
Fonte: Adaptado de WESTPHAL, 2013.[13]

Em geral, as moléculas apresentam núcleos rígidos centrais **A** e **B**, que podem ser anéis aromáticos, heteroaromáticos ou heterocíclicos. Estes se encontram ligados por grupos conectores (**C**), podendo-se destacar os grupos éster (-COO-), amida (-CONH-), azo (-N=N-), e ligações triplas (-C≡C-), ou ainda podem ser ligados diretamente. As unidades terminais (**R** e **R'**) são frequentemente longas cadeias alifáticas, ligadas diretamente ao anel ou através de ligação do tipo éter (-OR-); ou grupos compactos, como nitro, ciano, e halogênios. O grupo lateral (**L**) pode ser utilizado com o objetivo de promover um melhoramento das propriedades líquido cristalinas.

Os CLTs calamíticos geralmente exibem dois tipos de mesofases: nemática e esmética. [14] A fase nemática, representada pela letra **N**, é a menos ordenada de todas as mesofases calamíticas, apresentando apenas ordem orientacional. Os longos eixos moleculares são, em média, alinhados em uma direção preferencial (ao longo do diretor n). As moléculas são capazes de girar em torno de seus longos

eixos e possuem liberdade translacional tridimensional (figura 3). A mesofase N é a fase mais importante do ponto de vista tecnológico, sendo esta a mais utilizada na maioria dos displays de CLs desenvolvidos ao longo das últimas décadas.

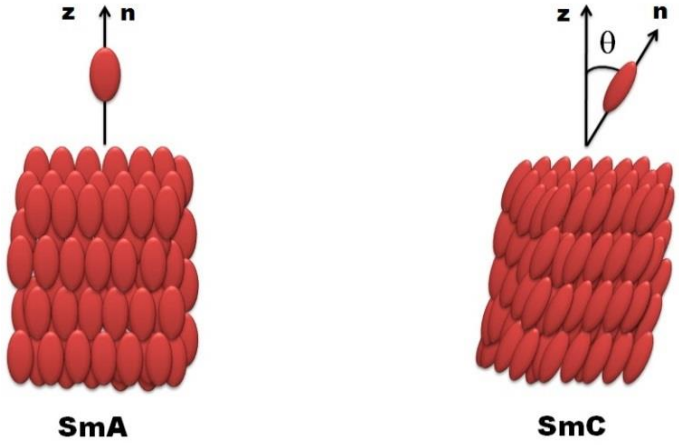
Figura 3 - Representação das moléculas (bastões vermelhos) calamíticas organizadas em fase nemática (N).



Fonte: Adaptado de CRISTIANO, 2008.[15]

Em comparação com a fase N, as fases esméticas, representadas por **Sm**, são caracterizadas por apresentar ordem orientacional e posicional de curto alcance, estando organizadas em camadas. Este tipo de organização gera um aumento na viscosidade do material líquido cristalino. Existem vários tipos de mesofases esméticas (SmA, SmB, SmC, SmG,..., SmK), elas são distinguidas umas das outras de acordo com a extensão da ordem posicional das moléculas constituintes. Destacam-se entre elas a fase esmética A (SmA) e esmética C (SmC). A fase SmA é a menos ordenada das mesofases esméticas, os longos eixos moleculares estão orientados paralelamente aos planos das camadas z. Na fase SmC, o vetor n diretor está inclinado em um ângulo θ em relação a normal z (figura 4).

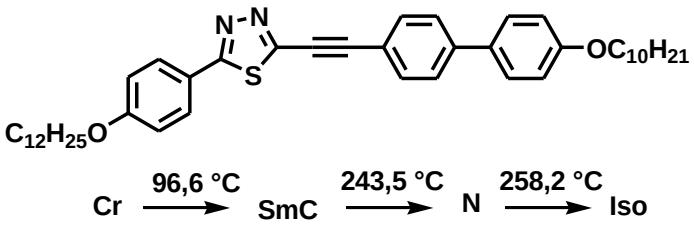
Figura 4 - Representação das moléculas (bastões vermelhos) calamíticas organizadas em fase esmética A (SmA) e esmética C (SmC).

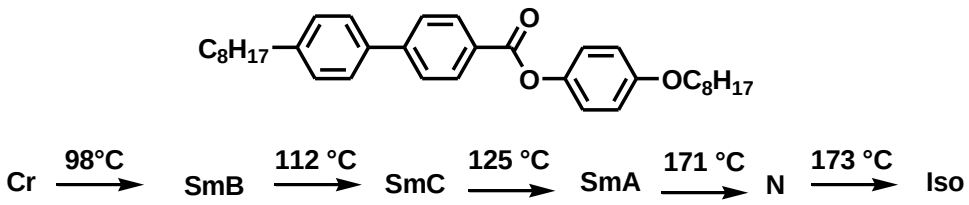


Fonte: Adaptado de CRISTIANO, 2008.[15]

Na figura 5 são mostradas algumas moléculas que apresentam perfil líquido cristalino, assim como suas transições de fases.[16,14]

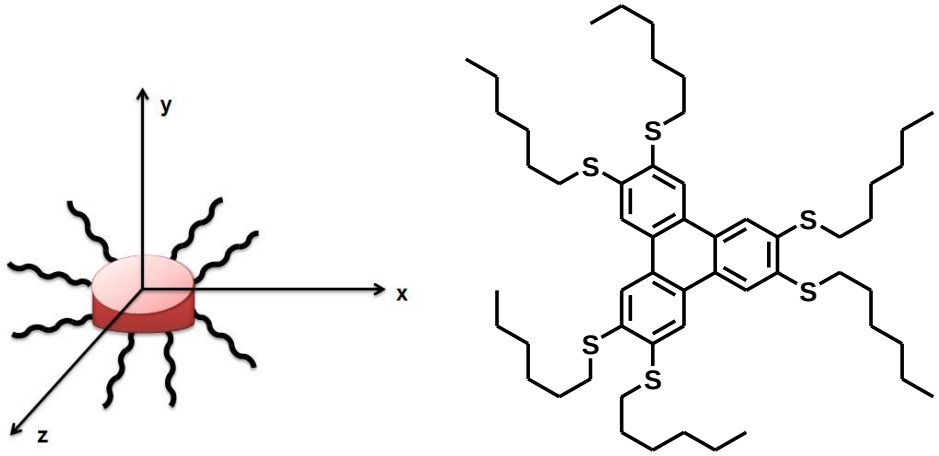
Figura 5 - Exemplos de moléculas que apresentam mesofases esméticas e nemáticas, com as respectivas temperaturas de transições de fases. Cr = cristal; Sm (B, C ou A) = fase esmética; N = fase nemática; Iso = líquido isotrópico.





Na outra classe de cristais líquidos termotrópicos encontram-se os cristais líquidos discóticos. Os mesógenos discóticos consistem de núcleos rígidos planos (geralmente aromáticos) ligados a cadeias alquílicas periféricas que proporcionam fluidez. Na figura 6 é ilustrada uma molécula discótica, mostrando a anisometria geométrica, e o exemplo de uma molécula termotrópica discótica[17].

Figura 6 - (a) Representação ilustrativa de uma molécula discótica (x, z >> y). **(b)** Exemplo de uma molécula discótica[17].



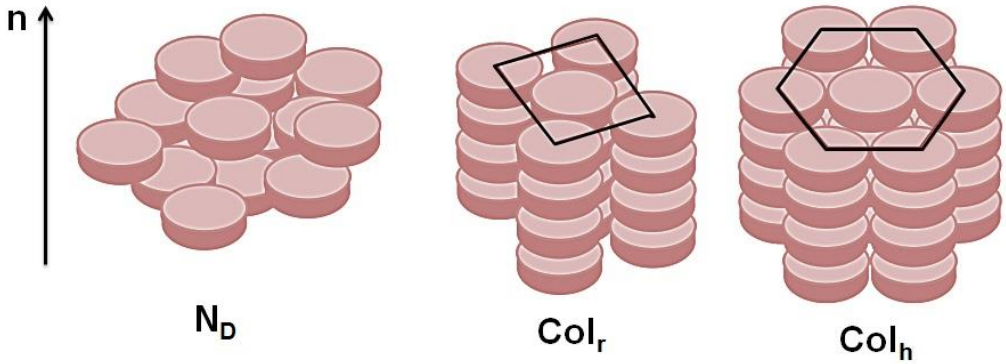
(a) **(b)**

Fonte: (a) Adaptado de FERREIRA, 2011.[18]

Assim como os CLTs calamíticos, os cristais líquidos discóticos podem exibir vários tipos de mesofases, com variado grau de organização. Os dois principais tipos de mesofases apresentadas pelos CLs discóticos são: *nemática discótica* (**N_D**) e *colunar* (**Col**). A fase N_D é a menos ordenada, exibindo apenas ordem orientacional, onde as moléculas estão alinhadas em relação ao vetor n diretor, e é muito rara nestes tipos de moléculas. A fase Col é mais ordenada e mais comumente encontrada. As moléculas preferem se organizar em colunas, exibindo ordenamento orientacional e posicional. Esta fase pode ainda ser subdividida de acordo com o arranjo das colunas em mesofase *colunar retangular* (**Col_r**) (fase inclinada, portanto nunca homeotrópica) e *colunar hexagonal* (**Col_h**) (podendo ser planar quando as colunas se alinham na direção paralela à superfície ou homeotrópica, quando as colunas se alinham perpendicularmente à superfície) (figura 7).

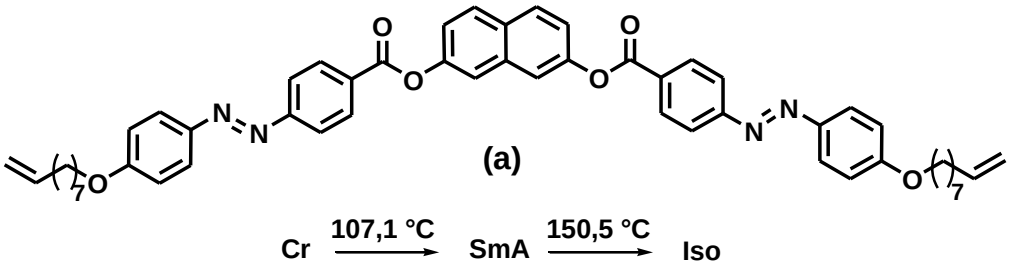
Nos últimos anos uma série de mesógenos termotrópicos com formas geométricas diferentes tem sido desenvolvida, os chamados cristais líquidos não convencionais. Estes apresentam arquiteturas variadas, podendo-se destacar os com centros curvados em *forma de banana*[19] (figura 8a), *forma de bastão de* hóquei[20] (figura 8b), e na *forma de "V"*[21] (figura 8c)*, dentre outros.*

Figura 7 - Ilustração dos principais tipos de mesofases exibidas pelo os cristais líquidos discóticos. N_D = nemática discótica; Col_r = fase colunar retangular; Col_h = fase colunar hexagonal.

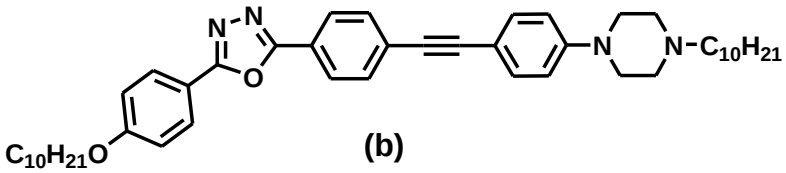


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2011.[18]

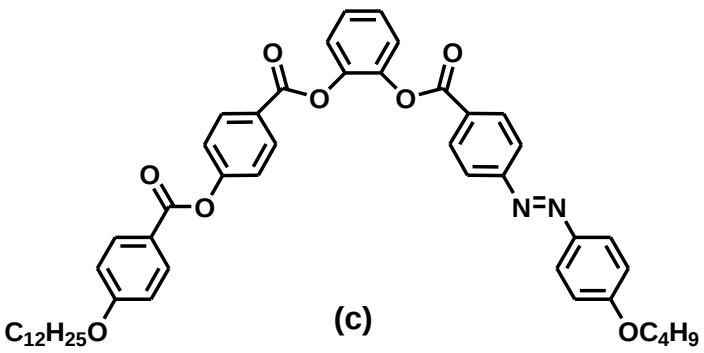
Figura 8 - Exemplos de estruturas químicas de cristais líquidos não convencionais. (a) Forma de banana[19]; (b) forma de bastão de hóquei[20]; (c) forma de "V"[21].



Cr $\xrightarrow{107,1\ °C}$ SmA $\xrightarrow{150,5\ °C}$ Iso



$Cr_1 \xrightarrow{126,2°C} Cr_2 \xrightarrow{141,1°C}$ SmC $\xrightarrow{161,8°C}$ SmA $\xrightarrow{221,9°C}$ N $\xrightarrow{231,5°C}$ Iso



Cr $\xrightarrow{86,5\ °C}$ N $\xrightarrow{142,8\ °C}$ Iso

1.2.2 Funcionalização de Cristais Líquidos

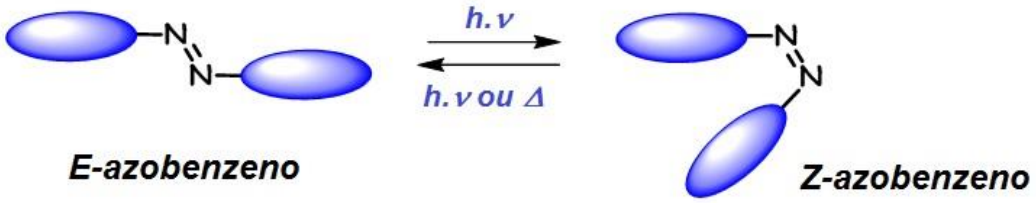
A possibilidade de projetar estruturas complexas nas fases líquido cristalinas, bem como a sua capacidade de resposta, processabilidade e propriedades de auto-organização, faz com que os cristais líquidos sejam extremamente adequados para o desenvolvimento de materiais funcionais. Estes materiais funcionais podem ser obtidos através da inserção de algumas propriedades adicionais a uma molécula de CL, tais como luminescência, semicondutores, condutores, ligação não covalente (ligação de hidrogênio), interruptores óticos, entre outras.[15]

A incorporação de luminescência em CLs é realizada por meio da síntese de moléculas com alta conjugação eletrônica através de anéis aromáticos ligados entre si, ou com grupos conectores com duplas ou triplas ligações. Os cristais líquidos luminescentes estão emergindo rapidamente como importantes tipos de materiais óticos, e têm sido amplamente testados como camadas ativas em diodos emissores de luz anisotrópicos, lasers orgânicos polarizados, armazenamento de informações, sensores e semicondutores unidimensionais.[22]

A presença de heterociclos na parte rígida de um CL é outra estratégia de funcionalização de mesógenos. Estes podem proporcionar mudanças na geometria molecular e polarização da molécula devido a introdução de heteroátomos, como nitrogênio, enxofre, oxigênio, e influenciar as propriedades físicas e mesomórficas dos mesógenos. Anéis de cinco membros, como por exemplo, oxadiazóis[23] e tiadiazóis[16], geram fortes dipolos laterais e são muito utilizados na síntese de CLs curvados. Cristais líquidos contendo heterociclos podem também ser capazes de formar estruturas supramoleculares com formação de ligações de hidrogênio intermoleculares[24].

Outras formas de funcionalização de CLs muito interessante e que está gerando bastante atenção são a inserção de sítios iônicos e de grupos funcionais azo (-N=N-). A presença de cargas em cristais líquidos gera uma nova classe destes materiais, chamados de cristais líquidos iônicos. Estes vêm acrescentar novas características aos CLs convencionais, tais como a condução iônica e estabilização de fases “raras”,[25] por exemplo. O grupo azo incorporado a um mesógeno possibilita um controle estrutural devido a sua intrínseca propriedade de fotoisomerização reversível *E-Z-E*[26] (ver figura 9), podendo gerar CLs com propriedades de interruptores óticos. Ambos serão discutidos a seguir.

Figura 9 - Ilustração esquemática da propriedade fotoisomerização reversível *E-Z-E* de azobenzenos.

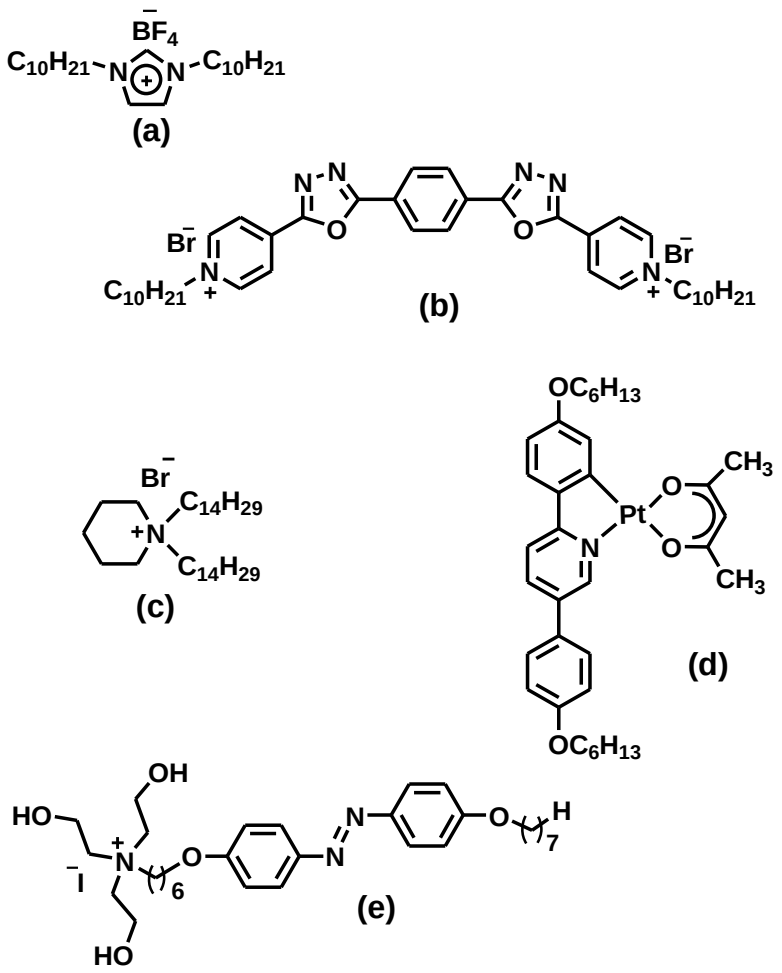


1.2.2.1 Cristais Líquidos Iônicos

Os cristais líquidos iônicos (CLIs) são uma classe de compostos líquido cristalinos que contêm cátions e ânions.[25] São considerados materiais que combinam as propriedades dos cristais líquidos convencionais – como fluidez, propriedades anisotrópicas e organização molecular – com as dos líquidos iônicos – tais como condução iônica, baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e solubilidade em solventes polares. [25; 27; 28] Os líquidos iônicos são definidos como solventes iônicos que são fluidos abaixo de 100°C. [29] Estes solventes tem recebido grande atenção no meio científico devido a sua baixa pressão de vapor, de modo que eles são excelentes candidatos para substituir solventes voláteis em reações orgânicas. Os avanços na área de líquidos iônicos têm inspirado os pesquisadores em cristais líquidos na busca por novos materiais.

Estes materiais são obtidos, em geral, após a inserção de cargas, como por exemplo, por meio de: reações de alquilação com grupos imidazólicos[30; 31], piridínicos[28], piperidínicos, piperazínicos, morfolínicos[32]; complexação para a formação de metalomesógenos[33]; quaternização de aminas[34], dentre outros (figura 10).

Figura 10 - Exemplos de diferentes tipos de cristais líquidos iônicos. (a) Sais de imidazólio[30], (b) pirídinio[28], (c) piperidíneo[32]; (d) metalomesógeno[33]; (e) sal de amônio quaternário[34].

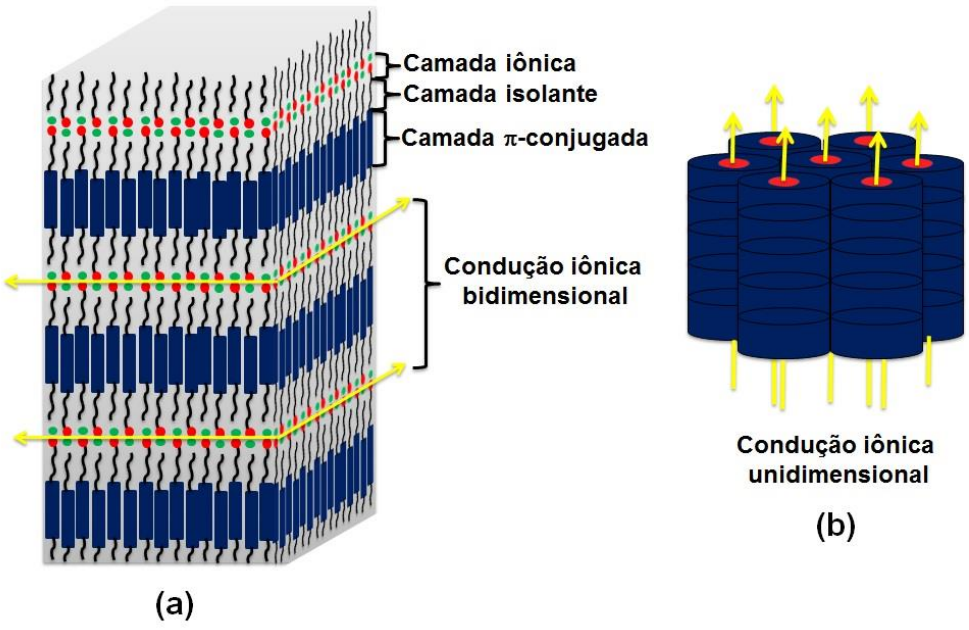


CLIs exibem uma rica variedade de mesofases[25]. Diversos estudos comparam os cristais líquidos convencionais (sem presença de cargas) com as moléculas iônicas, e tem sido demonstrado que uma mesofase pode ser induzida ou ter sua estabilidade aumentada pela incorporação de unidades carregadas. O tipo de mesofase comumente observado em CLI calamíticos é a SmA. Anexov e Laschat[35] relatam que as interações iônicas tendem a estabilizar as mesofases lamelares, devido o empilhamento iônico e as interações eletrostáticas (emparelhamento cátion-ânion). Além disso, a presença de cargas favorece o aparecimento de mesofases raras, como por exemplo, a fase nemática colunar em cristais líquidos discóticos. A grande vantagem da natureza iônica é o comportamento térmico, que pode ser ajustado por uma simples troca iônica, o que permite uma fácil modulação das propriedades destes materiais de acordo com as necessidades requeridas. [25]

A condução iônica é amplamente conhecida e estudada nos líquidos iônicos. Esta característica torna-se ainda mais interessante para os cristais líquidos iônicos, isto porque os CLIs tendem a se auto-organizar formando canais iônicos[36]. Para estes materiais a condução iônica pode ocorrer em determinadas direções, gerando estruturas anisotropicamente condutora de íons.[13] Nas fases esméticas (auto-organização em camadas) a condução iônica pode ocorrer em duas dimensões (2D), com alternâncias de camadas condutoras e camadas isolantes (figura 11a)[37]. Para as fases colunares (auto-organização em colunas) a condução iônica é unidimensional (1D), observa-se que a região central é responsável pela condução dos íons, sendo esta isolada por cadeias alifáticas (figura 11b)[38].

Além da condutividade iônica, os CLIs têm recebido grande atenção devido a outras propriedades e aplicações únicas em potencial, que incluem a utilização como solventes em reações químicas ordenadas[25], em materiais iônicos de automontagem nanoestruturados[36; 37; 38], células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês – "*dye-sensitised solar cells*")[39], entre outras.

Figura 11 - Ilustração esquemática da condução iônica em CLIs. **(a)** Condução bidimensional em fases esméticas - retângulos azuis, esferas vermelhas e verdes, representam porções π-conjugadas, cátion e ânion, respectivamente; **(b)** condução unidimensional em fase colunar.

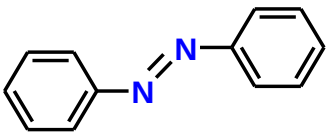


Fonte: Adaptado de (a) YAZAKI *et al*, 2010[37]; (b) WESTPHAL, 2013[13].

1.3 Cristais Líquidos Contendo o Grupo Azo

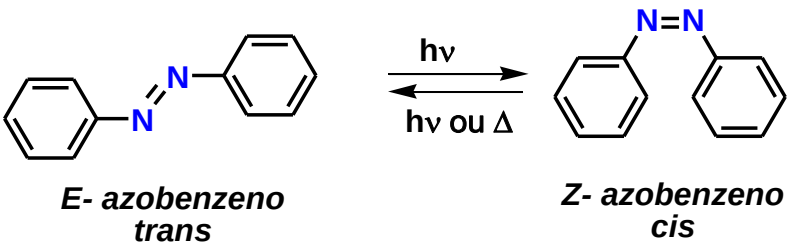
Os azo compostos são uma classe de compostos químicos que apresentam um par de átomos de nitrogênio, simétrico ou assimetricamente substituído, ligados por uma dupla ligação (-N=N-). A molécula aromática mais simples é o azobenzeno (figura 12), onde dois anéis fenilas são conectados pelo grupo azo. É considerada uma molécula 'mãe' para uma ampla classe de compostos azóicos aromáticos. Esses cromóforos são moléculas versáteis e têm recebido bastante atenção, devido à possibilidade de ajuste fino da cor, que pode ser realizada com diferentes tipos de substituição no anel. Este fato, aliado a estabilidade química, justifica a grande aplicabilidade destes compostos na indústria de corantes.[40]

Figura 12 - Molécula azobenzeno.



O comportamento mais interessante comum a todos os azos é a fotoisomerização reversível. Os azobenzenos apresentam dois estados isoméricos: a configuração ***E*** (*trans*), termodinamicamente mais estável; e a configuração ***Z*** (*cis*). A isomerização ***E-Z*** (*trans-cis*) ocorre sob irradiação com luz UV. E o retorno, ***Z-E*** (*cis-trans*) pode ser térmico, ou transcorrer no escuro espontaneamente, devido à estabilidade termodinâmica do isômero ***E*** (figura 13).

Figura 13 - Isomerização do azobenzeno.



Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) do azobenzeno apresentam duas bandas de absorção características, que correspondem às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, e estão intrinsicamente ligados

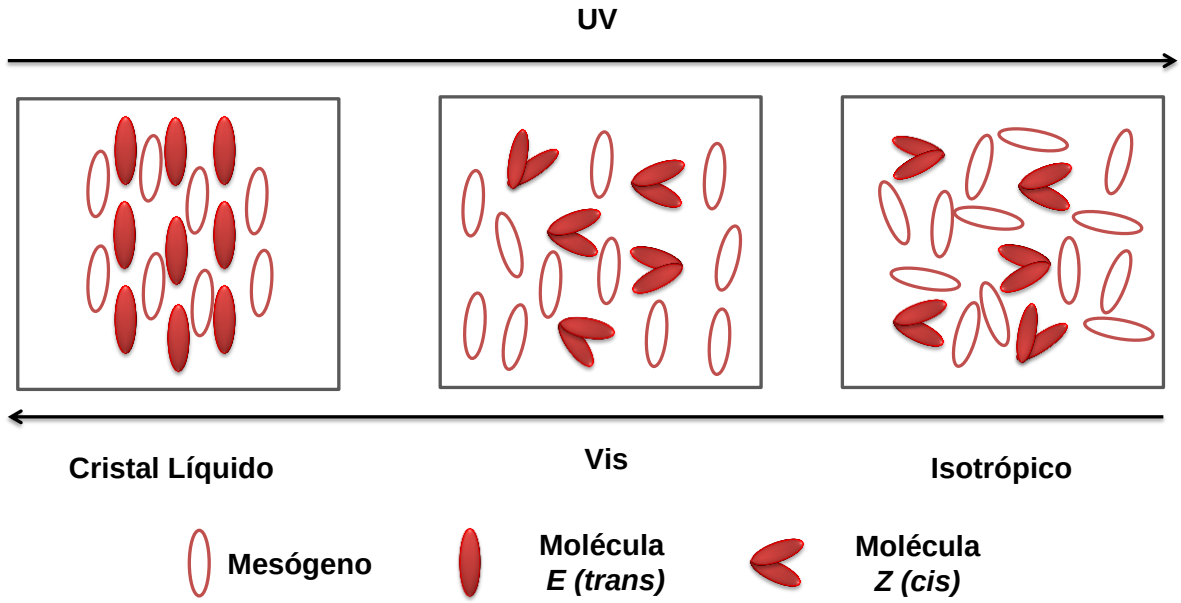
a fotoisomerização. O isômero *E* apresenta uma banda de absorção muito intensa atribuída a transição $\pi-\pi^*$ em aproximadamente 320-340 nm e uma banda de absorção fraca referente à transição $n-\pi^*$ em 440 nm. Enquanto que no isômero *Z*, a banda de absorção da transição $\pi-\pi^*$ é menos intensa e sofre deslocamento para um menor comprimento de onda, em torno de 280-320 nm, e banda referente à transição $n-\pi^*$ torna-se mais forte, próximo a 440 nm.[41]

O mecanismo de isomerização dos azobenzenos é objeto de grande interesse e controvérsia no meio científico desde que o *Z-azobenzeno* foi isolado pela primeira vez a mais de 80 anos. Isto porque a forma isomérica (*Z* versus *E*), o modo de excitação (térmica versus radiação), o comprimento de onda de irradiação, propriedades de solventes, substituintes dos anéis fenílicos e a temperatura influenciam tanto o mecanismo de isomerização quanto o rendimento quântico. A capacidade de manipular o rendimento quântico de fotoisomerização e a taxa de isomerização térmica são mais importantes do que o conhecimento do mecanismo de isomerização em aplicações práticas, mas ambas as propriedades dependem da via de isomerização.[26] A fotoisomerização foi abordada em um grande número de estudos teóricos e experimentais.[26; 42; 43] Vários mecanismos têm sido propostos, mas os dois mais comumente discutidos são o de rotação e o de inversão.[44]

O núcleo molecular rígido e anisotrópico dos azobenzenos, aliado a substituições apropriadas no anel, fazem destes compostos excelentes candidatos a mesógenos líquido cristalinos, além disso, o grupo azo tende a favorecer a deslocalização eletrônica, permitindo um aumento da atividade ótica, tanto em moléculas pequenas quanto nas poliméricas.[45]

O comportamento mesomórfico de cristais líquidos pode ser afetado pela presença do grupo azo, a intrínseca característica de fotoisomerização dos azobenzenos tende a permitir um controle da mesofase devido à estrutura semelhante a um bastão do *E-azobenzeno*. Quando o sistema é irradiado com luz de comprimento de onda apropriado a forma *Z* (dobrada) é gerada, como consequência, a orientação das moléculas mesogênicas muda (efeito dominó), o que leva a perda da fase líquido cristalina. A restauração da fase pode ser realizada com a interrupção da irradiação (a amostra fica no escuro) ou termicamente. [46] Na figura 14 é apresentada uma ilustração do efeito provocado na mesofase dos CLs pela fotoisomerização.

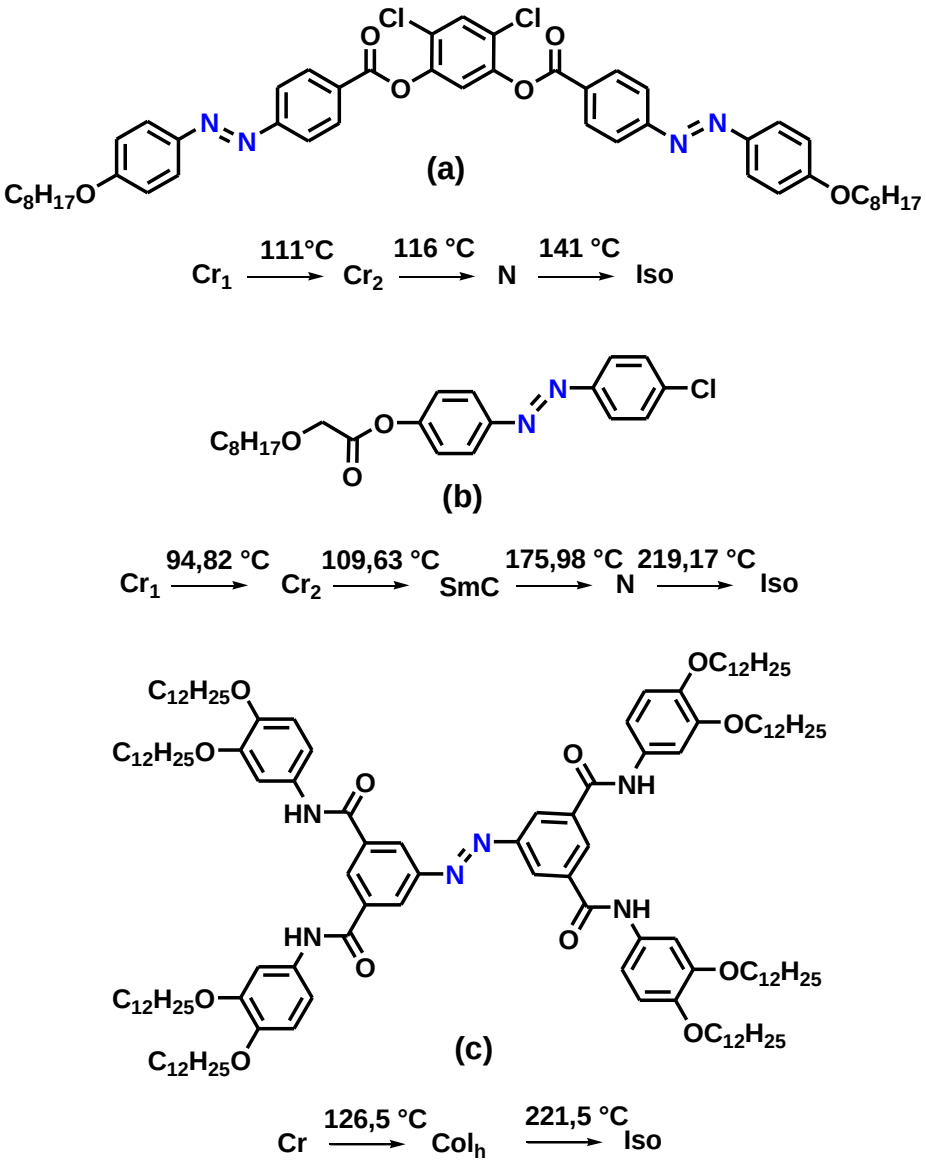
Figura 14 - Ilustração esquemática da fotoisomerização na mesofase dos cristais líquidos com o grupo azo.



Fonte: Adaptado de ZHANG, 2012[46].

Inúmeros trabalhos relatam a obtenção de cristais líquidos com o grupo azobenzeno, que devido à característica de isomerização reversível podem ser utilizados como interruptores moleculares biológicos[47], no fotocontrole da condutividade iônica[36], fotoalinhamento[48], indução de formação de moléculas supramoleculares[49]. Dentre destes CLs com o grupo azo, pode-se destacar o grande número de cristais líquidos poliméricos (CLPs), devido a combinação das propriedades anisotrópicas dos CLs, a fotoisomerização proporcionada pelo grupo azo, e a flexibilidade dos polímeros.[50] Na figura 15 são mostrados três cristais líquidos termotrópicos com diferentes formas (a) banana[51], (b) bastão[52] e (c) disco[53].

Figura 15 - Exemplos de cristais líquidos com o grupo azobenzeno. (a) CLT banana; (b) CLT calamítico; (c) CLT discótico. Cr = cristal; SmC = esmética C; N = nemática; Col_h = colunar hexagonal; Iso = Isotrópico.



1.4 Incorporação de Fotointerruptores Moleculares Orgânicos

Nos últimos anos a busca por novas moléculas orgânicas que apresentem propriedades responsivas a estímulos externos tem motivado inúmeras pesquisas. As alterações de propriedades instantâneas que ocorrem apenas por fotoirradiação sem processamento têm atraído grande atenção, e sua aplicação em diversos dispositivos ótico-eletrônicos, como interruptor foto-ótico, memória ótica, e displays, têm sido propostos.[54] A base para o desenvolvimento de novos materiais que apresentem estas características reside no fotocromismo. Fotocromismo é definido

como uma “transformação reversível entre dois isômeros, possuindo espectros de absorção e estruturas geométricas diferentes”[55].

Um interruptor molecular é um sistema molecular que permite a realização de movimentos mecânicos quando o sistema é submetido a um estímulo externo, resultando em alterações conformacionais e ambientais do interruptor. A condição básica para uma molécula se comportar com um interruptor é a existência de duas formas isoméricas diferentes e estáveis, que interconvertem quando um estímulo externo é aplicado.[41]

Os sistemas fotossensíveis exigem diversas condições para aplicações como um interruptor molecular, podem-se destacar as seguintes: (1) a interconversão das duas estruturas deve ser de forma fácil e seletiva por irradiação com luz em um determinado comprimento de onda, (2) estabilidade térmica de ambos os isômeros, (3) resistência à fadiga (poder ser repetido muitas vezes mantendo o desempenho), (4) capacidade de leitura não destrutiva, (5) as duas formas estruturais devem ser facilmente detectáveis, (6) processo de interrupção eficiente com elevados rendimentos quânticos, (7) elevada sensibilidade e, (8) resposta rápida.[41; 54]

Na literatura são relatados vários tipos de moléculas que apresentam as características fotorresponsivas requeridas para a obtenção de interruptores moleculares, com aplicações tanto em sistemas eletrônicos quanto biológicos, entre estas destacam-se: os azobenzenos[56;57], os diariletenos[58] e os espiropiranos.[55]

1.5 Caracterização das Mesofases

A caracterização das mesofases, em geral, envolve a utilização de três técnicas de análises térmicas complementares: a Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – do inglês *“Differential Scanning Calorimetry”)* e Difratometria de raios-X (DRX) com temperatura variada. A MOLP acoplada a um sistema controlador de temperatura é utilizada para caracterizar o tipo de mesofase formada, enquanto as análises de DSC fornecem informações precisas sobre as temperaturas de transição, a ordem e a entalpia envolvida no processo. A DRX é a técnica que permite uma compreensão detalhada da organização molecular no estado líquido-cristalino. Adiante, cada técnica será brevemente descrita, apresentando a sua utilidade particular no estudo das mesofases.

1.5.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

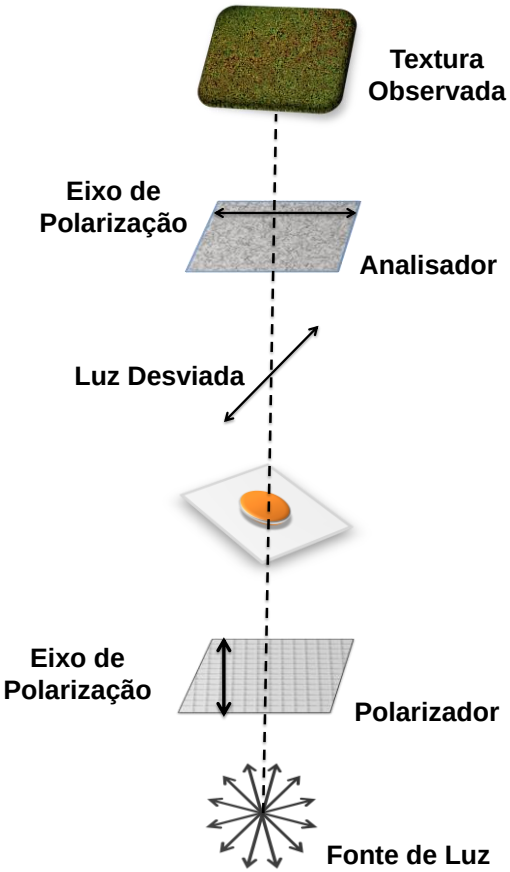
A Microscopia ótica de luz polarizada é uma das ferramentas essenciais para a caracterização de materiais mesogênicos recém-sintetizados.

Quando a luz passa de um meio para outro, a sua velocidade e direção de propagação mudam. Esse fenômeno, conhecido como refração é uniforme em todas as orientações para fluidos isotrópicos. No entanto, os meios anisotrópicos, tais como cristais líquidos e sólidos cristalinos, são birrefringentes, ou seja, têm diferentes índices de refração para diferentes direções de polarização.[59]

Como apresentado esquematicamente na figura 16, a luz emitida por uma fonte é inicialmente polarizada através de um polarizador. A luz polarizada cruza o material a ser estudado, passando em seguida por outro polarizador, chamado analisador e que está configurado em um ângulo de 90° com relação ao primeiro. Ao passar através de uma amostra birrefringente a luz é desviada, e consequentemente não extinta, chegando enfim ao observador.

A propriedade de birrefringência, característica para fases líquido-cristalinas, permite a caracterização do tipo de mesofase através das diferentes imagens óticas (texturas). As texturas são particulares para cada tipo de fase, podendo assim ser comparadas com as texturas obtidas na literatura.[59] Uma textura é o resultado de alterações a partir de uma orientação uniforme, e é causada por vários tipos de defeitos (unidades discretas automontadas de moléculas com ligeira diferença no posicionamento entre uma e outra unidade) presentes na amostra.

Figura 16 - Esquema simplificado do funcionamento de um Microscópio Ótico de Luz Polarizada.



1.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura é um método de caracterização físico utilizado para estudar o comportamento térmico de materiais. A técnica consiste em medir a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições de aquecimento ou resfriamento.[59] Qualquer evento químico ou físico em que a amostra absorva ou libere energia durante o aquecimento ou resfriamento, deverá ser recompensado pelo material de referência, de modo que o equilíbrio seja mantido por um deslocamento da linha de base. Essa diferença no fluxo de calor é analisada pelo equipamento gerando sinais referentes às transições endotérmicas ou exotérmicas. [60]

É o tipo de análise térmica mais utilizada para estudar os cristais líquidos. Por ser uma técnica muito sensível, determina com precisão as temperaturas de

transição e a entalpia de transição em que ocorre uma mudança de fase, embora não permita a identificação das mesofases líquido cristalinas. Por isso, necessita-se de uma técnica complementar como a MOLP para definir os tipos de mesofases.

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

A difração de raios-X com temperatura variada é uma das principais técnicas de caracterização mesomórfica, uma vez que fornece informações importantes relacionadas à organização molecular nas mesofases dos cristais líquidos.

Devido à ordem posicional apresentada pelas moléculas dos CLs na mesofase é possível aplicar a lei de Bragg. Esta é empregada em sólidos cristalinos, onde são medidas as distâncias entre os planos atômicos. A equação (1) expressa matematicamente a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\,.\,sen\,\theta \qquad \text{Equação } \mathbf{1}$$

onde n é um número inteiro determinando a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raio-x; *d* é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento.

As posições dos picos de difração no difratograma fornecem informações qualitativas acerca do tipo de organização dos mesógenos em suas respectivas mesofases. Para os CLs as reflexões de Bragg podem ser divididas na região de baixo ângulo (2θ ~ 3°) e na região de alto ângulo (2θ ~ 20°). As posições dos picos de difração na região de baixo ângulo estão relacionadas às distâncias entre os planos moleculares, como por exemplo, no espaçamento entre as camadas das mesofases esméticas. A reflexão na região de alto ângulo é atribuída à ordem de curto alcance entre as moléculas vizinhas de cada camada.[9]

Capítulo 2: Objetivos

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Em um contexto mais amplo, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais funcionais moleculares de natureza dinâmica, capazes de gerar nanoestruturas líquido cristalinas, contendo o azobenzeno como grupo funcional fotorresponsivo para criar um interruptor ótico das propriedades funcionais, tais como condutividade iônica e elétrica.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenho e síntese de moléculas baseadas na estrutura do azobenzeno 1,4-dissubstituídos, com variação do tamanho do espaçador lipofílico (cadeia alifática com seis ou onze carbonos), do grupo terminal hidrofílico (que pode ser iônico ou não), em uma das extremidades; e na outra extremidade, grupos polares ou apolares;
- Caracterização das moléculas sintetizadas empregando técnicas espectrométricas de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C; Cromatografia de Massas acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS) e análise elementar.
- Estudo das propriedades líquido-cristalinas dos compostos finais, empregando as técnicas de Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e difração de raio-X (XRD);
- Estudos do comportamento ótico (fotoisomerização): em solução empregando a espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e na fase líquido cristalina, através de Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP).

Capítulo 3: Resultados e Discussão

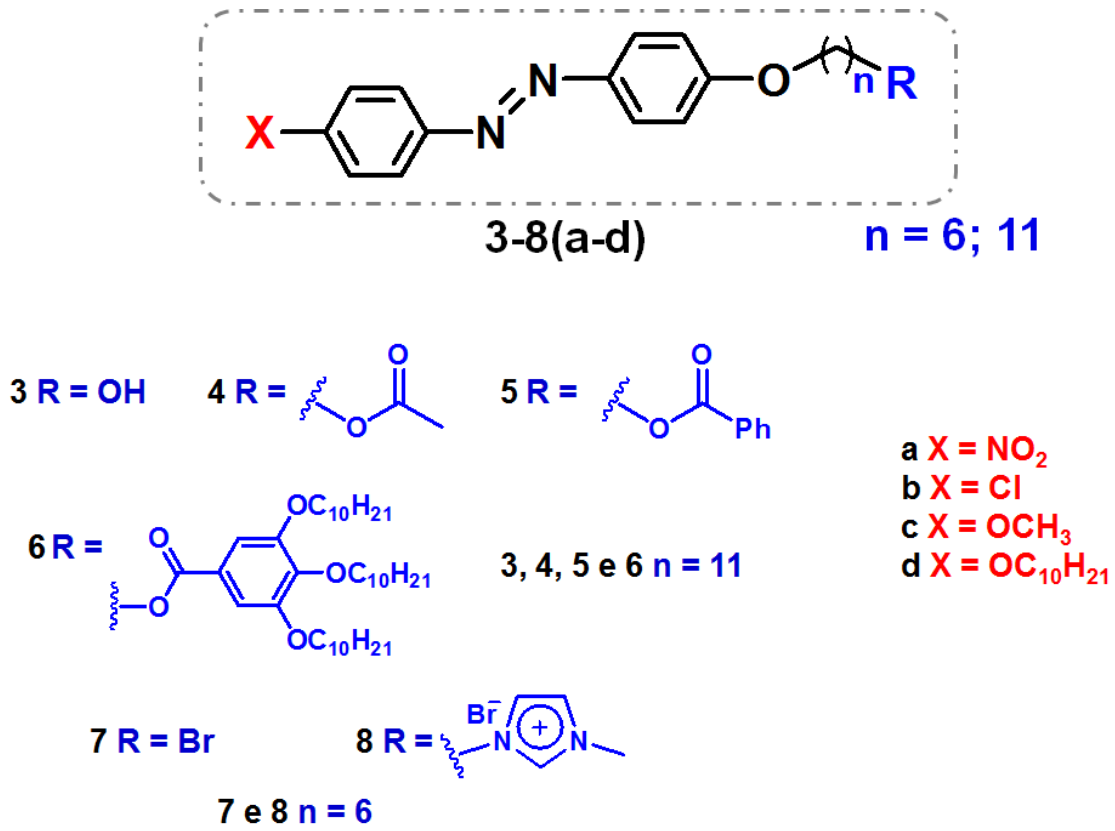
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento Estrutural

O planejamento prévio levou em consideração alguns fatores, como a forma molecular alongada, moléculas com estruturas simples e de fácil obtenção sintética. Assim, neste estudo foram projetados mesógenos calamíticos baseados na estrutura de azobenzenos 1,4-dissubstituídos (figura 17) almejando relacionar a estrutura química e o comportamento mesomórfico, térmico e ótico.

As moléculas foram projetadas para apresentarem uma anisometria geométrica similar à de um bastão e de modo a permitir um controle sobre as propriedades líquido cristalinas. Para isto, foi usado como espaçador o grupo azo (–N=N–), devido à intrínseca característica de fotoisomerização reversível (*E-Z-E*)[53].

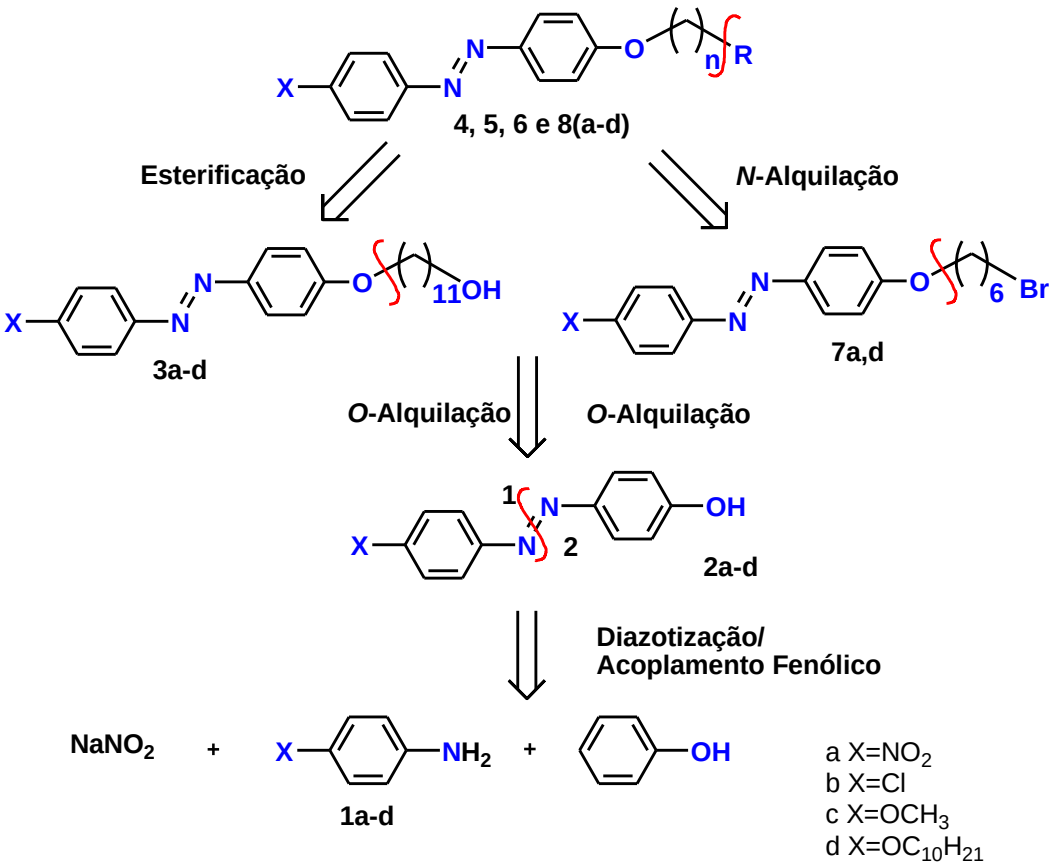
Figura 17 - Estrutura química das moléculas-alvo deste trabalho.



Com a finalidade de compreender a influência de diferentes grupos nas propriedades do material, foram conectados a uma das extremidades do núcleo central do azobenzeno substituintes com diferentes polaridades, tamanho e propriedades eletrônicas. Na extremidade esquerda (figura 17), marcados em **X** (vermelho), grupos compactos retiradores de elétrons [**(a)** nitro e **(b)** cloro] e grupos doadores de elétrons compactos como a metoxila **(c)**, e alongados como a deciloxila **(d)**. Na outra extremidade (azul), através de uma ligação éter foram conectadas cadeias com **6** ou **11** carbonos (espaçador lipofílico), e na porção final, marcados em **R** (azul), grupos hidrofílicos polares, tais como o grupo hidroxila e sais de imidazólio, e também grupos com elevado momento dipolar lateral, tais como carbonila de ésteres de diferentes grupos (alifáticos e aromáticos).

No esquema 1 é apresentado uma breve retro-análise das moléculas-alvo projetadas.

Esquema 1 – Análise retro-sintética das moléculas-alvo.



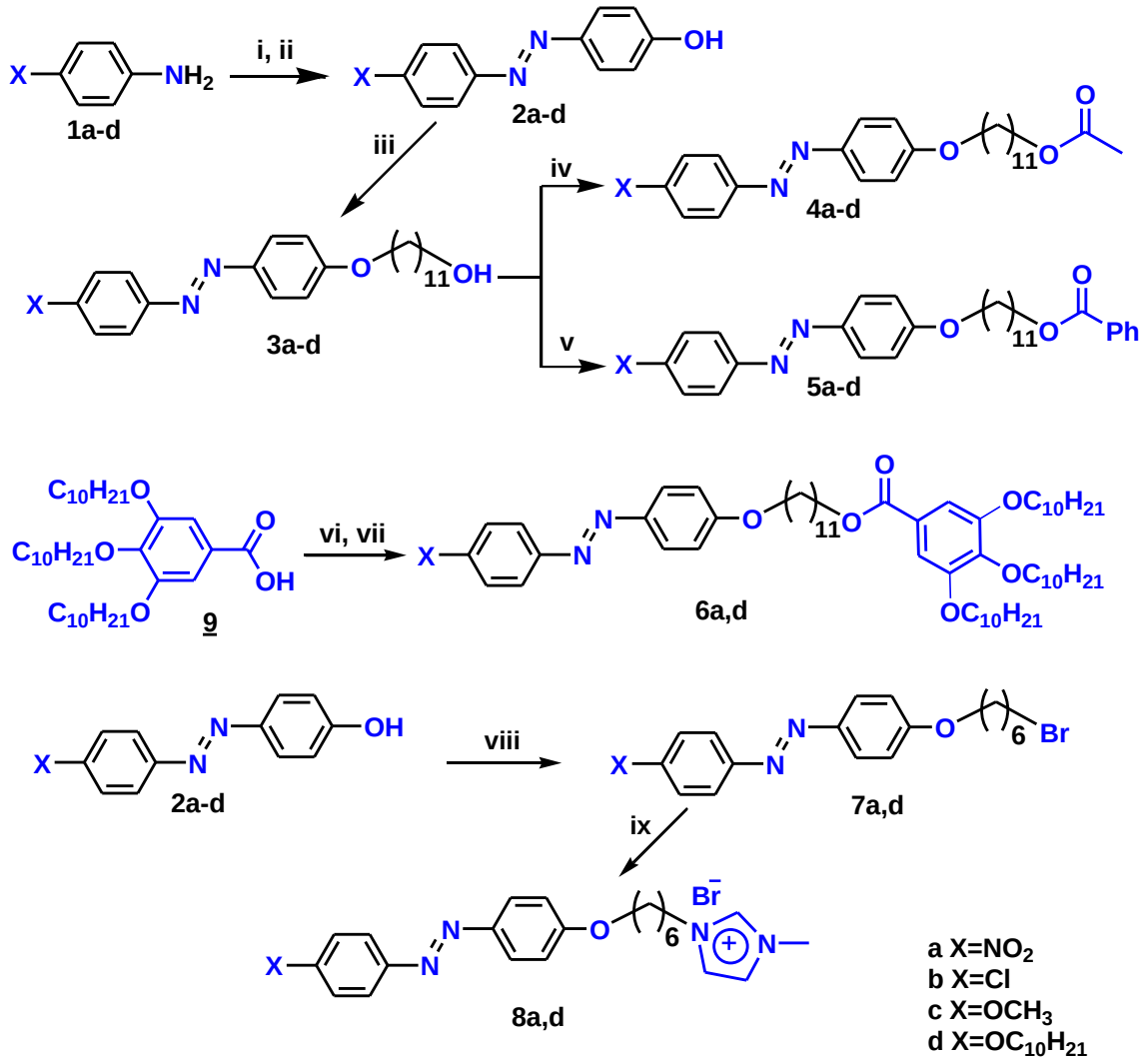
A primeira desconexão está baseada em duas retro-reações, de esterificação – com cloreto de acetoíla, cloreto de benzoíla e cloreto derivado do ácido 3,4,5-trisdeciloxibenzóico, para obtenção dos compostos **4,5** e **6(a-d)**, respectivamente – ; e *N*-alquilação, entre os compostos com bromo terminal e 1-metilimidazol, para obtenção dos compostos **8a,d**. Os compostos **3a-d** e **7a,d** são chaves para a obtenção dos moléculas finais, e as suas desconexões baseiam-se em reações de *O*-alquilação com 11-bromo-undecan-1-ol e 1,6-dibromoexano, respectivamente. Os intermediários-chaves de todos os compostos **2a-d**, apresentam desconexões baseadas em reações de diazotação de arilaminas *p*-substituídas, seguidas por acoplamento diazo com fenol.

3.2 Síntese e Caracterização

O esquema 2 mostra o caminho sintético seguido para a preparação dos compostos intermediários e finais. As sínteses de cada uma das séries serão discutidas ao longo desta seção.

Todos compostos finais foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H (RMN ^{1}H) e ^{13}C (RMN ^{13}C). Entre as dezoito moléculas finais sintetizadas, apenas quatro não são inéditas, sendo elas 3a[61], 3c[62], 7a[63] e 8a[64].

Esquema 2 - Rota sintética para a preparação das moléculas-alvo **3-8(a-d)**.

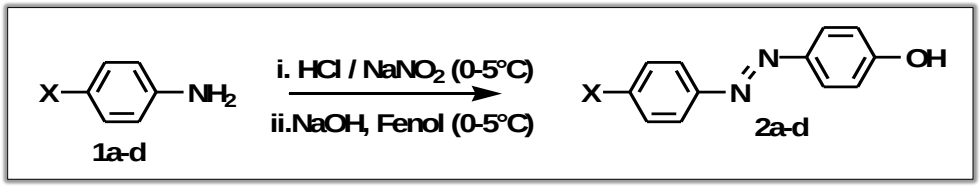


Condições: i. HCl (ou H_2SO_4) / $NaNO_2$ (0-5°C); **ii.** NaOH, Fenol (0-5°C). **iii.** 11-bromo-undecan-1-ol, K_2CO_3, butanona, $KI_{cat.}$, refluxo, 48h. **iv.** Cloreto de acetoíla, TEA, CH_2Cl_2, refluxo, 24h.; **v.** Cloreto de benzoíla, TEA, CH_2Cl_2, refluxo, 24h. **vi.** $SOCl_2$, $DMF_{cat.}$ Refluxo, 6h; **vii. 3a,d**; TEA, CH_2Cl_2, refluxo, 24h. **viii.** 1,6-dibromoexano (10 eq.), K_2CO_3, butanona, refluxo, 24h. **ix.** 1-metil-imidazol, 140°C, 4h**.**

3.2.1. *p*-(4-Substituídosbenzenoazo)-fenóis (2a-d)

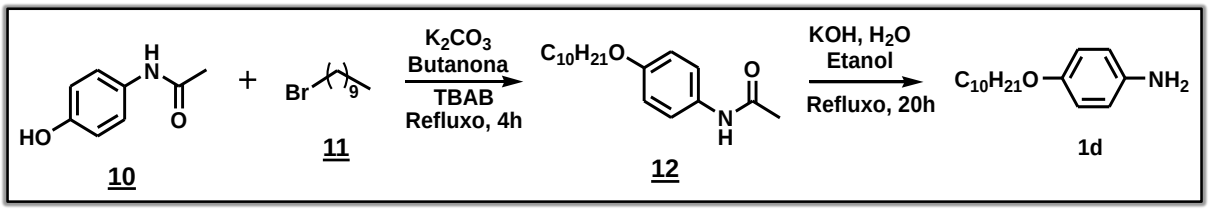
O centro rígido básico de todas as estruturas, *p*-(4-substituídobenzenoazo)-fenol, foi preparado através da reação de diazotização da respectiva amina aromática (**1a-d**) seguida por acoplamento diazo com fenolato de sódio (ver esquema 3). As sínteses seguiram os métodos previamente descritos,[65] com pequenas modificações, principalmente nas etapas de isolamento e purificação.

Esquema 3 - Esquema de síntese dos *p*-(4-Substituídosbenzenoazo)-fenóis (2a-d).



Todas as arilaminas foram obtidas comercialmente, exceto a 4-deciloxianilina (**1d**) que foi sintetizada através de reação de *O*-alquilação do *p*-acetoamidofenol (**10**) com 1-bromodecano (**11**), seguido por hidrólise em meio básico (Esquema 4).

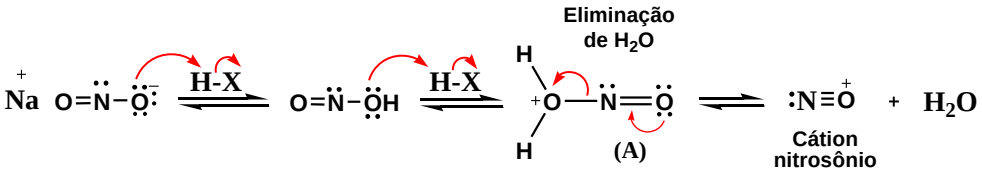
Esquema 4 - Esquema de síntese do composto **1d**.



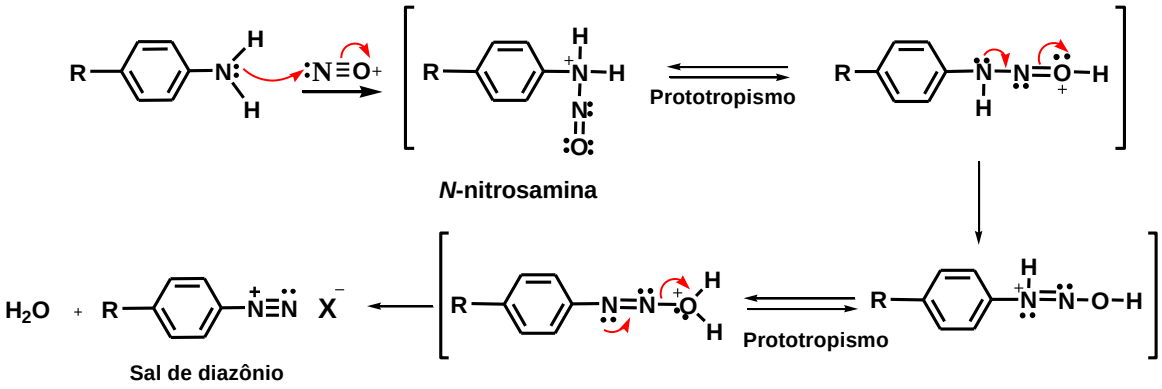
A reação de formação do sal de diazônio ocorre entre o grupo amino ($– NH_2$) e o cátion nitrosônio (^{+}NO), gerado pela desidratação do ácido nitroso (esquema 5). A etapa (2) consiste na formação do sal de diazônio. O cátion nitrosônio sofre o ataque do par eletrônico do nitrogênio do grupo amino da arilamina primária, gerando uma *N*-nitrosamina, que é em seguida desidratada levando a formação do sal de diazônio. Na última etapa (3) desta reação, temos o acoplamento diazo com o íon fenolato em uma reação de substituição eletrofílica aromática (S_EAr). O átomo de oxigênio do íon fenolato doa densidade eletrônica deslocalizando o par de elétrons não-ligantes no sistema π do anel benzênico, o que gera uma maior densidade eletrônica nas posição *orto e para* do anel. O anel ativado ataca o sal de diazônio preferencialmente na posição *para*, devido ao grande volume da espécie eletrofílica, formando uma dienona, esta é desprotonada na posição γ-carbonílica, reestabelecendo a aromaticidade do anel, o que leva a formação dos diazocompostos **2a-d**.

Esquema 5 - Um mecanismo para a formação dos *p-(4-substituídobenzenoazo)-fenóis* deste trabalho.

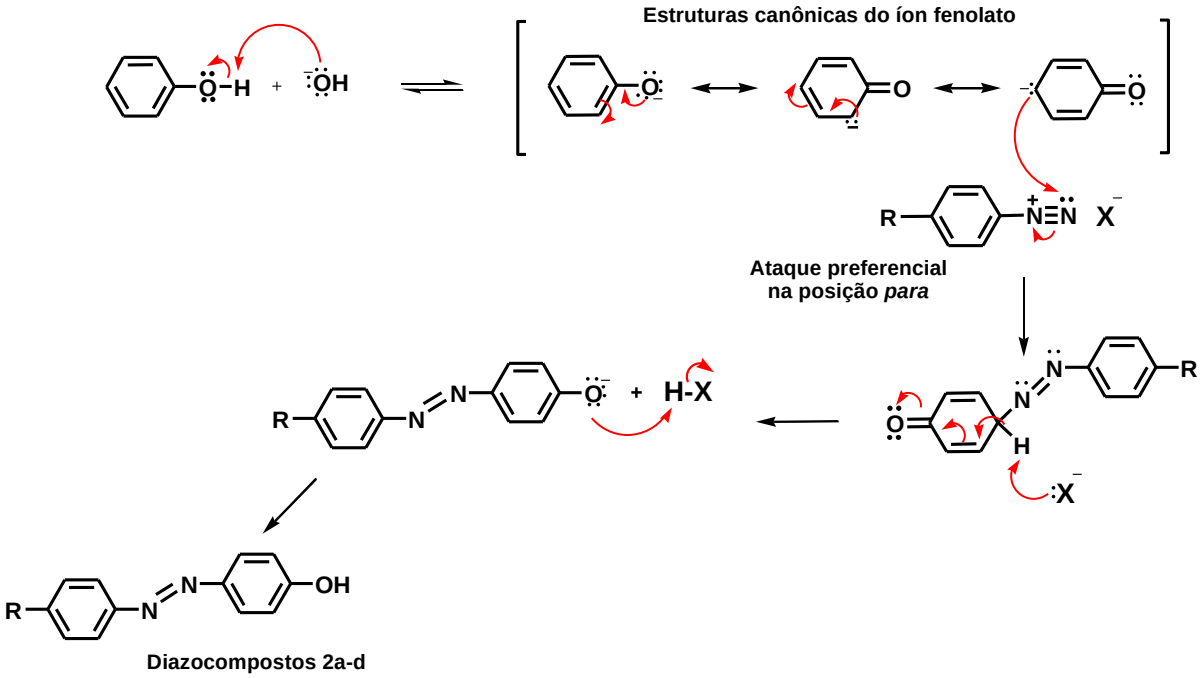
Etapa 1. Formação do cátion nitrosônio



Etapa 2. Formação do sal de diazônio

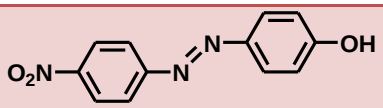
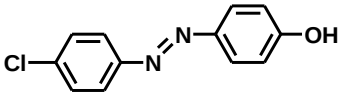
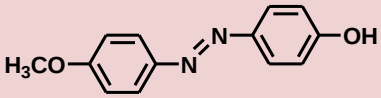
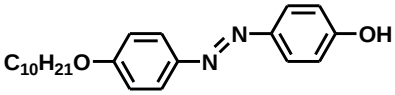


Etapa 3. Acoplamento com o íon fenolato



Os rendimentos dos *p*-(4-substituídobenzenoazo)-fenóis isolados estão expostos na tabela 1.

Tabela 1 - Rendimentos isolados após purificação por recristalização dos diazofenóis **2a-d**.

Compostos	Rendimentos (%)	Ponto de Fusão (°C)
 **2a**	**38,3**	**201-204 (202-204)[65]**
 **2b**	**65,1**	**154-158 (154-156)[52]**
 **2c**	**86,4**	**138-142 (137-140)[62]**
 **2d**	**36,3**	**99-103 (100-108)[66]**

Pode-se observar uma diferença considerável nas quantidades obtidas dependendo do substituinte **X**. O composto **2a**, contendo grupo nitro apresentou um baixo rendimento comparado ao grupo metoxila. Uma explicação plausível para esta observação é que o efeito retirador de elétrons do grupo nitro diminui a nucleofilicidade da amina aromática na diazotização, ao mesmo tempo em que aumenta a eletrofilicidade do sal de diazônio formado, deixando-o mais susceptível ao ataque de nucleófilos, tais como a própria água do meio reacional, diminuindo assim o rendimento do acoplamento diazo. O grupo metoxila apresenta o efeito inverso, este doa elétrons por ressonância, o que gera um aumento da nucleofilicidade da amina aromática durante a diazotização, isto estabiliza o sal de diazônio, possibilitando um acoplamento fenólico mais efetivo, e consequentemente um maior rendimento reacional para **2c**. O mesmo efeito era esperado para a molécula **2d** com deciloxila, porém isto não foi observado, e provavelmente deve-se ao fato da baixa solubilidade do sal formado no meio reacional. O composto **2b** foi

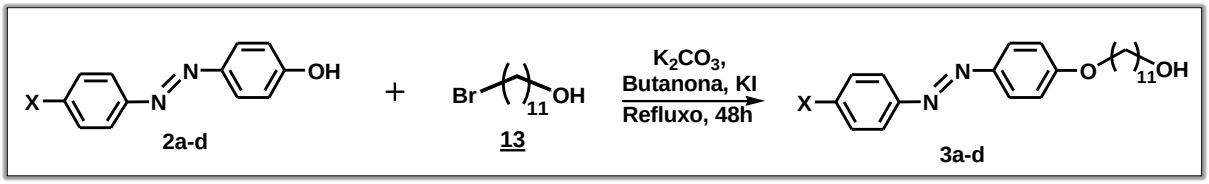
obtido com rendimento moderado, este fato pode ser justificado pelos efeitos eletrônicos exibidos pelo átomo de cloro, este substituinte é elétron retirador por efeito de campo, e ao mesmo tempo apresenta o efeito contrário de doação de elétrons por ressonância semelhante ao grupo metoxila, o que favorece o aumento do rendimento da reação.

Os compostos *p*-(4-substituídobenzenoazo)-fenóis foram caracterizados através de ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho (IV). Todos apresentaram uma banda larga característica do estiramento O–H em aproximadamente 3400 cm^{-1}, banda de estiramento C–O em torno de 1238 cm^{-1}. O grupo azo (N=N) absorve na região entre 1450-1400 cm^{-1} [67] com bandas fracas de alongamento. A vibração de deformação axial deste grupo é proibida no infravermelho devido efeitos de simetria.[68]

3.2.2 Moléculas-alvo 3a-d contendo Hidroxila Terminal

As sínteses dos compostos **3a-d** foram realizadas empregando reações de eterificação de Williamson, na qual um íon alcóxido reage com um haleto de alquila primário em uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) (esquema 6).

Esquema 6 - Esquema de síntese dos compostos com hidroxila terminal **(3a-d)**.



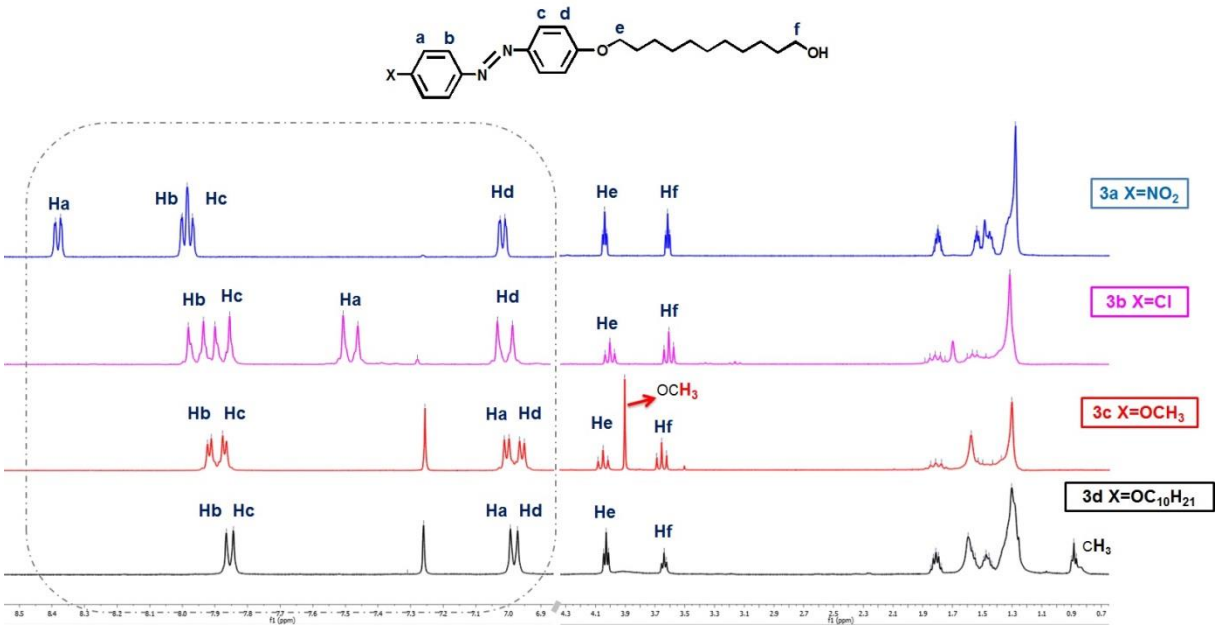
O mecanismo S_N2 acontece em uma única etapa sem a formação de intermediários. Nas reações via S_N2, um dos fatores que podem afetar a velocidade de reação é o solvente. Os solventes próticos são geralmente os piores para este tipo de reação, pois diminuem a velocidade da reação através da solvatação do nucleófilo. Enquanto os solventes apróticos polares são os melhores nestas reações, pois aumentam a energia do estado fundamental do nucleófilo, ao solvatar os cátions, mas não os ânions nucleofílicos, o que leva a um aumento na velocidade da reação.

A base utilizada nas reações foi K_2CO_3 (carbonato de potássio), base suficientemente forte para desprotonar o fenol, formando o nucleófilo reativo para posterior ataque ao substrato, um brometo de alquila primário. Estas reações ocorrem em meio heterogêneo, isto significa que a reação ocorre na superfície do próprio carbonato de potássio. Como catalisador foi utilizado o iodeto de potássio (KI). O iodeto é um nucleófilo forte, assim reage com o brometo de alquila. Aliado com a característica de ser um melhor grupo abandonador, o íon iodeto acelera a reação de substituição do íon alcóxido.

Nos espectros de IV de todos os compostos da série **3a-d** são observadas bandas largas em aproximadamente 3400 cm^{-1} características do estiramento O–H, bandas em 2924 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} referentes ao estiramento C–H sp^3, e em 1246 cm^{-1} observa-se a banda característica do estiramento C–O.

Na figura 18 são mostrados os espectros de RMN ^1H dos compostos **3a-d**.

Figura 18 - Espectros de RMN ^1H dos álcoois **3a-d** em $CDCl_3$, com atribuição dos sinais.



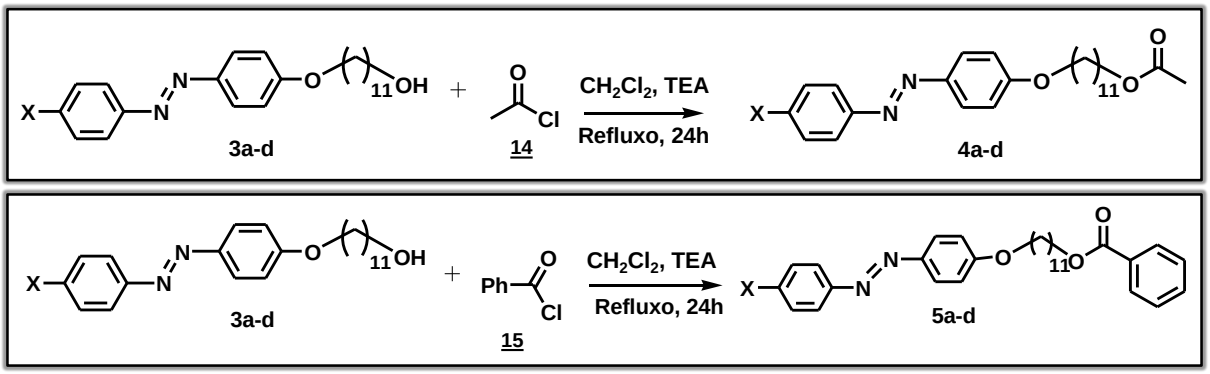
Podemos observar que as quatro moléculas **(3a, 3b, 3c** e **3d)** exibem na região de campo alto os sinais referentes aos hidrogênios metilênicos da longa cadeia alifática, entre 1,85 - 1,31 ppm. Em 3,64 ppm e 4,03 ppm (4,06 ppm – **3a**) encontram-se os dois tripletos característicos dos hidrogênios metilênicos da cadeia alquílica alfa aos oxigênios, marcadas em Hf e He, respectivamente. Observa-se no

espectro do composto **3c**, um singleto em 3,89 ppm, atribuído aos hidrogênios da metoxila. Na região de campo baixo observam-se os sinais dos hidrogênios aromáticos (região destacada), sendo visível uma diferença nos deslocamentos químicos destes hidrogênios ao longo da série (NO_2 >> Cl > OCH_3 ~ $OC_{10}H_{21}$). O maior deslocamento químico dos hidrogênios do composto **3a** é atribuído ao efeito retirador de elétrons do grupo nitro. Este grupo desblinda os hidrogênios ligados ao anel aromático ao retirar densidade eletrônica do anel por ressonância. O efeito oposto é visto nos grupos que doam elétrons, como é o caso da metoxila, que aumenta a blindagem desses hidrogênios, deslocando os sinais para campo mais alto.[69]

3.2.3 Moléculas-alvo das séries 4a-d, 5a-d e 6a,d com Ésteres Terminais

Os ésteres das séries **4a-d** e **5a-d** foram obtidos empregando reações de esterificação dos compostos **3a-d**, com cloreto de acetoíla e cloreto de benzoíla, respectivamente (esquema 7).

Esquema 7 - Esquema de síntese dos ésteres das séries **4a-d** e **5a-d**.

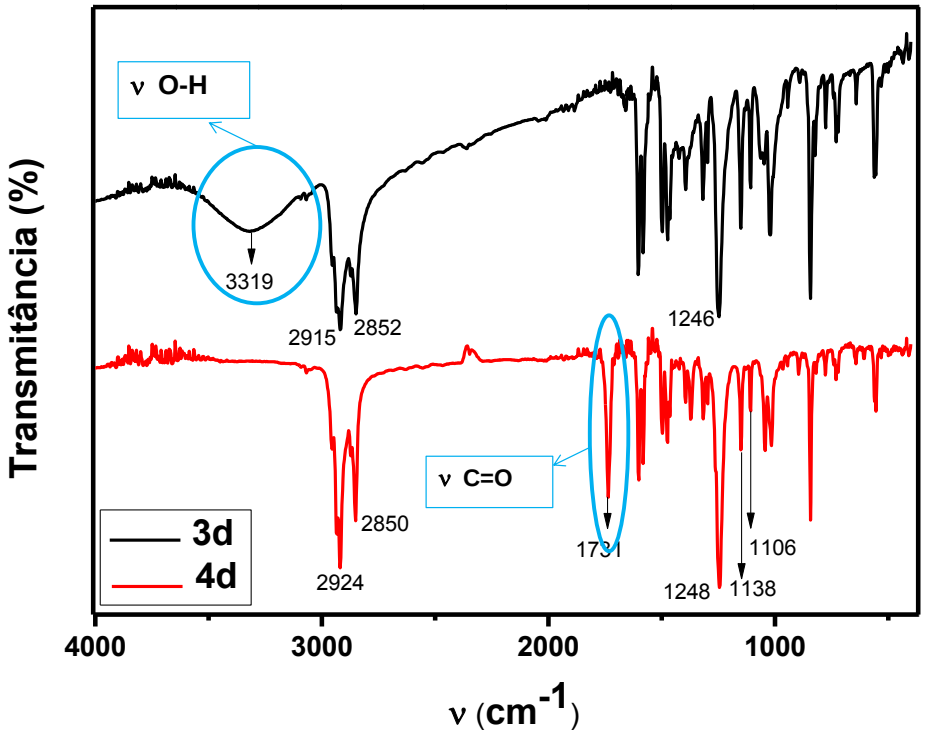


As reações de esterificação ocorrem via mecanismo de reação de substituição nucleofílica no grupo acila (S_NAc). O álcool nucleofílico ataca o carbono carbonílico do cloreto de ácido, formando um intermediário tetraédrico. Como o grupo éter protonado é um ácido forte, o aduto intermediário perde um próton, imediatamente o íon cloreto é expulso, restituindo o carbono carbonílico sp^2.

Uma das técnicas experimentais que confirmam as sínteses dos ésteres é a espectroscopia de infravermelho (IV). Na figura 19 é apresentado uma comparação

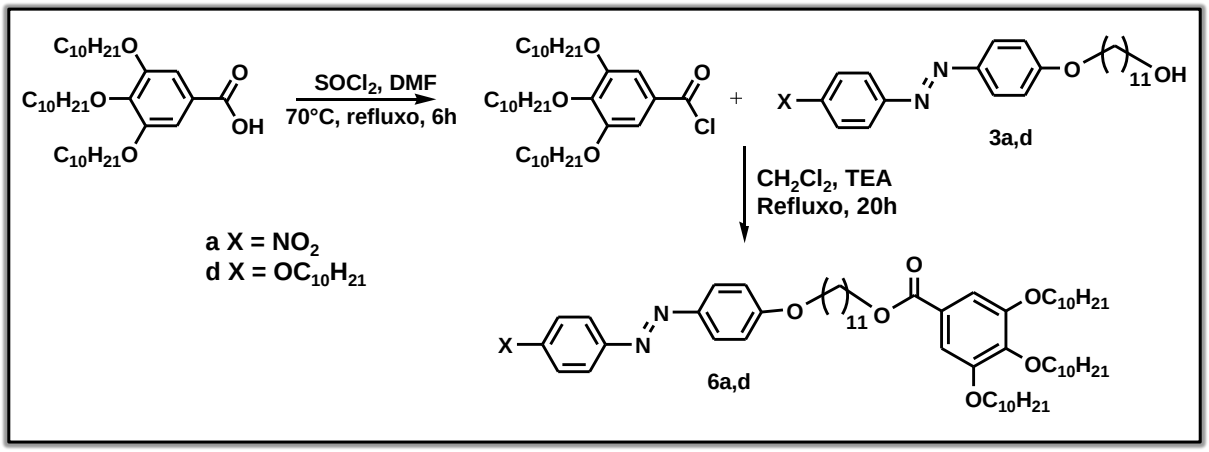
dos espectros de IV entre o composto **3d** e o éster final **4d**. Neste último pode-se observar o desaparecimento da banda referente ao estiramento O–H, em torno de 3400-3300 cm^{-1}, e o surgimento da banda característica do estiramento C=O de ésteres na faixa de 1770 - 1725 cm^{-1}.

Figura 19 - Espectros de Infravermelho obtidos em pastilha de KBr dos compostos **3d** e **4d**.



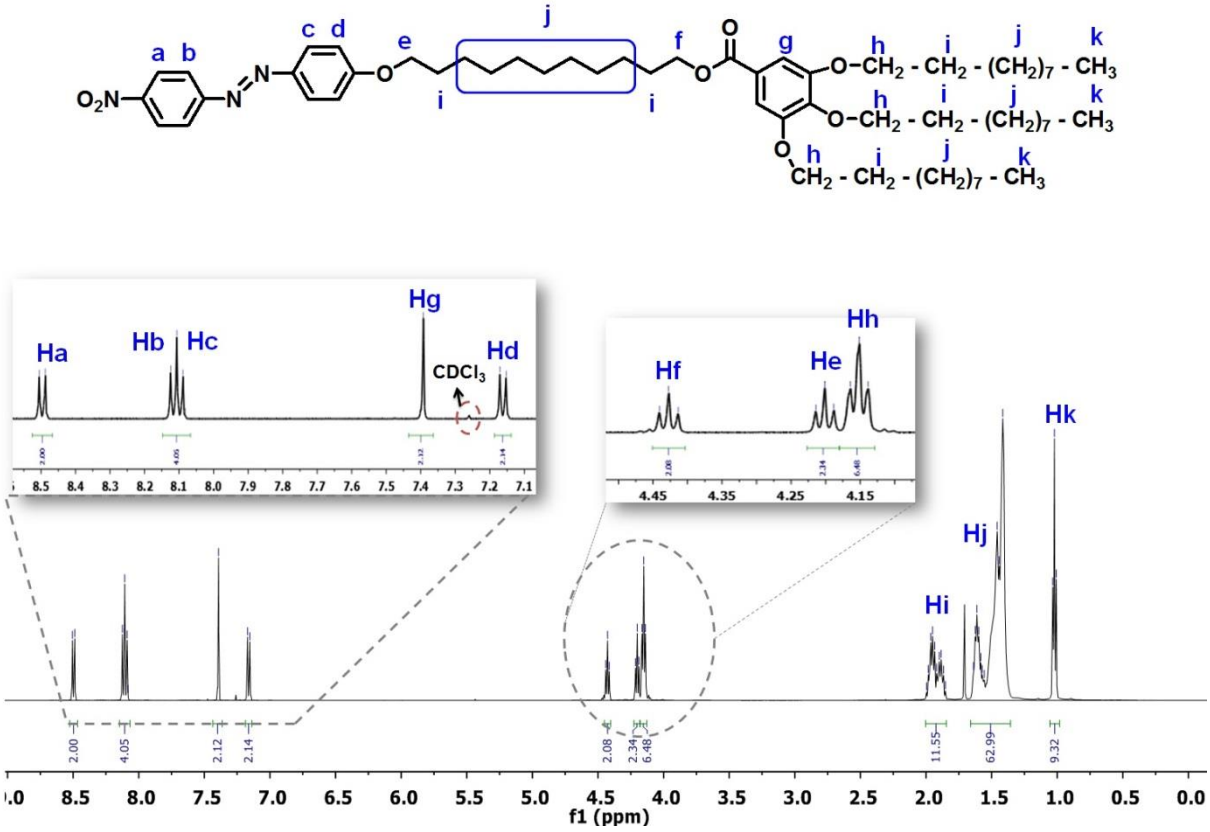
Para a obtenção dos compostos **6a** e **6d,** o ácido 3,4,5-trisdeciloxibenzóico foi transformado em cloreto de ácido, utilizando cloreto de tionila ($SOCl_2$). As reações de formação dos cloretos de ácidos, em geral, ocorrem com um alto rendimento, porém como os cloretos de ácido são muito reativos, a reação seguiu para a próxima etapa sem purificação, para evitar hidrólise. A subsequente reação do cloreto do ácido com os respectivos álcoois **3a** e **3d**, foi realizada, seguindo o mesmo protocolo dos compostos das demais séries de ésteres (esquema 8).

Esquema 8 - Esquema de síntese dos compostos da série **6a,d**.



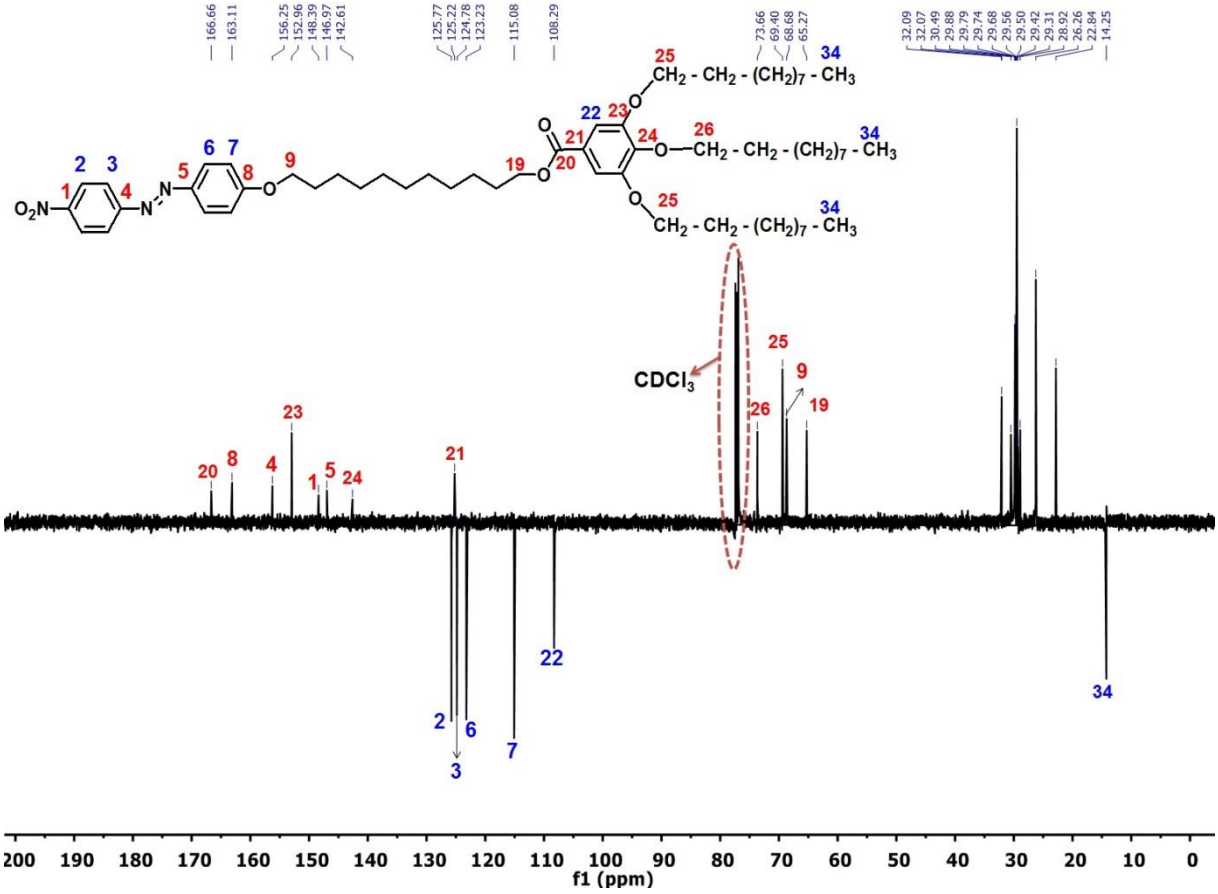
Na figura 20 é apresentado o espectro de RMN ^{1}H do composto **6a**, como um exemplo representativo da série de ésteres. Analisando a região aromática do espectro pode-se observar a presença de dois dubletos, em 8,50 ppm (*J* = 9,0 Hz) e 7,16 ppm (*J* = 9,0 Hz) atribuídos aos hidrogênios *orto* em relação ao nitro (Ha) e aos hidrogênios próximos ao grupo éter (Hd), respectivamente. Em 8,10 ppm nota-se dois dubletos sobrepostos, referentes aos hidrogênios aromáticos próximos ao grupo azo (Hb e Hc). O singleto em 7,39 ppm refere-se ao sistema aromático A_2 dos hidrogênios em posição *orto* ao carbono carbonílico (Hg). Em 4,43 ppm (*J* = 6,8 Hz, 2H), 4,20 ppm (*J* = 6,5 Hz, 2H), 4,15 ppm (*J* = 6,4 Hz, 6H) encontram-se os tripletos referentes aos hidrogênios (Hf, He e Hh) das cadeias alquílicas alfa aos oxigênios. Em 1,92 ppm (10H) observa-se um multipleto referente aos hidrogênios (Hi) das cadeias alifáticas. Entre 1,64-1,42 ppm (56H) temos outro multipleto atribuído aos hidrogênios (Hj) das cadeias alifáticas. Em 1,02 ppm encontra-se um tripleto relativo as metilas terminais (Hk).

Figura 20 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz) do composto **6a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições.



O espectro de RMN ^{13}C (figura 21) do composto **6a**, obtido pela técnica APT, confirma a estrutura desta molécula. Na região entre 166,7 - 142,6 ppm, e em 125,2 ppm, encontram-se os sinais dos carbonos quaternários aromáticos. Entre 124,8 - 108,3 ppm temos os sinais referentes aos carbonos metinícos. Os sinais entre 73,7 - 65,3 ppm referem-se aos carbonos ligados diretamente aos grupos éteres. E em 14,2 ppm temos o sinal referente aos carbonos das metilas.

Figura 21 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) do composto **6a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições.

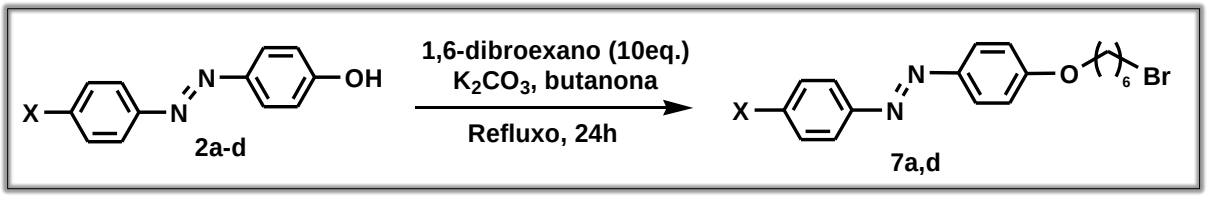


Os espectros de infravermelho, de RMN ^{1}H e RMN ^{13}C dos demais ésteres encontram-se nos apêndices.

3.2.4 Moléculas-alvo 7a,d com Bromo Terminal

As moléculas **7a** e **7d** foram preparados através de reações de mono eterificação, reação de Williamson, dos diazofenóis **2a** e **2d** com excesso de 1,6-dibromoexano (esquema 9).

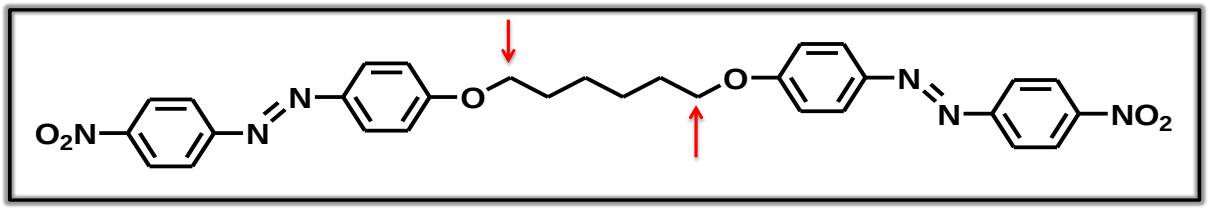
Esquema 9 - Esquema de síntese dos compostos da série **7a,d** com bromo terminal.



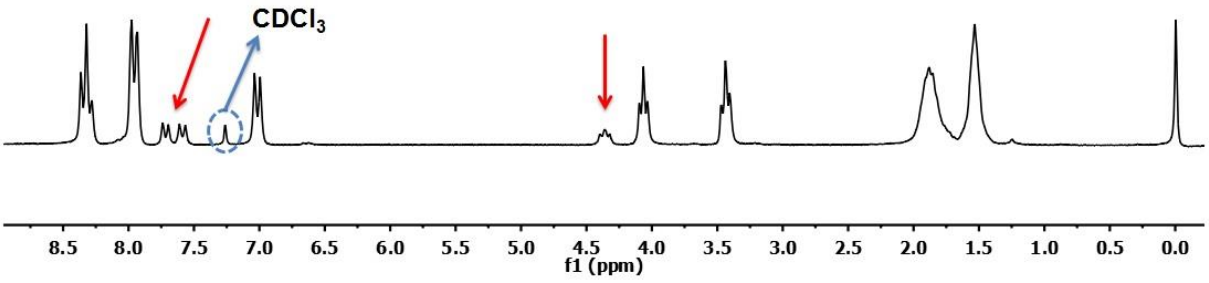
O composto **7a** foi obtido majoritariamente, mas foi constatado a formação de um sub-produto, provavelmente o dímero (figura 22a), devido a utilização de KI como catalisador. O KI possibilita a formação do dímero, e também faz com que o produto final possa apresentar iodo terminal. Por estas razões, o iodeto de potássio foi retirado das sínteses das moléculas **7a** e **7d**.

Na figura 22b é apresentado o espectro de RMN ^{1}H do composto **7a** impuro, onde pode-se destacar o tripleto referente aos quatro hidrogênios metilênicos adjacentes aos oxigênios (seta em vermelho), enquanto que o composto puro (**7a**) apresenta um tripleto referente aos dois hidrogênios adjacentes ao oxigênio, e um outro tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos alfa ao átomo de bromo. Estes tripletos apresentam uma razão de 1: 1: 0,2 indicando que 20 % do dímero está presente na amostra. Notam-se no espectro esses tripletos com sinais fortes, devido à presença majoritária do produto requerido, no entanto estes sinais apontados pelas setas indicam a impureza do composto, e o possível dímero formado.

Figura 22 - (a) Possível dímero formado na síntese da molécula **7a; (b)** Espectro de RMN de ^{1}H do composto **7a** impuro, as setas em vermelho mostram os sinais referente ao possível dímero.



(a)

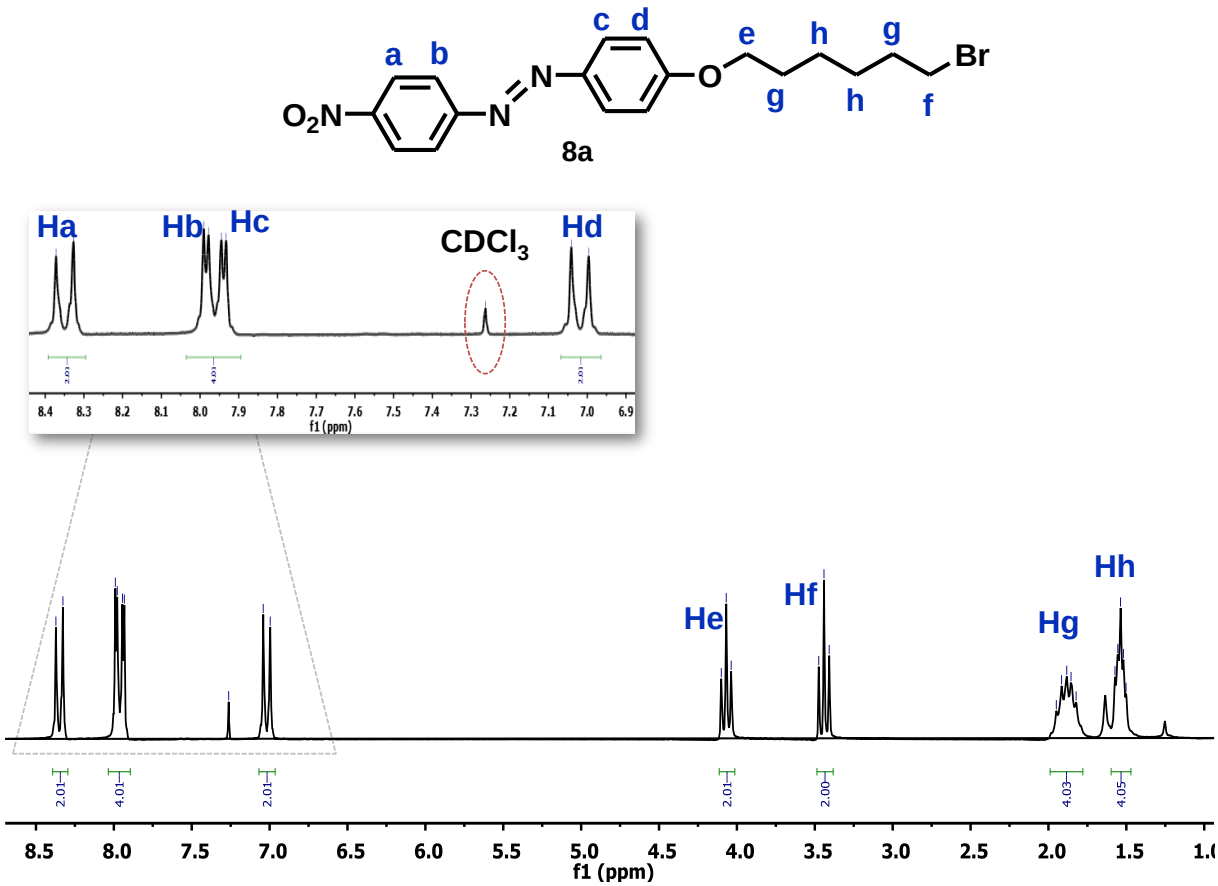


(b)

Após recristalizações e colunas cromatográficas utilizando sílica flash como fase estacionária, e com aumento gradativo da polaridade da fase móvel [mistura de Hexano / Acetato de Etila (20:1 / 15:6)], o produto monoeterificado foi isolado.

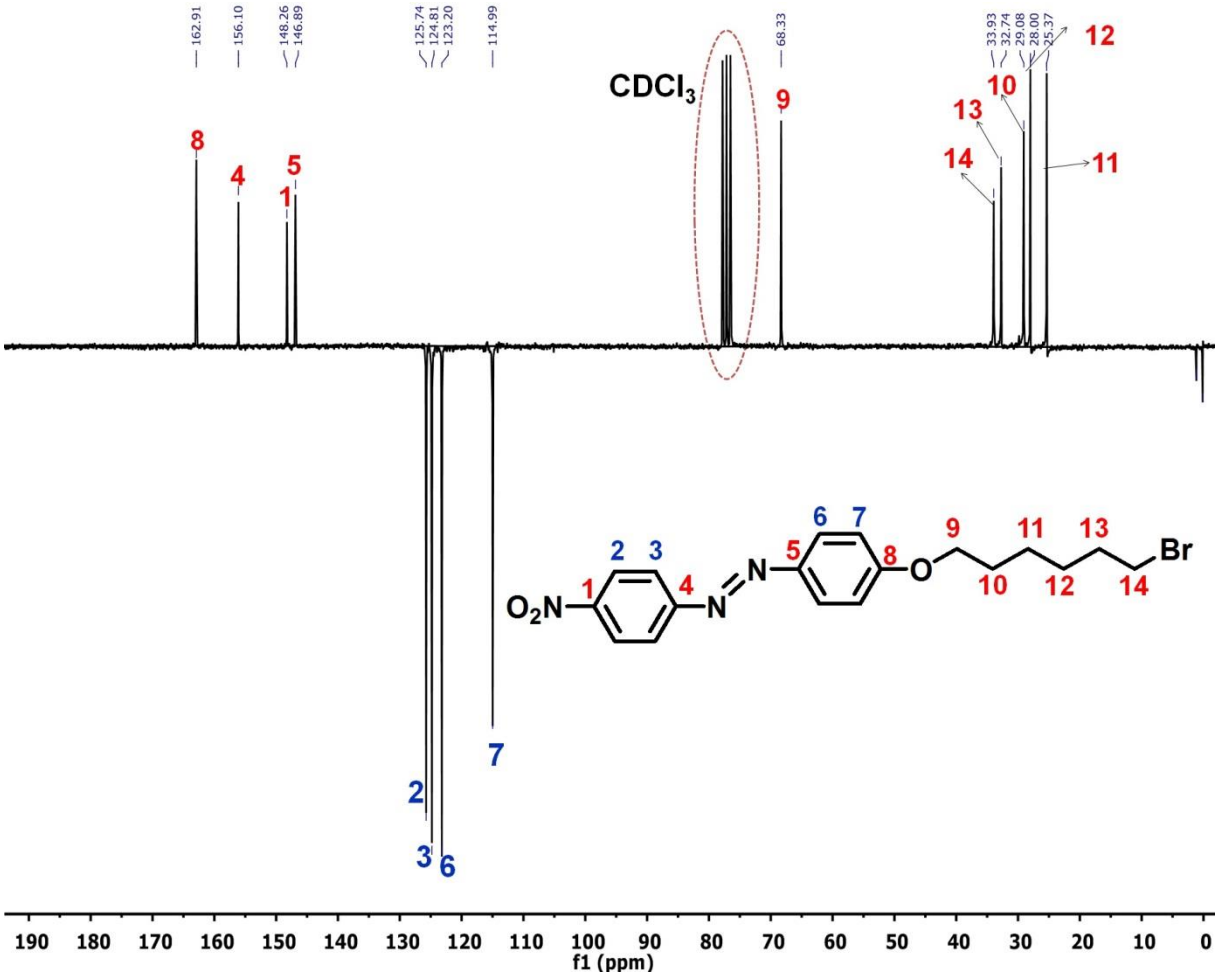
No espectro de RMN ^{1}H do composto **7a** (figura 23), são observados na região de campo alto, os sinais referentes aos hidrogênios metilênicos (-CH_2-), entre 1,50 – 1,95 ppm (Hg e Hh). Em 3,44 ppm, encontra-se um tripleto (*J* = 6,7 Hz), o qual é atribuído aos dois hidrogênios da cadeia alquílica adjacentes ao átomo de bromo (Hf). Em 4,07 ppm (*J* = 6,3 Hz) temos um outro tripleto referente aos hidrogênios metilênicos alfa ao átomo de oxigênio. Na região dos aromáticos, em campo mais baixo, temos um duplo dubleto (dd) em 7,96 ppm (*J* = 9,0 e 2,4 Hz), este dd é atribuído aos quatro hidrogênios aromáticos *orto* ao grupo azo (Hb e Hc). Ainda nesta região, podemos notar a presença de dois dubletos, em 7,02 ppm (*J* = 9,0 Hz; 2 H) e em 8,35 ppm (*J* = 9,0 Hz; 2 H), referentes aos hidrogênios aromáticos próximos ao grupo éter e ao grupo nitro, respectivamente. Os hidrogênios em posição *orto* ao grupo nitro apresentam o maior deslocamento químico, devido o seu efeito retirador de elétrons, que desblinda com mais intensidade estes hidrogênios.

Figura 23 - Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) do composto **7a** em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições.



O espectro de RMN ^{13}C (figura 24), obtido pela técnica APT, mostram que os sinais das porções aromáticas e os carbonos metilênicos alfa ao átomo de oxigênio e adjacente ao átomo de bromo estão em concordância com a estrutura do composto **7a.** Na região entre 162,9 - 146,8 ppm encontram-se os carbonos quaternários da porção aromática. Entre 125,8-114,9 ppm, observam-se os carbonos metínicos aromáticos. Em 68,3 ppm e 33,9 ppm, temos os sinais referentes aos carbonos metilênicos ligados ao oxigênio e ao bromo, respectivamente. Devido o efeito da eletronegatividade, o sinal referente ao ^{13}C adjacente ao átomo de bromo encontra-se em uma região de campo mais baixo.

Figura 24 - Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) da molécula **7a,** obtido pela técnica APT, em $CDCl_3$, com as respectivas atribuições.

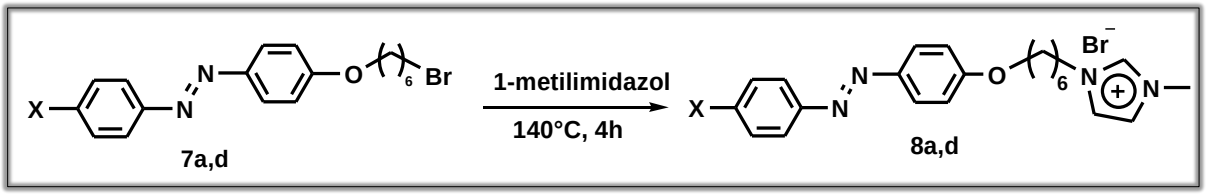


3.2.5 Compostos iônicos 8a,d derivados de Brometos de Imidazólio

O composto iônico **8a** foi descrito na literatura[63] como um cristal líquido iônico (CLI) à temperatura ambiente. Devido esta característica interessante para potenciais aplicações como chave interruptora da propriedade funcional, sintetizamos este composto e também um novo CLI (**8d**).

As sínteses dos compostos iônicos foram realizadas empregando reações de *N*-alquilação entre os diazocompostos contendo bromoalcano terminal **7a** e **7d** e excesso de 1-metilimidazol, este último usado também como solvente do meio reacional, sob condições de aquecimento intenso (~ 140°C) por 4 horas (esquema 10).

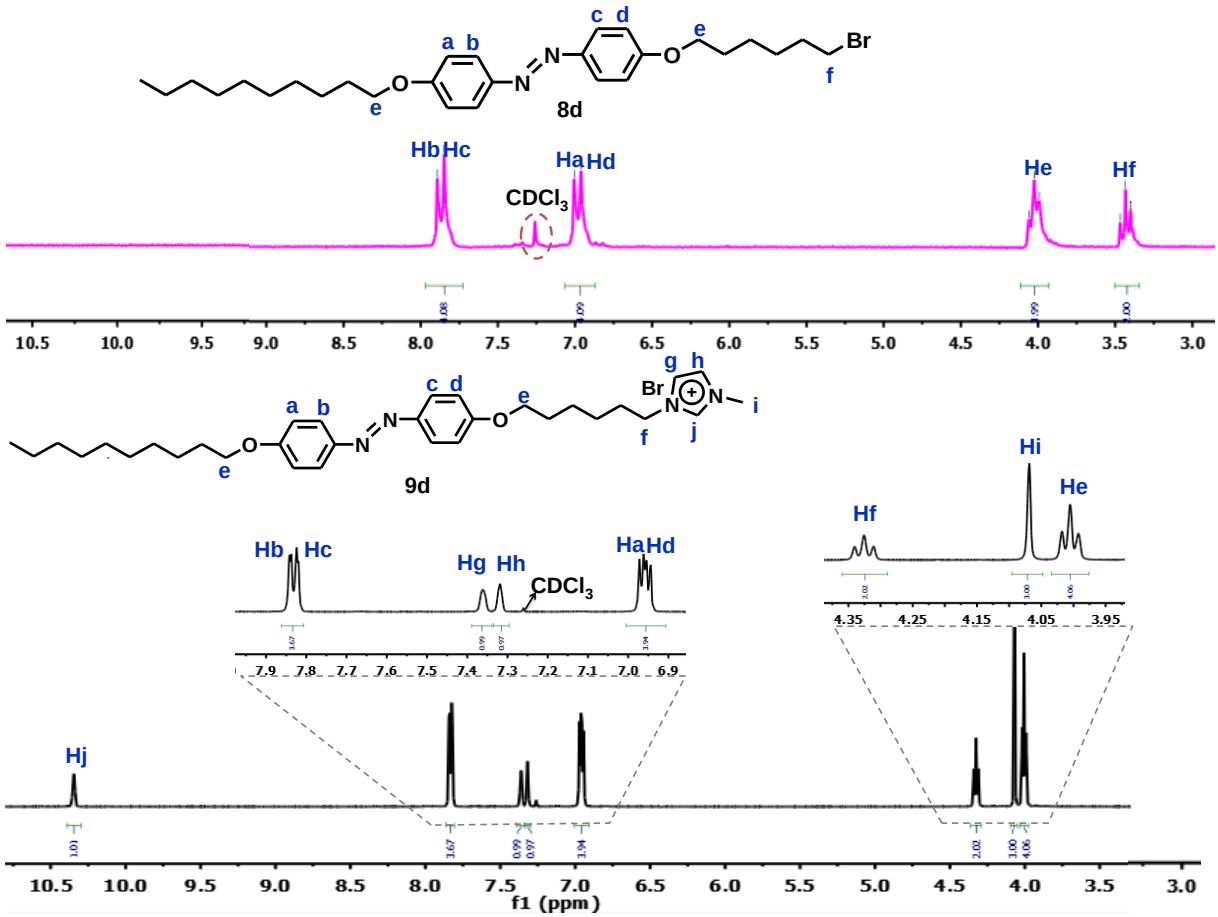
Esquema 10 - Esquema de síntese dos compostos iônicos **8a** e **8d**.



Após o término da reação, a solução quente foi vertida em éter dietílico, obtendo-se um precipitado amarelo para o composto **8d.** O composto **8a** comportou-se um pouco diferente ao ser vertido, em vez de um sólido foi obtido uma espécie oleaginosa de coloração vermelha intensa. Ambos os compostos foram purificados por cromatografia em coluna, usando como fase estacionária sílica flash, inicialmente utilizou-se $CHCl_3$ para retirar o excesso do 1-metilimidazol, seguido por um aumento gradativo da polaridade [mistura de $CHCl_3$/Metanol (20:1/10:11)]. Os compostos foram isolados com bons rendimentos (**8a**: 81,9%; **8d**: 79,3%). Os sólidos **8a** e **8d** apresentam cor vermelha e amarela, respectivamente, assim como seus materiais de partida. Estes compostos são extremamente higroscópicos, e por este motivo, foram exaustivamente secos em estufa e sob vácuo dinâmico, e depois mantidos em frasco fechado dentro de dessecador.

Uma comparação dos espectros de RMN ^{1}H dos compostos **7d** e **8d** é apresentada na figura 25.

Figura 25 - Comparação dos espectros de RMN ^{1}H dos compostos **7d** e **8d**, com as respectivas atribuições.



Pode-se confirmar a formação do composto iônico **8d** de acordo com os sinais referentes aos hidrogênios do anel imidazólio marcados como Hj (10,34 ppm – 1H), Hg (7,36 ppm – 1H) e Hh (7,32 ppm – 1H), e do singleto referente a metila em 4,07 ppm. Observa-se ainda no espectro de **8d** um maior deslocamento químico do tripleto referente aos hidrogênios marcados em Hf em relação ao espectro de **7d**, este efeito dar-se-á pela deslocalização eletrônica do anel imidazólio, que desblinda estes hidrogênios para uma região de campo mais baixo.

Os demais dados de espectroscopia de IV, RMNs ^{1}H e ^{13}C encontram-se nos apêndices.

3.3. Propriedades Líquido Cristalinas (LC)

Os compostos finais tiveram suas propriedades térmicas e mesomórficas estudadas por Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

3.3.1 Moléculas-alvo da Série 3a-d com Hidroxila Terminal

Os resultados de DSC aliados a MOLP estão resumidamente apresentados na tabela 2, e serão detalhados no decorrer da discussão.

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

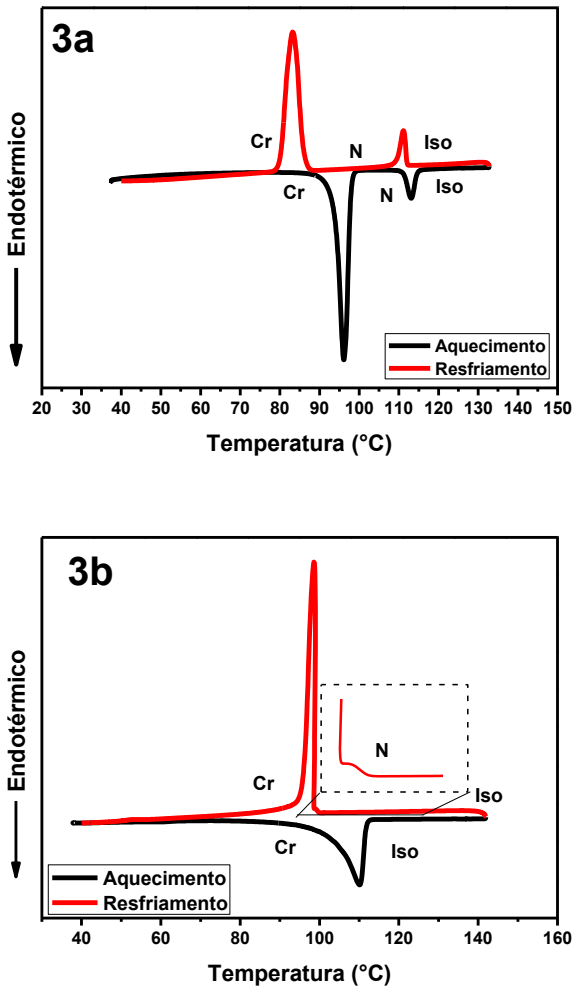
Compostos	Transições de Fase[a]	
	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Aquecimento	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Resfriamento
3a	**Cr** 96,1 (36,2) **N** 113,1 (4,3) **Iso**	**Iso** 111,2 (4,2) **N** 83,2 (37,5) **Cr**
3b	**Cr** 110,1 (41,2) **Iso**	**Iso** 98,7 (0,04) **N** 98,5 (36,03) **Cr**
3c[b]	**Cr** 130 **Iso**	**Iso** 119 **Cr**
3d	**Cr** 121,48 (85,6) **Iso**	**Iso** 114,80 (85,9) **Cr**

[a] Transições de fase obtidas por DSC (5°C / min, segundo *scan rate*). [b] Transições obtidas por MOLP (5°C / min). **Cr** = Cristal; **N** = Nemática; **Iso** = Isotrópico.

Os compostos **3a** e **3b** apresentaram mesomorfismo enantiotrópico e monotrópico, respectivamente. As texturas óticas observadas por MOLP foram decisivas para a identificação da fase nemática, com o crescimento de gotículas que coalescem em uma estrutura tipo *Schlieren* com muitas porções homeotrópicas, típico de mesofases nemáticas[59].

Os termogramas dos compostos **3a** e **3b** obtidos através de DSC encontram-se na figura 26.

Figura 26 - Termogramas dos compostos **3a** e **3b** obtidos por análise de DSC do segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a 5°C/min, mostrando as transições de fase. Cr: cristal; N: nemática; Iso: isotrópico.

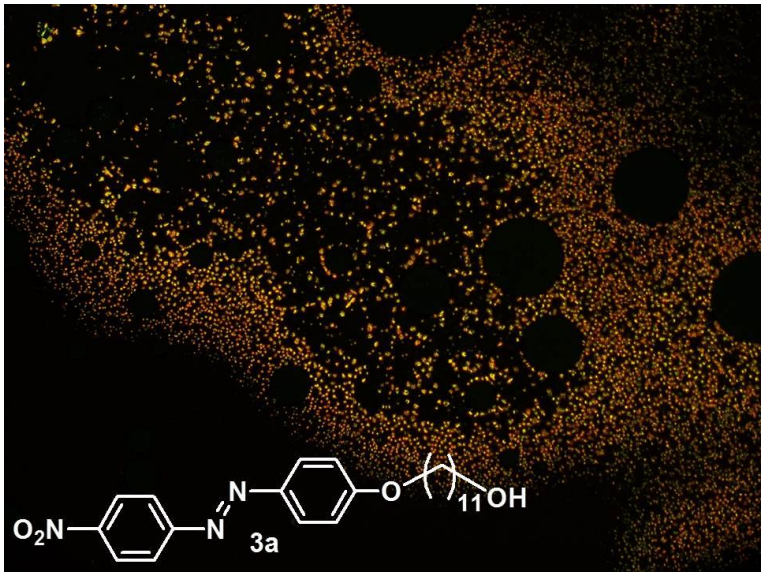


No termograma do composto **3b** a estreita transição de fase é observada como um 'ombro' (ver região ampliada). O composto **3a** exibiu um perfil enantiotrópico, com as transições facilmente observadas no aquecimento e resfriamento, algo bastante raro para molécula contendo hidroxila terminal. As variações de energias envolvidas nas transições de fases do composto **3a** apresentaram valores elevados. Na transição Cr-N com variação de entalpia igual a 36,2 KJ.mol^{-1}, pode-se inferir que há um empacotamento bem organizado na fase cristal que é perdido quando o composto entra na fase líquido cristalina. Na transição N-Iso, o valor obtido de entalpia (4,3 KJ.mol^{-1}) é relativamente elevado, considerando que a fase nemática é a mais desordenada das fases LCs, o que

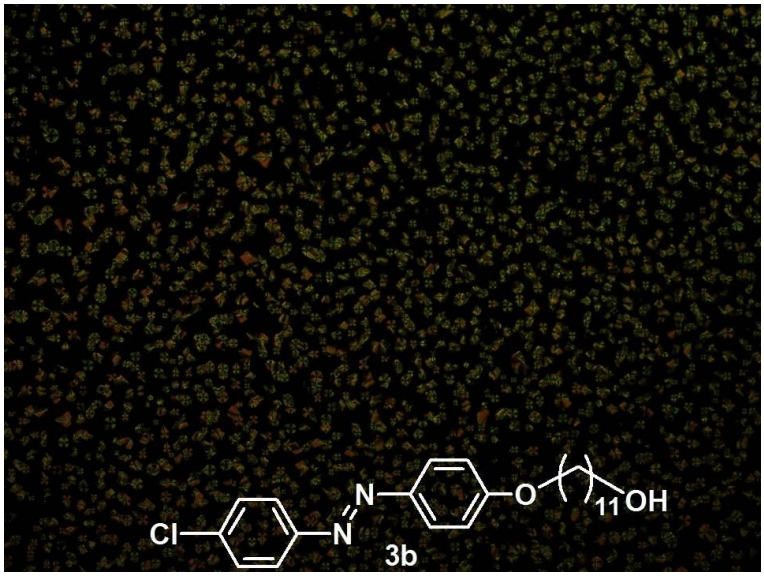
indica algum grau de ordenamento maior nesta fase. Conclusão semelhante foi obtida das análises de DRX (discutido mais adiante).

Na análise por MOLP durante o resfriamento lento a partir da temperatura na qual os compostos se encontravam na fase isotrópica, observou-se o crescimento de pequenos "*brushes"* característicos de fases nemáticas tanto no composto **3a** (figura 27a) quanto no **3b** (figura 27b)**.**

Figura 27 - Fotomicrografias obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento. **(a) 3a** – gotículas evoluindo na textura vindo do isotrópico para a fase nemática a 98°C; **(b) 3b** – Textura *Schlieren* da fase nemática a 98,5°C.



(a)



(b)

A formação de mesofase em compostos com hidroxila terminal é dita “rara” porque a hidroxila tende a desestabilizar o empacotamento linear das moléculas, o que pode explicar o perfil líquido cristalino dos compostos são as interações entre os grupos **X** (nitro e cloro) e a hidroxila terminal.

Compostos com o grupo nitro apresentam uma forte tendência para a formação de dímeros[9] devido à sua elevada polaridade, isto provoca interações intermoleculares capazes de estabilizar a mesofase, podendo indicar a formação de ligações de hidrogênio.

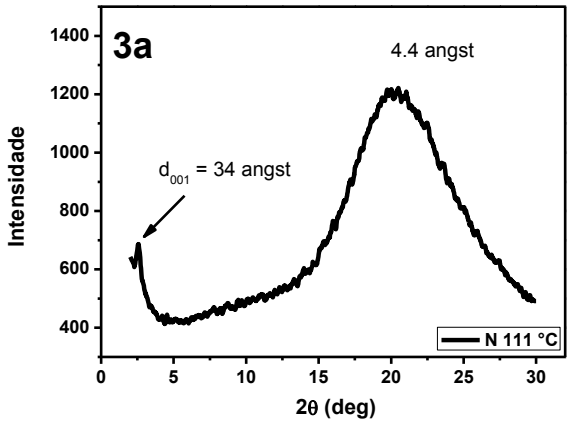
O composto **3a** apresentou uma ampla faixa de temperatura de transição de fase em relação ao composto **3b**, sugerindo que o grupo nitro, retirador de elétrons, tende a aumentar a interação molecular das extremidades (“cabeça-cauda”) devido às fortes interações $\pi-\pi$ do sistema aromático contendo o grupo nitro.[70] Apesar da estreita faixa de transição de fase exibida pelo composto **3b**, pode-se afirmar que as interações intermoleculares existentes entre a hidroxila terminal e os grupos polares favorecem a formação das mesofases.

Invertendo-se a natureza eletrônica dos grupos **X** ligados ao sistema aromático, os compostos **3c** e **3d** com grupo metoxila e deciloxila doadores de elétrons, respectivamente, não apresentaram perfil LC, sugerindo que as forças existentes quando os grupos são eletróns retiradores são fundamentais para geração das fases líquidos cristalinas com hidroxila terminal.

Outra explicação para o fato dos compostos **3c** e **3d** não apresentarem mesofase é o tamanho do grupo espaçador (onze carbonos), sabe-se que a molécula com espaçador de seis carbonos e com hidroxila terminal apresenta mesofase nemática monotrópica[62]. Este mesmo efeito é observado para o composto com deciloxila, grupo elétron-doador com volume maior. De acordo com Angeloni *et al*[71], compostos com espaçador de seis carbonos e grupo hidroxila terminal apresentam mesofase nemática com transições monotrópicas quando o número de átomos de carbono do grupo **X** é ímpar, com exceção do composto com a deciloxila, que exibe transição nemática monotrópica. Assim, pode-se inferir que o espaçador longo inviabiliza a geração de fases, nas moléculas com o grupo metoxila e deciloxila, não ocorrendo o mesmo para grupos elétron-retiradores compactos.

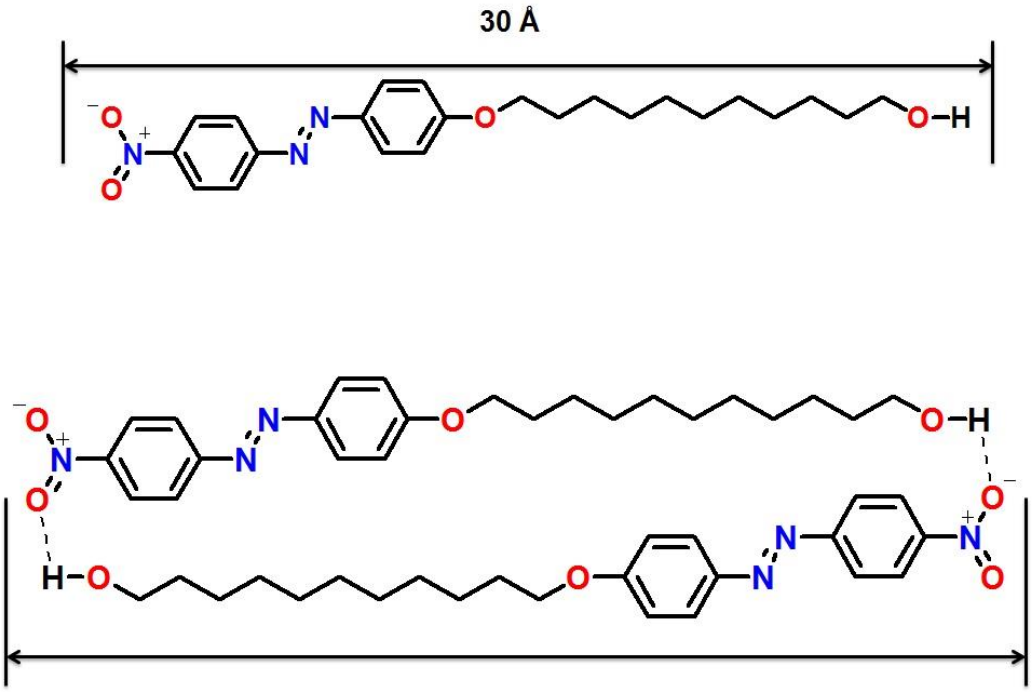
A mesofase nemática atribuída ao composto **3a** observada no MOLP foi confirmada pela análise de DRX na temperatura de sua respectiva fase (figura 28).

Figura 28 - Difratograma correspondente a fase nemática a 111°C exibida pelo composto **3a.**



O difratograma apresenta um forte halo com pico em 4,4 Å, comum a sistemas não lamelares, típico de fase nemática. Contudo, é possível identificar um pequeno pico em baixo ângulo (34 Å), que pode sugerir algum tipo de interação entre o grupo nitro e a hidroxila terminal em alguma pequena extensão da amostra na fase condensada, o que levaria a um arranjo mais próximo da fase SmA lamelar. Uma proposta de como a molécula pode está organizada é apresentada na figura 29.

Figura 29 - Proposta de organização molecular do composto **3a** na fase líquido cristalina.



A proposta sugere a formação de dímeros devido à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo nitro e a hidroxila terminal, o que justifica o fato do tamanho da molécula ser um pouco menor do que o estimado em sua conformação mais estendida.

3.3.2 Moléculas-alvo das Séries 4a-d e 5a-d com Ésteres Terminais

Na tabela 3 estão apresentadas as transições térmicas dos compostos das séries **4a-d** – ésteres derivados do cloreto de acetoíla, e **5a-d** – ésteres derivados do cloreto de benzoíla, sabendo que as vogais **a-d** indicam os grupos **X**, nitro, cloro, metoxila e deciloxila, respectivamente. Estes compostos foram caracterizados por MOLP e DSC.

Tabela 3 – Transições térmicas dos compostos das séries **4a-d** e **5a-d.**

Compostos	Transições de Fase[a]	
	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Aquecimento	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Resfriamento
4a[b]	**Cr** 92,0 **Iso**	**Iso** 89,5 **Cr**
4b[b]	**Cr** 101,0 **Iso**	**Iso** 92,0 **Cr**
4c[b]	**Cr** 97,0 **Iso**	**Iso** 92,4 **Cr**
4d	**Cr** 93,7 (55,9) **SmA** 96,1 (5,1) **Iso**	**Iso** 94,6 (12,2) **SmA** 81,5 (6,6) **SmC** 79,1 (8,6) **Cr**
5a[b]	**Cr** 115,0 **Iso**	**Iso** 108,7 **Cr**
5b[b]	**Cr** 94,4 **Iso**	**Iso** 77,5 **Cr**
5c[b]	**Cr** 97,0 **Iso**	**Iso** 80,7 **Cr**
5d	**Cr** 96,3 (65,8) **Iso**	**Iso** 87,9 (9,5) **SmC** 75,2 (46,3) **Cr**

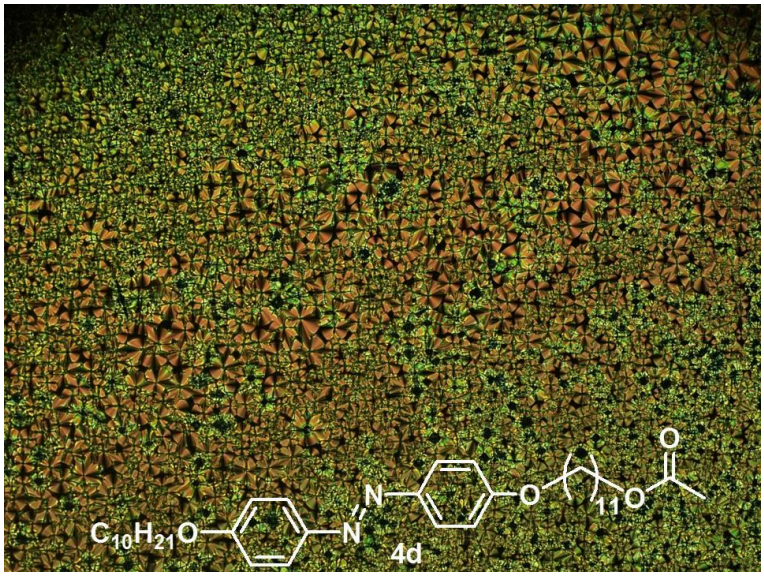
[a] Transições de fase obtidas por DSC (3°C / min, segundo *scan rate*). [b] Transições obtidas por MOLP (5°C / min). **Cr** = Cristal; **SmC** = Esmética C; **SmA** = Esmética A; **N** = Nemática; **Iso** = Isotrópico.

Pode-se notar que os ésteres **4d** e **5d** foram os únicos a apresentar propriedades líquido cristalinas. Estes apresentam o grupo deciloxila na extremidade oposta, uma vez que este grupo aumenta a anisotropia da molécula, quando comparado aos demais compostos das séries, favorecendo a geração de fases.

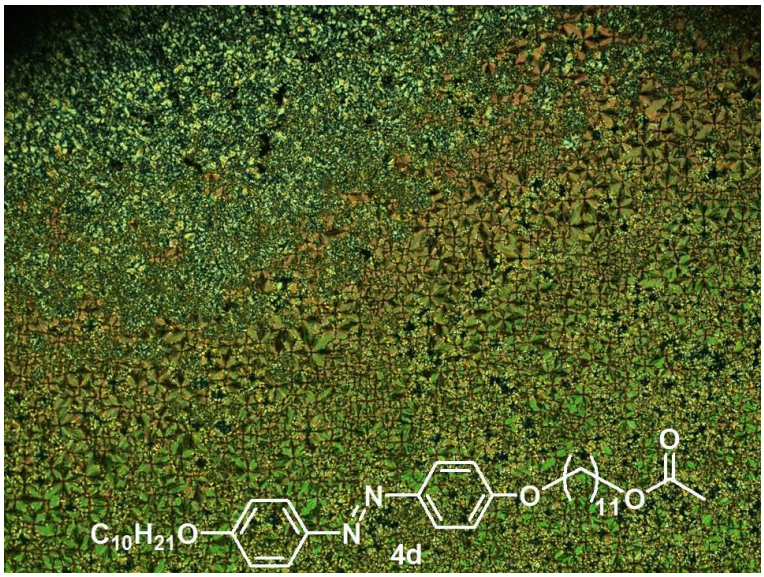
O composto **4d** exibiu comportamento enantiotrópico, apresentando mesofase SmA durante o aquecimento, e mesofase SmA seguido por uma transição para SmC durante o resfriamento. Enquanto que o composto **5d** mostrou apenas fase LC monotrópica, com mesofase SmC no resfriamento. Este fato pode ser atribuído a uma menor anisotropia de forma gerada pela porção do anel benzênico terminal. O maior momento dipolar da carbonila, nestes compostos, quando comparado a grupos como hidroxila, possibilita interações laterais mais fortes, e leva a formação de mesofases mais organizadas, tais como fases esméticas (lamelares), além de enriquecer o mesomorfismo exibido.[72]

As fases dos compostos **4d** e **5d** foram identificadas através das texturas observadas por MOLP, e encontram-se representativamente nas figuras 30 e 31, respectivamente. Na molécula **4d** pode-se identificar as fases SmA, com textura focal cônica (figura 30a), e fase SmC com textura *leque quebrado* (figura 30b), com o diminuição da temperatura a textura evolui de *leque quebrado* para *Schlieren*. Para a molécula **5d** identifica-se a fase SmC com textura *Schlieren* (figura 31).[59]

Figura 30 - Fotomicrografias do composto **4d** obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento (5°C/min). **(a)** Textura focal cônica – fase SmA a 94°C; **(b)** Transição de Fase SmA – SmC (textura leque quebrado) a 81°C.

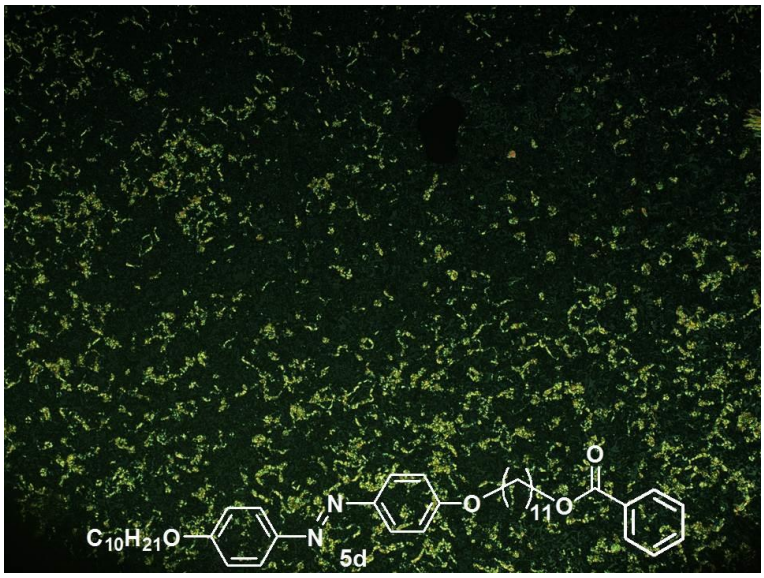


(a)



(b)

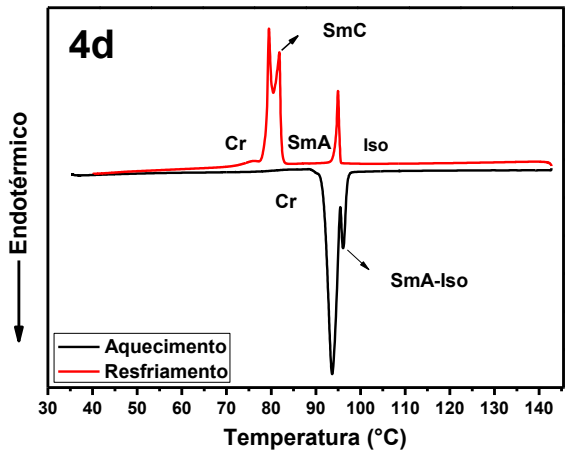
Figura 31 - Fotomicrografias de **5d** obtidas por MOLP (33x) durante o resfriamento. Textura *Schlieren* – fase SmC a 80°C.



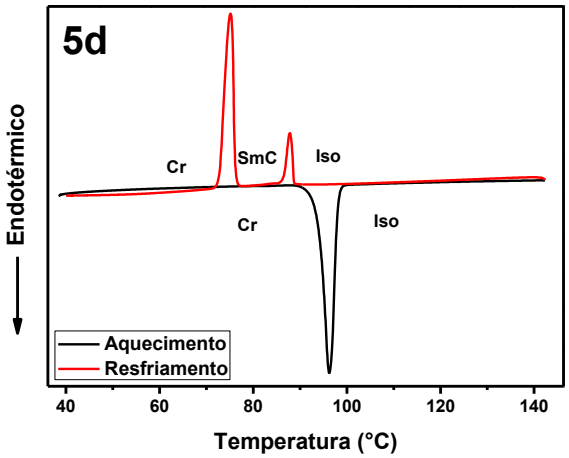
Os termogramas obtidos por DSC são mostrados na figura 32, onde pode-se confirmar as transições observadas por MOLP. Para o composto **4a**, no ciclo de aquecimento (preto) encontram-se dois picos, referentes à transição Cristal-SmA e SmA-Iso, e no resfriamento (vermelho) tem-se o pico de Isotrópico-SmA, e um pico bem visível próximo ao da cristalização referente a transição SmA-SmC, seguido pela cristalização (SmC-Cr) (figura 32a). O comportamento monotrópico do composto **5d** é confirmado pelo seu termograma ao observar um pico bem acentuado da transição Isotrópico-SmC, durante o resfriamento (figura 32b).

Os valores elevados das variações de energias envolvidas nas transições, tanto na fusão quanto na isotropização, são evidências para empacotamentos moleculares mais organizados, presentes nestes materiais. Para a transição Cr-SmA no composto **4d** a energia requerida é de 55,9 $KJ.mol^{-1}$, indicando uma alta organização da fase sólida cristalina, a transição SmA-Iso também apresenta um valor considerável (5,1 $KJ.mol^{-1}$), que pode ser justificado pela organização deste tipo de mesofase. Resultados similares foram obtidos para o composto **5d**, onde a transição monotrópica de Iso-SmC é acompanhada pela liberação de 9,5 $kJ.mol^{-1}$. Esta elevada energia é evidência para a fase SmC, pois é uma fase inclinada com grau de ordem mais próxima do estado cristalino, do que a SmA (não existente nesta molécula).

Figura 32 - Termogramas obtidos por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando as transições térmicas das moléculas **(a) 4d** e **(b) 5d.** Cr = cristal; SmC = esmética C; SmA = esmética A; Iso = isotrópico.



(a)



(b)

3.3.3 Moléculas-alvo da Série 6a,d derivadas do Ácido 3,4,5-trisdeciloxibenzóico

Os ésteres **6a** e **6d** derivados do ácido 3,4,5-decilóxibenzóico, embora apresentem uma forma tipo fasmídica, não exibiram mesomorfismo como esperado. O composto **6a** fundiu a uma temperatura de 76°C diretamente para o líquido isotrópico, enquanto que o **6d** transitou a 70°C. É relevante ressaltar que estes compostos apresentaram baixos pontos de fusão, o que é bastante interessante

para potenciais aplicações como dopantes em CLs nemáticos à temperatura ambiente para funcionar como uma chave liga/desliga da fase. As moléculas **6a** e **6d** foram caracterizados por MOLP, e os dados obtidos são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Transições térmicas dos compostos da série **6a,d**.

Compostos	Transições de Fase[a]	
	T / °C Aquecimento	**T / °C Resfriamento**
6a	**Cr** 76 **Iso**	**Iso** 61 **Cr**
6d	**Cr** 70 **Iso**	**Iso** 57 **Cr**

[a] Transições de fase obtidas por MOLP (5°C / min); **Cr** = Cristal; **Iso** = Isotrópico.

Para estudos comparativos, novas moléculas derivadas do 4-alcoxibenzoato estão em fase de caracterização.

3.3.4 Moléculas-alvo da Série 7a,d com Bromo Terminal

Dados de transições térmicas dos compostos **7a** e **7d** com bromo terminal são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Transições térmicas dos compostos da série **7a-d**.

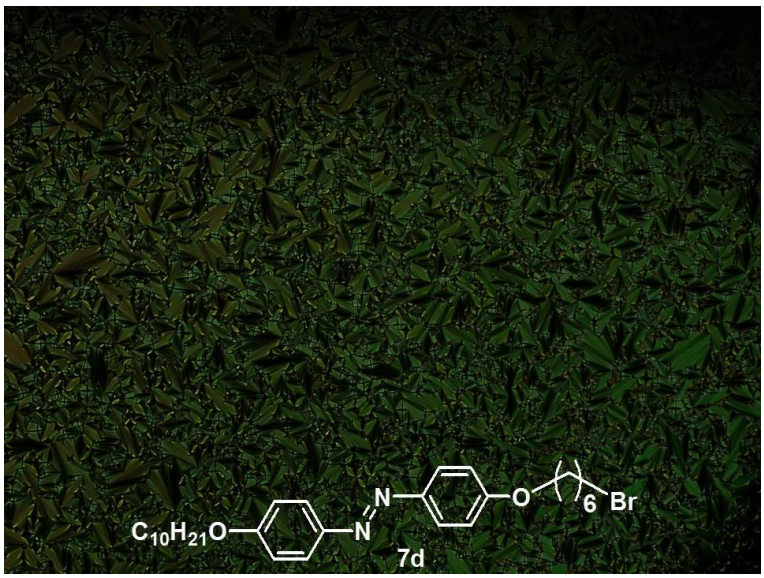
Compostos	Transições de Fase[a]	
	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Aquecimento	**T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Resfriamento**
7a	**Cr** 89,4 (27,1) **Iso**	**Iso** 79,3 (26,5) **Cr**
7d	**Cr** 97,4 (56,9) **SmA** 111,2 (6,4) **Iso**	**Iso** 107,4 (6,8) **SmA** 60,1 (48,1) **Cr**

[a] Transições de fase obtidas por DSC (5°C / min, segundo *scan rate*); **Cr** = Cristal; **SmA** = Esmética A; **N** = Nemática; **Iso** = Isotrópico.

O composto **7a** não apresentou mesomorfismo, podendo-se justificar pelo fato do bromo ser bastante volumoso e apresentar um efeito polarizador que tende a desestabilizar a formação de mesofase com a presença de um grupo nitro no lado

oposto da molécula que inviabiliza a estabilização de fases. A molécula **7d**, contendo grupo deciloxila doador de elétrons, e por sua vez, capaz de conferir à molécula uma anisotropia de forma mais próxima a de um bastão, além de polaridades opostas em ambos os lados da molécula, exibiu mesomorfismo enantiotrópico, com mesofase do tipo SmA com textura focal cônica, caracterizada por MOLP (figura 33).

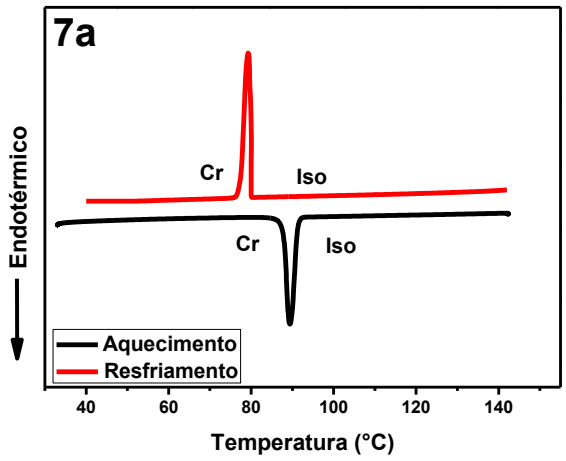
Figura 33 - Fotomicrografia da textura focal cônica da fase SmA exibida pelo composto **7d**, à 106°C durante o resfriamento (5°C/min, 33x).



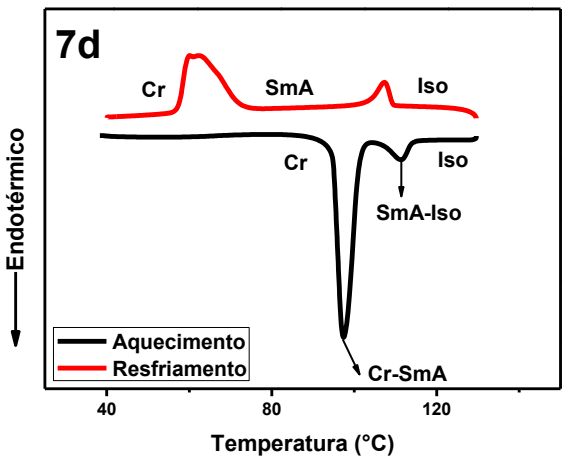
As análises por DSC confirmaram as transições observadas por MOLP das moléculas **7a** e **7d**. Na figura 34a (composto **7a**) são observados apenas os picos referentes às transições de fusão e cristalização. Enquanto que na figura 34b (composto **7d**), observa-se os picos referentes as transições de fase tanto no aquecimento quanto no resfriamento, permanecendo a fase SmA no resfriamento em um estado metaestável até próximo de 60°C, quando há a cristalização. Pode-se notar que os valores das entalpias de transições dos dois compostos são bem diferentes, a molécula **7a** apresentou um valor de 27,1 $KJ.mol^{-1}$ para a transição Cr-Iso (fusão), enquanto que o composto **7d** precisou de 56,9 $KJ.mol^{-1}$ de energia para transitar para a fase SmA, isto indica que o composto com deciloxila apresenta uma fase sólida cristalina muito mais organizada do que o composto com o grupo nitro. A mesma situação é observada na cristalização dos compostos. Esta elevada

organização do composto **7d** justifica a formação da fase LC, quando comparado ao composto **7a**.

Figura 34 - Termogramas dos compostos durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando as transições térmicas das moléculas **(a) 8a** e **(b) 8d** obtidos por DSC. Cr = Cristal; SmA = esmética A; Iso = isotrópico.



(a)

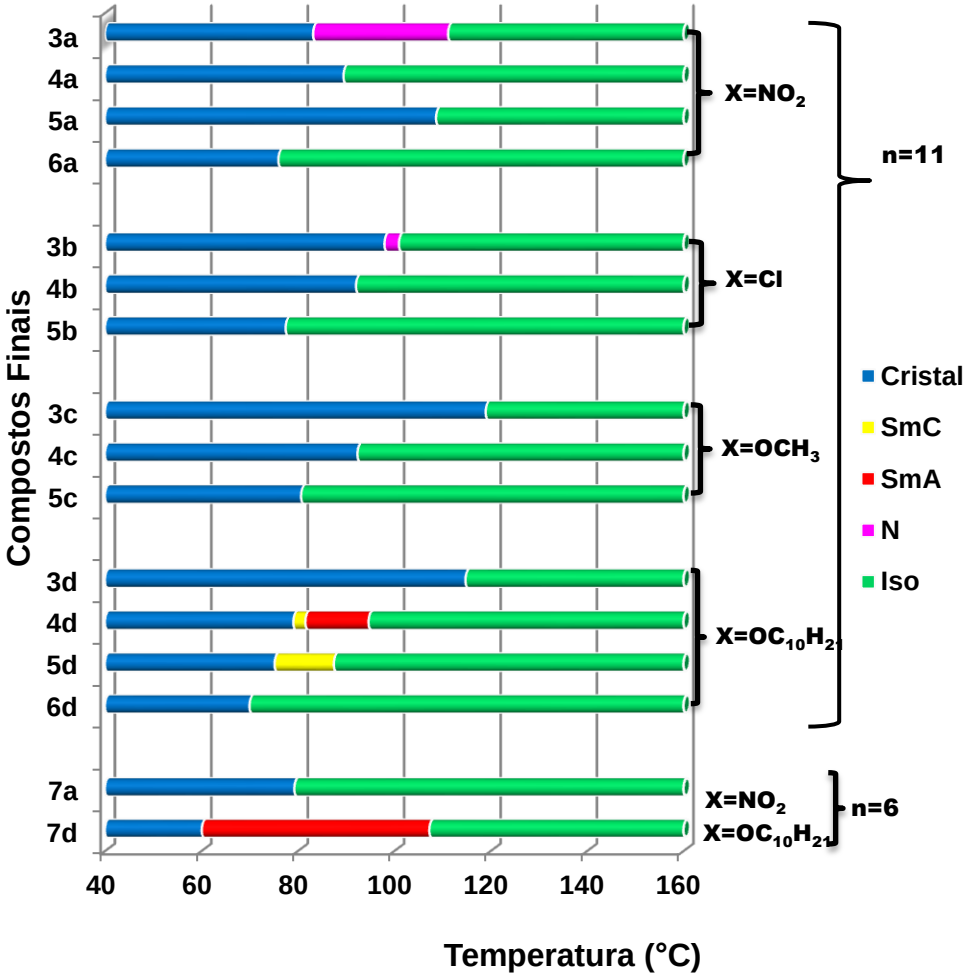


(b)

Na figura 35 é apresentado um gráfico de barras com o comportamento térmico dos compostos para comparação de suas propriedades mesomórficas , com seus diferentes grupos (**X** e **R)** e tamanhos do espaçador lipofílico (6 ou 11 carbonos). Pode-se notar que o grupo deciloxila é fundamental na geração de fase dos ésteres da série **4** (**4d**) e **5** (**5d**), e para o composto **7d**, com bromo terminal.

Enquanto que para os compostos com hidroxilas terminais, é necessário à presença de grupos elétron-retiradores para a geração de fases líquido cristalinas. O tamanho do espaçador lipofílico também apresentou influência na geração de fases líquido cristalinas, como pode ser notada através do gráfico. O espaçador com onze carbonos em alguns casos favoreceu a formação de fases mais organizadas. Nos compostos com o grupo metoxila, o tamanho longo da cadeia lipofílica não favoreceu a geração de mesofases, como já foi discutido previamente.

Figura 35 - Gráfico das transições de fases observadas por MOLP no resfriamento.



3.3.5 Compostos Iônicos

Os compostos iônicos **8a** e **8d** (**R = sal de imidazol**) tiveram suas propriedades térmicas caracterizadas por MOLP e DSC, os dados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Transições de fase dos compostos iônicos **8a,d**.

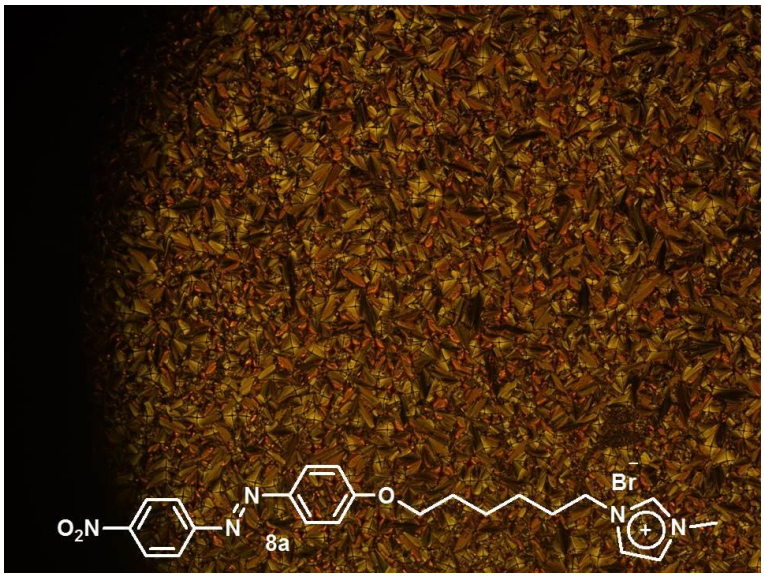
Compostos	Transições de Fase[a]	
	T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Aquecimento	**T / °C (ΔH, kJ . mol^{-1}) Resfriamento**
8a[64]	**Cr** 135 **SmA** 160 **Iso** (Cr 153 [61,9] SmA 165 [4,8] Iso)	**Iso** 150 **SmA** (Iso 162 [5,2] SmA)
8d	**Cr** 128 (28,6) **SmA** 158 (1,1) **Iso**	**Iso** 152 (0,8) **SmA** 106 (29,6) **Cr**

[a] Transições de fase obtidas por DSC (5°C / min, segundo *scan rate*); **Cr** = Cristal; **SmA** = Esmética A; **N** = Nemática; **Iso** = Isotrópico.

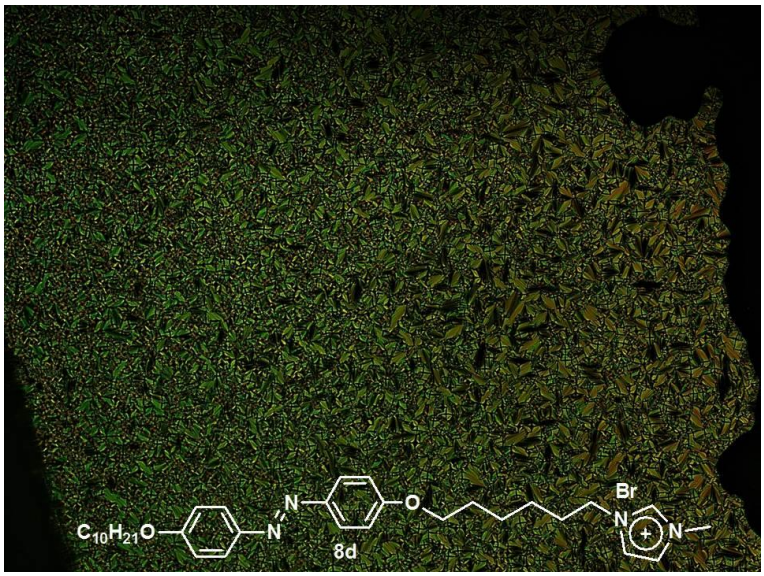
Os compostos **8a** e **8d** apresentaram propriedades líquido cristalinas, com perfil esmetogênico enantiotrópico, indicando que o sítio iônico favorece a formação de fases ordenadas. As fases dos compostos foram identificadas por MOLP, ambos exibiram mesofase SmA com textura focal cônica, e estão ilustradas na figura 36.

O comportamento do composto **8a** foi previamente relatado por Zhang *et al* [64]. Este composto exibiu um estado de super-resfriamento sem apresentar cristalização, indicando que a molécula apresenta perfil líquido cristalino à temperatura ambiente. As interações entre o sal de imidazólio e a porção nitro podem induzir este comportamento devido um empacotamento mais eficiente na fase, o que tende a estabilizar a formação de mesofases esméticas.

Figura 36 - Fotomicrografias dos compostos **8a** e **8d** obtidas durante o resfriamento por MOLP (33x). **(a) 8a**: Textura focal cônica – fase SmA à 122°C; **(b) 8d**: Textura focal cônica – fase SmA à 148°C.



(a)



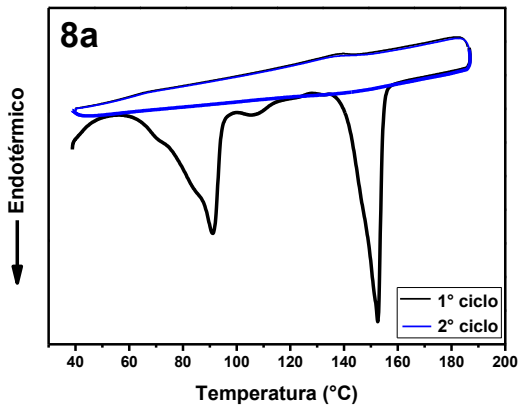
(b)

O composto **8d** exibiu fase líquido cristalina a 128°C e transição para o líquido isotrópico a 152°C, porém diferente de **8a**, exibiu cristalização a 106°C. Isto reforça o efeito provocado pelo grupo nitro no composto **8a**, e que o grupo deciloxila não é capaz de favorecer um empacotamento tão eficaz na mesofase capaz de mantê-la à temperatura ambiente. Este efeito fica evidenciado pelos valores das entalpias das transições de fases destes compostos. O composto **8d** precisou de 28,6 $KJ.mol^{-1}$ para transitar para a mesofase SmA, isto aponta que o empacotamento molecular da

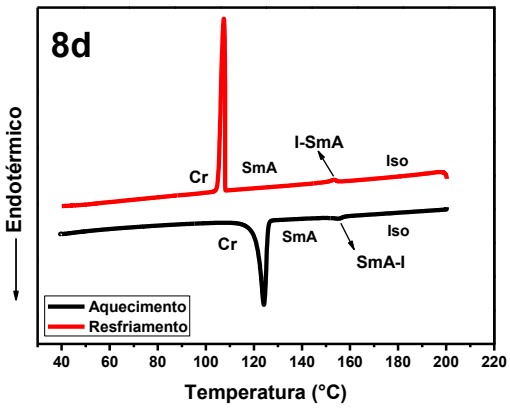
fase cristalina não é tão organizado, e o mesmo pode ser observado na transição SmA-Iso, onde o gasto energético é de apenas 1,1 KJ.mol^{-1}, indicando que a fase SmA não é tão organizada, e estabilizada como no composto **8a**, que requer 4,8 KJ.mol^{-1} [64] para a transição SmA-Iso.

O termograma do composto **8a** (figura 37a), apresenta os dois ciclos de aquecimento/resfriamento, onde no segundo (em azul), nota-se que o material volta do estado isotrópico para a mesofase, entretanto não é observado nenhum pico de cristalização, estes resultados corroboram com os relatados na literatura. Já o termograma do composto **8d** confirma os dados obtidos por MOLP, onde pode-se observar os picos referentes as transições (figura 37b).

Figura 37 - Termogramas obtido por DSC dos compostos **8a** e **8d**. **(a) 8a:** primeiro (em preto) e segundo (azul) ciclos de aquecimento e resfriamento; **(b) 8d:** segundo ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho).



(a)



(b)

3.4. Estudos do Comportamento Ótico

Os estudos da fotoisomerização foram realizados através de análises por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) em solução, e na fase líquido cristalina.

A investigação preliminar mostrou que todas as moléculas exibem espectros de absorção semelhantes, com bandas de transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, característicos de compostos azo, devido à equivalência das estruturas moleculares. Os compostos que tem em sua estrutura o grupo nitro exibiram transição $\pi-\pi^*$ em aproximadamente 380 nm, e $n-\pi^*$ em 440 nm, enquanto que os demais compostos mostraram transição $\pi-\pi^*$ em torno de 360 nm, e $n-\pi^*$ em 440 nm, todos os compostos apresentaram valores de absortividade molar ($\varepsilon_{máx}$) para a transição $\pi-\pi^*$ na ordem de 10^4 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Aliado ao fato de que nem todos as moléculas apresentaram perfil líquido cristalino, consideramos para este estudo os compostos **8a** e **8d**, uma vez que possuem a funcionalidade de transporte iônico, caracterizando-os como materiais moleculares funcionais fotorresponsivos.

3.4.1 Estudo em Solução – UV-Vísivel

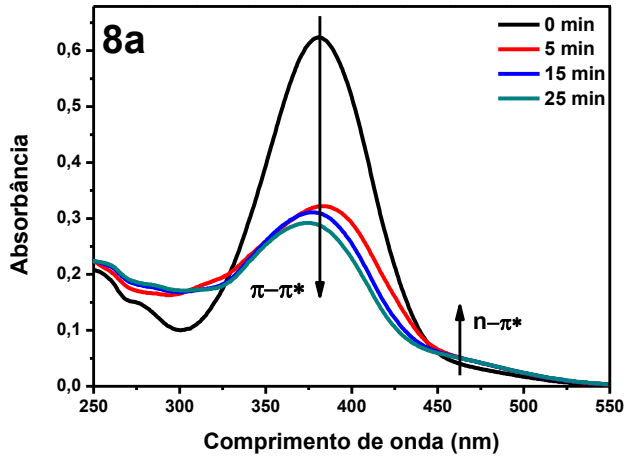
Os espectros de absorção no UV-Vis dos compostos **8a** e **8d** foram obtidos em solução de CH_2Cl_2, com concentração de $3{,}0x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Para o estudo de fotoisomerização, mantiveram-se as soluções preparadas no escuro por 48 horas, com o objetivo de obter a maior quantidade de moléculas na forma *E* (*trans*), termodinamicamente mais estável.

O ensaio consistiu em irradiar estas soluções em intervalos de tempo com luz Ultravioleta (UV) com λ = 365 nm. A luz foi irradiada diretamente sobre a solução contida dentro de uma cubeta de quartzo (tampada para evitar evaporação do solvente), e a cada intervalo de tempo os espectros de UV-Vis foram registrados. Após um dado intervalo de tempo, as soluções foram mantidas no escuro, de modo a induzir a isomerização de volta, e novas medidas foram realizadas. Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

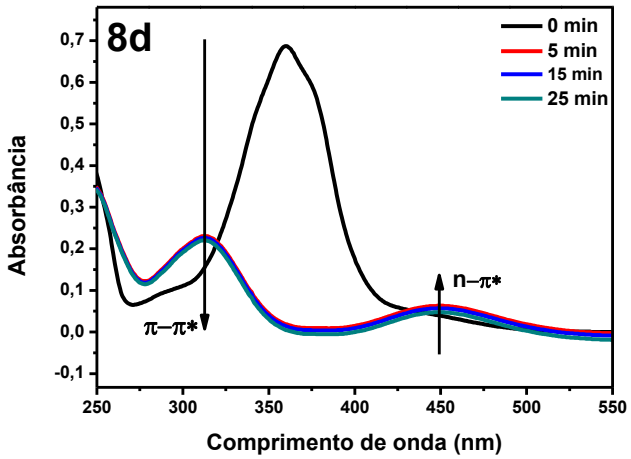
Os espectros dos compostos *E* - azobenzenos são caracterizados por bandas de absorção forte referentes às transições $\pi-\pi^*$ e bandas fracas atribuídas as

transições proibidas n-π*. As figuras 38a e 38b mostram os espectros de absorção dos compostos **8a** e **8d**, respectivamente, antes (0 minuto – após 48 horas da solução mantida no escuro) e depois da irradiação (5, 15 e 25 minutos).

Figura 38 - Espectros de absorção com diferentes tempos de irradiação com a luz UV. **(a) 8a**; **(b) 8d**. 0 min corresponde à ausência de irradiação UV.



(a)



(b)

Os compostos **8a** e **8d** apresentaram valores de absorbância máxima ($\lambda_{máx}$) em 381 nm ($\varepsilon_{máx}$ = 2,1 x 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}) e 360 nm ($\varepsilon_{máx}$ = 2,3 x 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}) referentes as fortes transições π–π*, respectivamente. Estas são correspondentes ao mesógeno *E* - azobenzeno, e absorções fracas atribuídas às transições n- π* em

aproximadamente 450 nm para ambos. Nota-se no espectro superior que o composto **8a** – com o grupo nitro elétron retirador, exibe um deslocamento batocrômico em relação ao composto **8d** – que incorpora o grupo deciloxila elétron doador. Yang *et al*[70] sugerem que as transições eletrônicas envolvem uma migração de densidade eletrônica a partir de grupos elétron doadores (-OR-) em direção ao grupo aceptor de elétron (-NO_2), e esta migração gera este deslocamento para o vermelho. Esta primeira curva corresponde ao espectro antes da irradiação, portanto todos os cromóforos azo estão na configuração *E.*

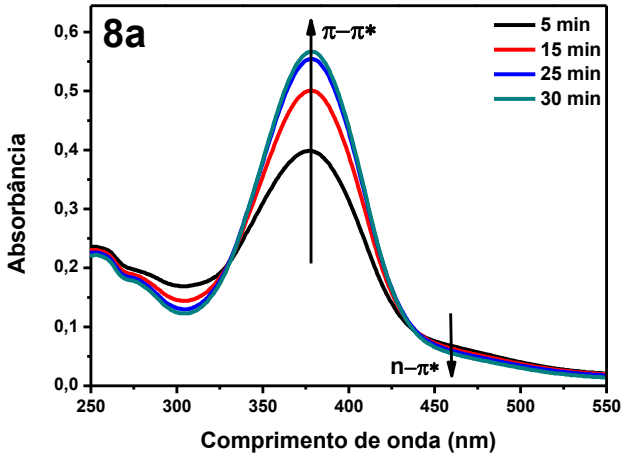
A irradiação pela luz UV a partir de um intervalo da banda de transição π–π* (neste trabalho foram considerados os $\lambda_{máx}$ de cada composto) provoca a isomerização *E-Z* (figura 38), que estabelece um estado de equilíbrio entre a forma *E* termodinamicamente mais estável do mesógeno azobenzeno e a sua forma *Z* metaestável[73]. Como resultado, a intensidade da banda de transição π–π* diminui gradualmente, mediante o tempo de exposição à luz UV, e simultaneamente a intensidade da banda n- π* atribuída ao mesógeno *Z*-azobenzeno aumenta, e o sistema torna-se rico em moléculas na configuração *Z*.

Pode-se notar nos dois espectros apresentados que após a irradiação o $\lambda_{máx}$ diminuiu, enquanto que a absorção em aproximadamente 310 nm aumentou. A absorção nesta região corresponde à transição π–π* do isômero *Z.* Os resultados sugerem que, como mostrado na figura 38a, o composto **8a** (**X = NO_2**) forma uma fase estacionária, onde há um equilíbrio entre os isômeros *Z* (em maior quantidade) e *E*, indicando que a conversão do *E* – *Z* não foi completa para esta molécula. No entanto, o espectro do composto **8d** (**X = $OC_{10}H_{21}$**) indica que o isômero *E* foi completamente convertido para a forma *Z,* sob irradiação a 365 nm, e isto é atribuído ao deslocamento hipsocrômico característico de compostos *Z* (figura 38b).

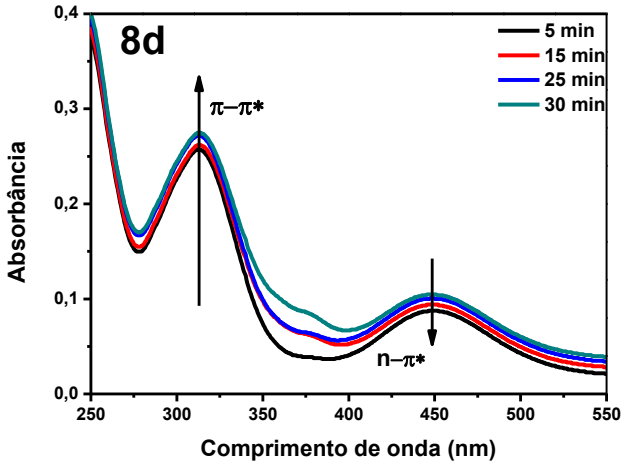
Outros estudos revelaram este mesmo fenômeno para compostos azo com o grupo nitro[74, 75] e com grupos alcóxi[54]. Segundo LEE *et al*[42] estes resultados apontam que a fotoisomerização *E* – *Z* de um composto nitro-substituído ocorre via mecanismo diferente de outros compostos sem este substituinte. Além disto, a isomerização de volta mostrou-se diferente para os dois compostos. Como pode ser visto na figura 39, o retorno para a configuração *E* do composto **8a** foi muito maior do que para **8d**, isto pode ser notado pela forte transição π–π* em 313 nm (aproximadamente) ainda presente no composto **8d**, sugerindo que estas duas

classes de azobenzenos (nitro e alcóxi) seguem um mecanismo de isomerização *Z* – *E* diferentes.

Figura 39 - Espectros de UV-Vis dos compostos **(a) 8a** e **(b) 8d** obtidos com a solução mantida no escuro.



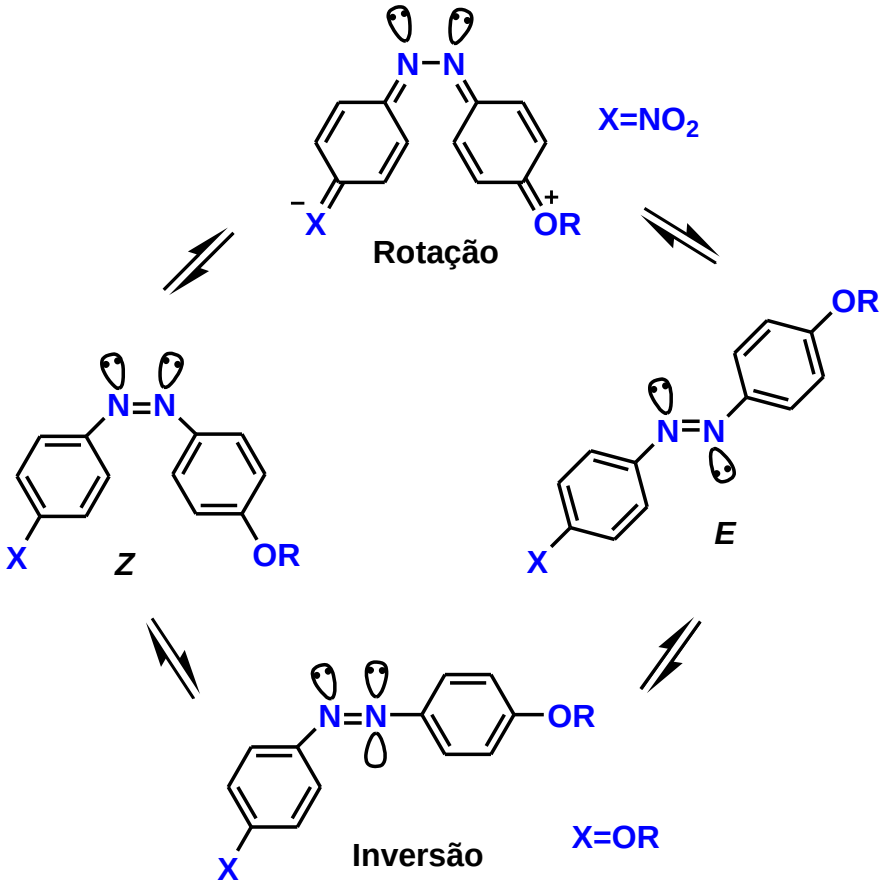
(a)



(b)

Bellobono *et al*[76] propuseram um mecanismo com duas vias – Rotação e Inversão – para a isomerização de alguns 4-dietilaminoazobenzenos, estes mecanismos também são propostos por Lee[42] e Hong[77], e podem ser aplicados aos sistemas aqui estudados (ver esquema 11).

Esquema 11 - Mecanismo proposto para a isomerização Z-E, de acordo com Lee.



Fonte: Adaptado de LEE *et al*, 2001.[42]

O mecanismo rotacional envolve a ruptura da ligação π de N=N, para permitir a livre rotação em torno da ligação N-N. Esta ruptura leva a uma estrutura de ressonância coplanar, com um estado de transição altamente dipolar, cuja formação deve ser facilitada pelo o efeito elétron atrator do grupo nitro. No mecanismo de inversão, há a formação de um estado de transição linear, com um átomo de nitrogênio com hibridização *sp.* Lee *et al*[42] sugerem que azobenzenos substituídos com grupo nitro apresentem um mecanismo de isomerização rotacional, e que compostos com substituintes alcóxi sofram mecanismo via inversão. Eles explicam que o mecanismo via rotação é mais rápido, devido a livre rotação em torno da ligação N-N, o que justificaria o retorno rápido para a configuração *E* exibida no espectro do composto **8a** (figura 39a). E que o mecanismo por inversão torna-se lento por causa do estado de transição que envolve uma estrutura invertida em *Z* e *E*, ou seja, a molécula pode preferir ficar tanto no estado *Z* ou quanto no estado *E*, isto explicaria o retorno lento apresentado pelo composto **8d** (figura 39b).

Estudos mais detalhados envolvendo outros substituintes polares e apolares, diferentes solventes, e com temperatura variada seriam necessários para uma completa análise dos mecanismos de isomerização. Entretanto, o presente trabalho não tem este interesse, mantendo-se apenas na investigação qualitativa, que é saber se as moléculas apresentam as propriedades as quais foram projetadas.

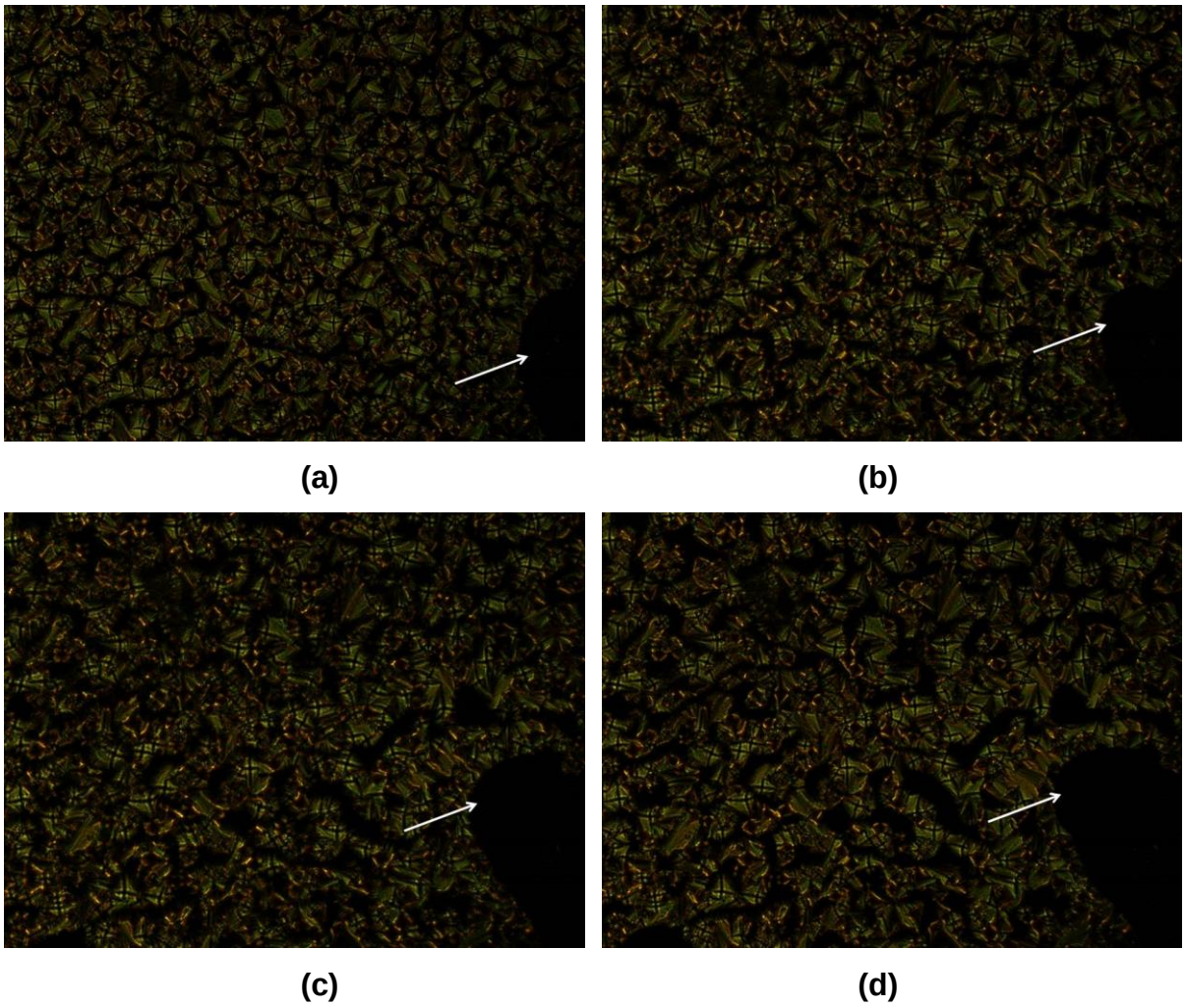
3.4.2 Estudo da Fotoisomerização na Mesofase – MOLP

Os estudos na mesofase foram realizados no microscópico ótico de luz polarizada, acoplado com o sistema de aquecimento. A amostra foi prensada entre uma lâmina e uma lamínula, em seguida aquecida ao estado isotrópico, e depois resfriada lentamente até determinada temperatura. Em seguida, a amostra foi irradiada com luz UV (λ= 365 nm), a cada intervalo de tempo, micrografias foram obtidas.

O composto **8a** foi eleito para esta análise, devido sua interessante característica de manter a mesofase à temperatura ambiente, como previamente relatado[64]. Devido a isomerização térmica de volta (*Z-E*) apresentado pelos compostos azo, a temperatura pode interferir na análise, o que torna esta característica do composto **8a** fundamental para este estudo.

Na figura 40 são apresentadas fotomicrografias do ensaio na mesofase obtidas durante a irradiação com a luz UV.

Figura 40 - Fotomicrografias do composto **8a** durante a fotoisomerização na mesofase a 132°C. **(a**) 0 min; **(b)** 5min; **(c)** 15 min; **(d)** 30 min.



Antes da irradiação com luz UV (figura 40a) pode-se notar uma homogeneidade da mesofase SmA, e no canto inferior direito uma área escura. Após a irradiação nota-se que a área escura aumenta de tamanho, e à medida que novas fotomicrografias são tomadas tanto esta área quanto outras regiões escurecem (figura 40b,c e d). Isto pode evidenciar que a fotoisomerização sofrida pelo composto é seguida pelo encolhimento da amostra sobre o substrato de vidro. Sabe-se que moléculas com o grupo azobenzeno apresentam mesofase LC quando estão na configuração *E*, e ao isomerizarem perdem essa propriedade. A configuração *E* estabiliza a mesofase com sua forma de bastão, enquanto que *Z* tem o efeito contrário devido a sua forma curvada, atuando como uma impureza e mudando a orientação das moléculas de cristais líquidos iônicos adjacentes, que em seguida desestabilizam a mesofase do cristal líquido pelo movimento cooperativo

dos CLIs (efeito dominó)[46]. Ou seja, as áreas escuras observadas nas micrografias são moléculas na configuração *Z* (ver figura 14). No instante em que a irradiação com luz UV é cessada as moléculas voltam imediatamente a apresentar mesofase. Contudo, devido à elevada temperatura da medida, não foi possível observar uma total isotropização da amostra (interruptor da mesofase).

Outros testes foram realizados na mesofase à temperatura ambiente, porém não foi observado nenhuma alteração sob irradiação. Foi descoberto que o composto **8a**, embora permaneça na fase LC à temperatura ambiente, como observada por DSC e MOLP, provavelmente trata-se de uma fase metaestável que simplesmente cristaliza frente à irradiação UV.

Capítulo 4: Conclusões e Perspectivas

4. Conclusões e Perspectivas

Seis séries de compostos baseados na estrutura de azobenzenos 1,4-dissubstituídos foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas de IV, RMN ^{1}H e ^{13}C, com um total de dezoito moléculas, entre as quais quatorze são inéditas.

As propriedades térmicas foram investigadas por MOLP e DSC. Das dezoito moléculas, sete apresentaram comportamento líquido cristalino, duas com fase nemática (**3a** - enantiotrópica e **3b** - monotrópica), e as demais com fase SmA (**4d**, **7d**, **8a** e **8d**, todos enantiotrópicos) e fase SmC (**4d** e **5d**, ambos monotrópico para esta fase). Os grupos laterais **X** e **R** influenciaram no comportamento mesomórfico dos compostos. Pode-se observar que grupos elétron retirados interagem mais fortemente com o grupo hidroxila e com o sítio iônico, favorecendo a estabilização das fases. Enquanto que com os grupos ésteres terminais e bromo terminal tiveram suas mesofases favorecidas pela presença do grupo deciloxila. Nestes casos, os momentos dipolares das carbonilas e do bromo foram fundamentais na geração das fases. O composto **8a,** um CL iônico, apresentou um estado de superresfriamento, previamente relatado na literatura, que foi usado em nossos estudos de geração de um interruptor da fase LC.

Os estudos das propriedades óticas foram realizados em solução por UV-Vis e na mesofase por MOLP. Todas as moléculas em solução estudadas apresentaram fotoisomerização *E-Z-E* quando irradiadas com luz UV (λ = 365 nm). O estudo na mesofase com o composto **8a** mostrou a perda parcial da fase líquido cristalina mediante a irradiação com luz UV.

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho novos estudos podem ser realizados, visando um aprimoramento das propriedades mesomórficas e óticas das moléculas. Para um aprimoramento dos resultados, há a necessidade de continuar os estudos com modificações estruturais na molécula para trazer a mesofase enantiotrópica para temperatura ambiente, além de estudos cinéticos, para uma análise detalhada do tempo de isomerização das moléculas.

Capítulo 5:
Seção Experimental

5. Seção Experimental

5.1 Procedimentos Gerais

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IR) foram registrados em um espectrofotômetro FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer), modelo IRPrestige-21 da Shimadzu em pastilhas de KBr. O equipamento pertence ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal (LASOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

Espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C foram registrados em espectrômetros VARIAN SYSTEM, operando a 500 MHz para hidrogênio e 125 MHz para carbono 13, e VARIAN MERCURY operando a 200 MHz para hidrogênio e 50 MHz para carbono 13, pertencentes à Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (*J*) em hertz (Hz). As multiplicidades da RMN ^{1}H foram indicadas segundo as convenções: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), dd (duplo dubleto), t (tripleto), m (multipleto). Os sinais dos carbonos foram observados através da técnica APT, onde os carbonos quaternários e metilênicos são colocados em fase “para cima” e os carbonos metínicos e metilas em fase “para baixo”.

A absorbância dos compostos foi medida em um espectrômetro de absorção UV-Visível Shimadzu, modelo UV-1800, utilizando cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico. As fotoisomerizações foram realizadas utilizando-se como fonte de radiação uma lâmpada Ultravioleta com 365 nm de comprimento de onda.

Ponto de fusão, transições térmicas e texturas mesomórficas foram observadas em um microscópio de luz plano polarizada Nikon Digital Sightds-Fi1 acoplado a um sistema de aquecimento Mettler Toledo FP 90. As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu com um módulo DSC-60, o aparelho pertence ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

As análises de difração de raios-X com temperatura variável (DRX) foram realizados em um difratômetro X’PERT-PRO (PANanlytical) com radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å). A potência aplicada foi de 1,2 kW e a varredura foi realizada no modo contínuo de 2 a 30° (ângulo 2θ). A amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro e

aquecida até a fase isotrópica, utilizando a placa de aquecimento TCU2000 (Antin Paar). A amostra foi então resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura, que foi colocado no difratômetro. As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases. Essa análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

5.1.1 Reagentes e Solventes Utilizados

O éter dietílico comercial foi refluxado e destilado, na presença de sódio metálico usando benzofenona como indicador, e utilizado imediatamente após tratamento. A *p*-cloroanilina, foi previamente recristalizada em éter de petróleo. Na tabela 7, encontram-se listados os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 7 – Reagentes e Solventes Utilizados.

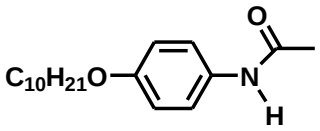
Substâncias	Procedência (Grau de pureza)
p-acetoaminofenol	Sigma-Aldrich® (96%)
p-nitroanilina	Sigma-Aldrich® (99%)
p-cloroanilina	Sigma-Aldrich® (98%)
p-anisidina	Sigma-Aldrich® (99%)
Fenol	Solução 50%
11-bromo-undecan-1-ol	Sigma-Aldrich® (97%)
1,6-dibromoexano	Sigma-Aldrich® (96%)
1-metil-imidazol	Sigma-Aldrich® (99%)
Cloreto de acetoíla	Merck® (98%)
Cloreto de benzoíla	Merck® (98%)
Cloreto de tionila ($SOCl_2$)	
Brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB)	Sigma-Aldrich® (98%)
Nitrito de Sódio ($NaNO_2$)	Reagen® (97%)
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Synth® (99%)
Cloreto de Cálcio Anidro ($CaCl_2$)	Vetec® (99%)

Carbonato de Potássio (K_2CO_3)	Vetec® (99%)
Iodeto de Potássio (KI)	Neon® (99,57%)
Sulfato de Sódio Anidro (Na_2SO_4)	Cinética® (99%)
Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)	Reagen® (99%)
Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$)	Vetec® (97%)
Trietilamina (TEA)	Neon® (99,5%)
Butanona	Vetec® (99%)
Acetona	Neon® (99,60%)
Etanol	Neon® (99,5%)
Éter de Petróleo	Proquímios
Éter Etílico	Neon® (99,5%)
Metanol	Neon® (99,57%)
Diclorometano (CH_2Cl_2)	Neon® (99,98%)
Hexano	Neon® (95%)
Clorofórmio ($CHCl_3$)	Synth® (100%)
Álcool Isopropílico	Dinâmica® (99,8%)
Acetato de Etila	Synth® (99,5%)
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Vetec® (95-99%)
Ácido Clorídrico (HCl)	Dinâmica® (38%)

5.2 Sínteses

5.2.1. Compostos Intermediários

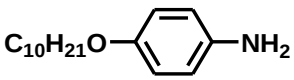
***N*-(4-(deciloxila)fenil)acetamido**



(12)

Para um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram adicionados 5,00 g de *p*-acetamidofenol (33 mmol) e butanona (60 mL). A mistura foi aquecida até a completa dissolução do composto. Logo após, foram adicionados 13,8 g de K_2CO_3 (100 mmol), e 8,78 g de 1-bromodecano (39,7 mmol) que foi gotejado lentamente. Uma quantidade catalítica de TBAB foi acrescentada, e a mistura reacional foi mantida sob refluxo por 4 horas, sob agitação constante. Depois de esfriar à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e o resíduo lavado com diclorometano (70 mL), obtendo-se produto. Sólido branco. (R_f = 0,66; 2:1 AcOEt/Hexano). Rendimento: 8,3 g (87 %). P.f.: 72-73°C (lit. [27] 74-76°C).

4-(deciloxila)benzenoamina (4-deciloxianilina)

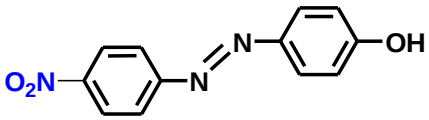


(1d)

Para um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 3,8 g (13 mmol) do composto **(1)**, 10,97 g de KOH (195 mmol), 5 mL de água e 25 mL de etanol. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de refluxo por 20 horas, sob agitação constante. Ao término da reação, a solução resultante foi levada a evaporador rotatório. Ao extrato concentrado foi adicionada água gelada para a

precipitação do produto. O precipitado foi filtrado, e o produto obtido. Sólido amarelo. Rendimento: 3,7 g (96 %). P.f.: 56-59°C (lit. [27] 63°C).

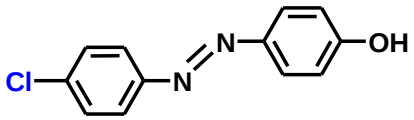
(*E*)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol



(2a)

Síntese baseada em métodos da literatura[65]. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 1,38 g (10 mmol) de *p*-nitroanilina, 2 mL (36 mmol) de H_2SO_4 e 10 mL de água. A mistura foi aquecida brandamente até a completa dissolução da anilina. A solução resultante foi resfriada abaixo de 5°C com agitação constante. Uma solução gelada de $NaNO_2$ (0,69 g, 10 mmol) em 2 mL de água foi adicionada lentamente, de maneira que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse 5 °C, durante 10 min. A suspensão resultante foi adicionada lentamente sobre uma solução de 0,94 g (10 mmol) de fenol em 5 mL de NaOH(aq.) 1 M, mantida a 5 °C em um béquer de 100 mL. A suspensão avermelhada resultante foi agitada constantemente por 5 min, sob banho de gelo, sendo os cristais coletados por filtração sob vácuo. O produto final foi recristalizado em etanol / água (3:1). Sólido vermelho. Rendimento: 0,932 g (38,34 %). P.f.: 201-204°C (lit. [65] 202-204°C). IV (KBr pastilha) ν_{max}/cm^{-1}: 3416; 1605; 1586; 1505; 1337; 1140; 841.

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

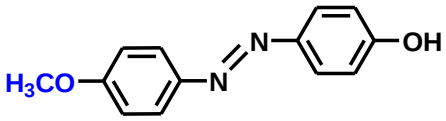


(2b)

Síntese baseada em métodos da literatura[52]. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 0,635 g (5 mmol) de *p*-cloroanilina, 1,25 mL (40,8 mmol) de HCl e 5 mL de água, a mistura foi aquecida brandamente até a completa dissolução da anilina. A

solução resultante foi resfriada abaixo de 5°C com agitação constante. Uma solução gelada de $NaNO_2$ (0,345 g – 5 mmol) em 2 mL de água foi adicionada lentamente, de maneira que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse 5 °C, durante 10 min. A suspensão resultante foi adicionada lentamente sobre uma solução de 0,47 g (5 mmol) de fenol em 5 mL de NaOH (aq.) 2 M, mantida a 5 °C em um béquer de 100 mL. A suspensão alaranjada resultante foi agitada constantemente por 5 min, sob banho de gelo, sendo os cristais coletados por filtração sob vácuo. Sólido vermelho. Rendimento: 0,7611 g (65,12 %). P.f.: 154-158°C (lit.[3] 154-156°C). IV (KBr pastilha) v_{max}/cm^{-1}: 3202; 1589; 1477; 1227; 839; 546.

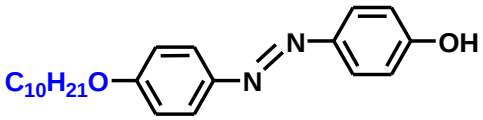
(*E*)-4-((4-metóxifenil)diazenil)fenol



(2c)

Este composto foi sintetizado de acordo com metodologia descrita na literatura.[62] Em um béquer de 100 mL foram adicionados 0,500 g (4,06 mmol) da *p*-anisidina, 1,95 mL (24,36 mmol) de HCl e 4 mL de água, a mistura foi aquecida brandamente até a completa dissolução da anilina. A solução resultante foi resfriada abaixo de 5°C com agitação constante. Uma solução gelada de $NaNO_2$ (0,448g – 6,5 mmol) em 3 mL de água sob agitação. À solução de sal de diazônio formada, foi adicionada a uma solução gelada de fenol (0,490 g – 4,87 mmol) em 4 mL de NaOH(aq.) 7 M, mantendo-se a temperatura entre 0-5°C. A mistura resultante foi deixada sob agitação por 45 minutos e acidificada com HCl concentrado. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água gelada, e seco ao ar. Depois de seco o precipitado resultante foi lavado com éter de petróleo. Sólido marrom avermelhado. Rendimento: 0,800 g (86,4 %). P.f.: 138-142 °C (lit. 137-140 °C). IV (KBr, pastilha) v_{max}/cm^{-1}: 3426; 2957; 2839; 1599; 1497; 1238; 840.

(*E*)-4-((4-deciloxilafenil)diazenil)fenol

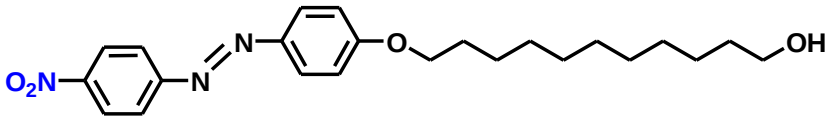


(2d)

Procedimento idêntico ao **2c**, utilizando o composto **1d** (4-deciloxianilina). Recristalizado em Etanol / H_2O (5:1). Sólido marron. Rendimento: 1,75 (36,2%). P.f.: 99-103°C (lit.[66] 100-108°C). IV (KBr pastilha) ν_{max}/cm^{-1}: 3415; 2916; 2849; 1600; 1472; 1246; 843.

5.2.2. Compostos Finais

11-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol

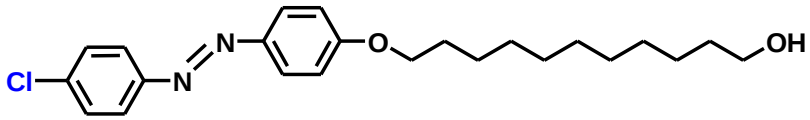


(3a)

Para um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 0,914 g (3,76 mmol) de (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol **(3a)**, butanona (30 mL), 2,26 g (16,35 mmol) de carbonato de potássio, 1,142 g (4,55 mmol) de 11-bromo-1-undecanol, e uma quantidade catalítica de KI. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de refluxo por 48 horas. Após esfriar a temperatura ambiente, a solução resultante foi transferida para um funil de separação. Adicionou-se água (80 mL) e diclorometano (60 mL), a fase orgânica foi separada. Logo após, foi extraída com CH_2Cl_2 (60 mL), solução NaOH (10%, 2x 50 mL), água (2x 50 mL), solução saturada de NaCl (2x 20 mL). A solução foi seca com sulfato de sódio anidro, e em seguida o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto foi recristalizado em Etanol, obtendo um sólido alaranjado, com rendimento de 1,211g (78,1%). IV (KBr pastilha) νmax / cm^{-1}: 3425; 2920; 2846; 1602; 1544; 1350; 1246; 1139; 862. RMN

^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8,35 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 7,97 (dd, *J* = 12,0; 4,8 Hz, 4H); 7,02 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 4,06 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 3,64 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 1,88 – 1,78 (m, 2H); 1,62 – 1,24 (m, 16H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 163,1; 156,2; 148,4; 146,9; 125,8; 124,8; 123,2; 115,2; 68,7; 63,2; 32,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 26,1; 25,9.

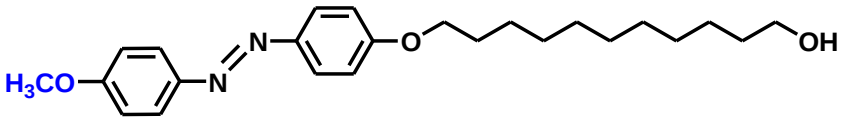
11-(4-((4-clorofenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol



(3b)

Procedimento similar ao do composto **3a**, utilizando o (E)-4-((4-clorofenil)diazenil)fenol. Sólido laranja. Rendimento: 0,8267 g (95,6%). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 3323; 2916; 2847; 1603; 1249. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,88 (dd, *J* = 15,8; 8,9 Hz, 4H); 7,46 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 3,64 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,80 (m, 2H); 1,64 – 1,16 (m, 16H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 162,1; 151,2; 146,7; 136,2; 129,4; 125,0; 123,9; 114,9; 68,5; 63,2; 32,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 26,2; 25,9.

11-(4-((4-metoxilafenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol

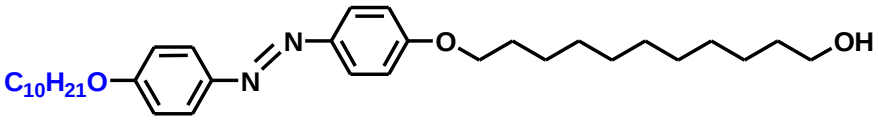


(3c)

Síntese baseada em método da literatura[62]. Para um balão de 50 mL, equipado com condensador, foram transferidos 0,500 g (2,19 mmol) de (E)-4-((4-metóxifenil)diazenil)fenol e 26 mL de etanol. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, uma solução de KOH (0,147 g; 2,63 mmol) em 3 mL de água, e uma quantidade catalítica de KI. 0,660 g (2,63 mmol) de 11-bromo-undecan-1-ol foram dissolvidos em 2 mL de etanol, e adicionados gota a gota ao meio reacional. A

mistura foi aquecida à temperatura de refluxo, sob agitação constante, por 48 horas. A solução final, ainda quente, foi vertida em éter etílico, obtendo-se um precipitado amarelo. O precipitado foi recolhido por filtração, e purificado por maceração em etanol (20 mL) por 10 minutos com aquecimento brando. Os cristais foram coletados por filtrados a vácuo. Sólido amarelo cristalino. Rendimento: 0,5086 g (58,3 %). P.f.: 117-120°C (lit. 121°C)[62]. IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 3327; 2916; 2846; 1600; 1246. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,95 – 7,79 (m, 4H); 7,00 (dd, *J* = 9,1; 2,8 Hz, 4H); 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 3,89 (s, 3H); 3,64 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,89 – 1,74 (m, 2H); 1,69 – 1,22 (m, 16H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 161,7; 161,4; 147,3; 124,5; 124,5; 114,9; 114,3; 105,2; 68,5; 63,2; 55,7; 32,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 26,2; 25,9.

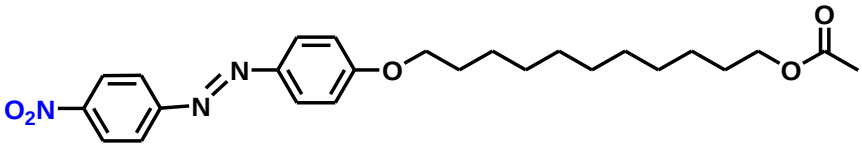
11-(4-((4-deciloxilafenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol



(3d)

Síntese baseada na literatura[74]. Para um balão de fundo redondo de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 1,2761 g (3,6 mmol) de (E)-4-((4-deciloxilafenil)diazenil)fenol **(3a)**, butanona (20 mL), 2,018g (14,6 mmol) de carbonato de potássio, 1,1052 g (4,4 mmol) de 11-bromo-1-undecanol, e uma quantidade catalítica de KI. A mistura foi deixada sob aquecimento e agitação por 48 horas. A solução final, ainda quente, foi filtrada e lavada com acetona (30 mL). O solvente foi removido por pressão reduzida, e ao extrato concentrado foi adicionado éter de petróleo gelado, o precipitado resultante foi lavado 3x com o mesmo solvente. Sólido amarelo-mostarda. Rendimento: 1,3 g (67,7 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 3319; 2916; 2846; 1602; 1246. RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,85 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H); 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H); 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H); 3,63 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,86 – 1,77 (m, 4H); 1,68 – 1,26 (m, 30H); 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 161,4; 146,8; 124,5; 114,8; 68,5; 63,2; 32,9; 32,0; 29,7; 29,6; 29,4; 26,2; 25,9; 22,8; 14,3.

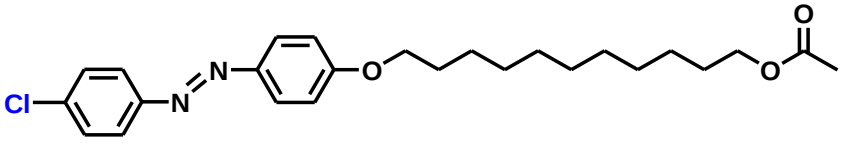
Acetato de 4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil]fenóxi undecanila



(4a)

Em um balão de 25 mL, equipado com condensador e tubo com $CaCl_2$, foram adicionados 0,100 g (0,024 mmol) de 11-(4-((4-nitrofenil(diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol (**3a**) e 5m L de CH_2Cl_2. A mistura foi aquecida até a completa dissolução do álcool. Logo após, foram acrescentados lentamente 0,0293 g (0,029 mmol) de trietilamina, e 0,0227 g (0,029 mmol) de cloreto de etanoíla. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação constante por 24 horas. Após o término da reação, acrescentou-se 20mL de CH_2Cl_2, e foram feitas extrações com água (2x 30mL) e solução saturada de NaCl (2x 30 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4, e o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto obtido foi recristalizado em álcool isopropílico (8 mL). Rendimento: 0,0852 g (77,4%). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2918; 2848; 1730; 1602; 1519;1342; 1249. RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8,35 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,96 (dd, *J* = 14,6; 5,8 Hz, 4H); 7,02 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 4,06 (dd, *J* = 11,4; 6,6 Hz, 4H); 2,04 (s, 3H); 1,89 – 1,76 (m, 2H); 1,66 – 1,23 (m, 16H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 171,4; 163,1; 156,2; 148,4; 146,9; 125,8; 124,8; 123,2; 115,1; 68,7; 64,9; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 28,8; 26,1; 26,0; 21,2.

Acetato de 4-[(*E*)-(4-clorofenil)diazenil]fenóxi undecanila

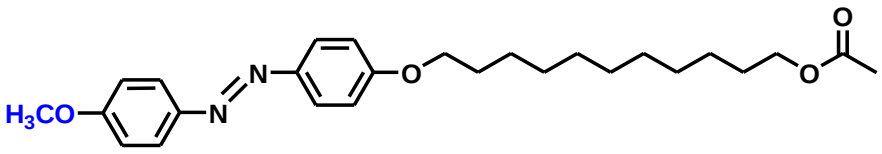


(4b)

Seguindo o procedimento anterior, usando o 11-(4-((4-clorofenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3b)**. Sólido laranja. Rendimento: 0,2035 g (73,7 %). IV (KBr, pastilha)

ν / cm^{-1}: 2920; 2852; 1726; 1602. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,90 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 7,83 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,46 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 4,06 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H); 4,03 (s, 2H); 2,04 (s, 3H); 1,86 – 1,77 (m, 2H); 1,65 – 1,59 (m, 2H); 1,52 – 1,25 (m, 14H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 171,4; 162,2, 151,2; 146,8; 136,3; 129,4; 125,1; 123,9; 114,9; 68,6; 64,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 28,8; 26,2; 26,1; 21,2.

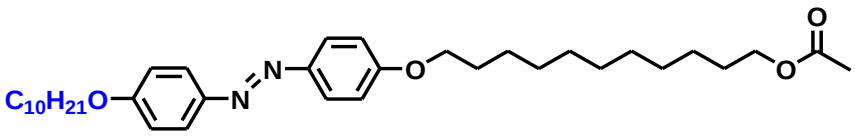
Acetato de 4-[(*E*)-(4-metóxifenil)diazenil]fenóxi undecanila



(4c)

Seguindo o procedimento anterior, usando o 11-(4-((4-metóxifenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3c)**. Sólido amarelo. Rendimento: 0,2870 g (86,5 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2922; 2848; 1720; 1598; 1246. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,88 (d, *J* = 7,0 Hz, 4H); 6,99 (d, *J* = 6,4 Hz, 4H); 4,04 (dd, *J* = 11,5; 6,5 Hz, 4H); 3,88 (s, 3H); 2,05 (s, 3H); 1,94 – 1,71 (m, 2H); 1,70 – 1,15 (m, 16H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 161,7; 161,4; 147,1; 146,9; 124,5; 114,8; 114,3; 68,4; 64,8; 55,7; 29,6; 29,5; 29,3; 28,7; 26,1.

Acetato de 4-[(*E*)-(4-decilóxifenil)diazenil]fenóxi undecanila

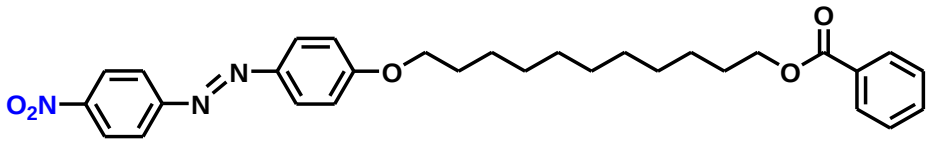


(4d)

Seguindo o procedimento anterior, usando o 11-(4-((4-decilóxifenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3d)**. Sólido Amarelo. Rendimento: 0,3311 g (76,6 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2924; 2850; 1731; 1600; 1248. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,89 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H); 7,00 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H); 4,05 (dd, *J* = 6,6; 4,7 Hz, 6H); 2,06 (s,

3H); 1.94 – 1.15 (m, 34H), 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 161,2; 146,6; 124,3; 114,6; 104,9; 68,27; 64,6; 31,85; 29,47; 29,4; 29,3; 29,3; 29,28; 29,19; 29,15; 28,5; 25,97; 25,86; 22,6; 14,1.

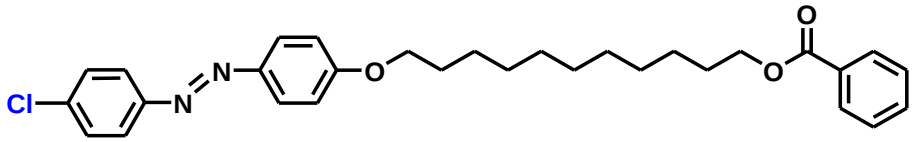
Benzoato de 4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil]fenóxi undecanila



(5a)

Em um balão de 25 mL, equipado com condensador e tubo com $CaCl_2$, foram adicionados 0,300 g (0,725 mmol) de 11-(4-((4-nitrofenil(diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol (**3a**) e 5 mL de CH_2Cl_2. A mistura foi aquecida até a completa dissolução do álcool. Logo após, foram acrescentados lentamente 0,0880 g (0,87 mmol) de trietilamina, e 0,1223 g (0,87 mmol) de cloreto de benzoíla. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação constante por 24 horas. Após o término da reação, acrescentou-se 20 mL de CH_2Cl_2, e foram feitas extrações com água (2x 30 mL) e solução saturada de NaCl (2x 30 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4, e o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto obtido foi recristalizado em álcool isopropílico (10 mL). Sólido: vermelho. Rendimento: 0,2760 g (73,6 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2920; 2850; 1707; 1598; 1517; 1342; 1247. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 8,36 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H); 8,05 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H); 7,97 (dd, *J* = 9,1; 3,3 Hz, 4H); 7,54 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H); 7,45 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 7,02 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H); 4,32 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 4,06 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,92 – 1,68 (m, 4H); 1,58 – 1,25 (m, 14H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 163,1; 156,2; 148,3; 147,0; 146,9; 132,9; 130,6; 129,7; 128,5; 125,8; 124,9; 123,2; 115,0; 68,7; 65,3; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 28,9; 26,2; 26,1.

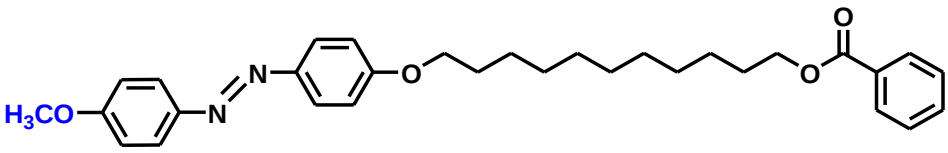
Benzoato de 4-[(*E*)-(4-clorofenil)diazenil]fenóxi undecanila



(5b)

Seguindo o procedimento anterior, usando o 11-(4-((4-clorofenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3b)**. Sólido laranja. Rendimento: 0,2366 g (75,2 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2918; 2848; 1716; 1604; 1273. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 8,05 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H); 7,91 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,83 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,54 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H); 7,46 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H); 7,00 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 4,32 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,91 – 1,67 (m, 4H); 1,60 – 1,17 (m, 14H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 166,8; 162,1; 151,2; 146,8; 136,2; 132,9; 130,6; 129,7; 129,4; 128,4; 125,0; 123,9; 114,9; 68,5; 65,3; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 28,9; 26,2; 26,1.

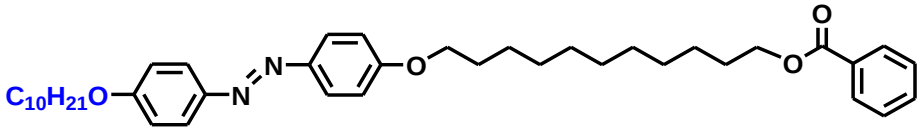
Benzoato de 4-[(*E*)-(4-metóxifenil)diazenil]fenóxi undecanila



(5c)

Procedimento idêntico ao do composto **5a**, usando o 11-(4-((4-metóxifenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3c)**. Sólido. Rendimento: 0,0910 g (72,1 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2916; 2848; 1716; 1600; 1242. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8,05 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,88 (dd, *J* = 8,9; 5,5 Hz, 4H); 7,55 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,44 (d, *J* = 15,4 Hz, 2H); 6,99 (dd, *J* = 8,9; 6,9 Hz, 4H); 4,32 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H); 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,88 (s, 3H); 1,86 – 1,76 (m, 4H); 1,53 – 1,25 (m, 14H). RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 166,8; 161,8; 161,5; 147,1; 146,9; 132,9; 130,7; 129,7; 128,4; 124,6; 124,5; 114,9; 114,3; 68,5; 65,3; 55,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,4; 28,9; 26,2; 26,2.

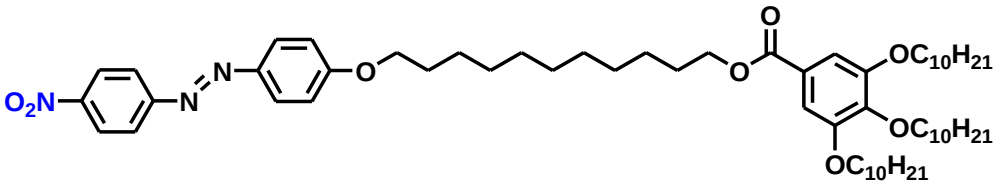
Benzoato de 4-[(*E*)-(4-deciloxilafenil)diazenil]fenóxi undecanila



(5d)

Procedimento idêntico ao do composto **5a**, usando o 11-(4-((4-deciloxilafenil)diazenil)fenóxi)-undecan-1-ol **(3d)**. Sólido amarelo. Rendimento: 0,2610 g (72,3 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2916; 2848; 1714; 1600; 1240. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 8,03 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H); 7,84 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H); 7,59 – 7,35 (m, 3H); 6,96 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H); 4,30 (s, 2H); 4,00 (s, 4H); 1,90 – 1,65 (m, 6H); 1,57 – 1,12 (m, 28H); 0,86 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 166,9; 161,3; 146,9; 132,9; 130,6; 129,7; 128,5; 124,5; 114,8; 68,5; 65,3; 32,0; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 28,9; 26,2; 22,8; 14,3.

3,4,5-trideciloxibenzoato de 4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil]fenóxi undecanila

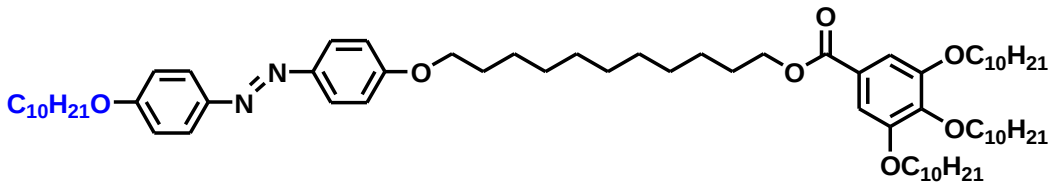


(6a)

A síntese deste composto foi baseado na literatura [78]. Etapa 1: Para um balão de 25 mL equipado com condensador e tubo secante ($CaCl_2$), foram transferidos 0,175 g (0,287 mmol) do ácido 3,4,5-deciloxibenzóico, 1 mL de $SOCl_2$ e uma quantidade catalítica de DMF. A reação foi mantida sob refluxo por 7 horas. Em seguida o excesso foi removido por pressão reduzida. Foram adicionados 3 mL de CH_2Cl_2 seco e levado ao evaporador rotatório. Esse processo foi repetido 3 vezes, e o produto seguiu para a próxima etapa sem maiores purificações. Etapa 2: Em um balão de 25 mL equipado com condensador e tubo secante, foram adicionados

0,112 g (0,267 mmol) do composto **3a** e 8 mL de CH_2Cl_2, após a completa dissolução do composto, foram adicionados 0,030 g (0,295 mmol) de TEA, e todo o cloreto recém preparado. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 26 horas. A solução resultante foi adicionada a um funil de separação, foram adicionados em 10 mL de CH_2Cl_2 e 10 ml de água, a fase orgânica foi separada e tratada com uma solução de 0,1 M de NaOH (1 x 10 mL) seguida de solução saturada de NaCl (1 x 10 mL). A fase orgânica foi seca sob Na_2SO_4, e o solvente foi removido por em evaporador rotatório. O composto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando como eluentes uma mistura de diclorometano / hexano (2:1). Rendimento: 0,170 g (65 %). Sólido laranja. P.f.: 76,2 °C. IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2916; 2850; 1699; 1604; 1583; 1340; 1253. RMN ^1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8,50 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 8,10 (dd, *J* = 15,0; 6,0 Hz, 4H); 7,39 (s, 2H); 7,16 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 4,43 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H); 4,20 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 4,15 (t, *J* = 6,4 Hz, 6H); 2,00 – 1,85 (m, 10H); 1,66 – 1,36 (m, 56H); 1,02 (t, *J* = 6,9 Hz, 9H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 166,7; 163,1; 156,3; 152,9; 148,4; 146,9; 142,6; 125,8; 125,2; 124,8; 123,2; 115,1; 108,3; 73,7; 69,4; 68,7; 65,3; 32,1; 32,0; 30,5; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 28,9; 26,3; 22,8; 14,2.

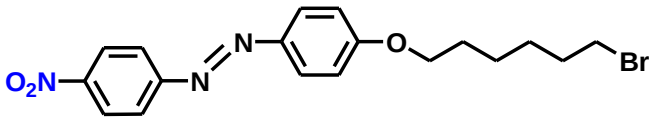
3,4,5-trideciloxibenzoato de 4-[(*E*)-(4-deciloxilafenil)diazenil]fenóxi undecanila



(6d)

Procedimento similar ao do composto **6a**, utilizando o composto **3d**. Rendimento: 40%. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 8,15 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H); 7,12 (s, 2H); 7,01 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H); 4,31 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H), 4,03 (dt, *J* = 11,0; 5,5 Hz, 10H); 1,89 – 1,71 (m, 12H); 1,45 – 1,20 (m, 70H); 0,88 (t, *J* = 6,3 Hz, 12H).

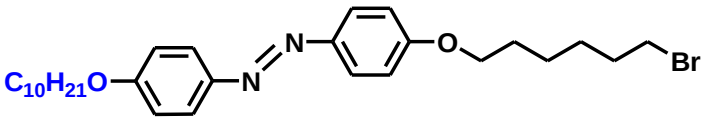
1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-nitrofenil)azobenzeno



(7a)

Em um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 0,9 g (3,7 mmol) de (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (**2a**), butanona (50 mL), 8,95 g (37 mmol) de 1,6-dibromoexano, 3,84 g (28 mmol) de K_2CO_3. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de refluxo por 24h, sob agitação constante. A solução resultante foi filtrada à quente, lavada com acetona (70 mL). O filtrado foi seco em evaporador rotatório, obtendo um líquido oleaginoso. Ao produto, foram adicionados 100 mL de hexano, para retirar o excesso de 1,6-dibromoexano; o precipitado formado foi mantido sob refrigeração por 1h, e em seguida filtrado em funil de büchner, lavou-se com hexano gelado (70 mL). O composto obtido foi dissolvido em diclorometano (30 mL), e transferido para um funil de separação, 30 mL de água foram adicionados e a fase orgânica foi separada. Logo após, foi extraída com solução HCl (10%, 1 x 40 mL), solução saturada de Na_2CO_3 (1 x 40 mL), e água (1 x 40 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e em seguida o solvente foi removido por pressão reduzida. O produto foi isolado em coluna cromatográfica com gradiente de eluente Hexano / Acetato de Etila (20:1 – 15:6). Sólido cristalino vermelho. Rendimento de 1,023 g (68,2%). P.f. 85-87°C. IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2920; 2841; 1602; 1516; 1340; 1249. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 8,35 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,96 (dd, *J* = 9,1; 2,4 Hz, 4H); 7,02 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 4,07 (t, *J* = 6,3 Hz, 2H); 3,44 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H); 1,99 – 1,78 (m, 4H); 1,60 – 1,44 (m, 4H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 162,9; 156,1; 148,3; 146,9; 125,7; 124,8; 123,2; 114,9; 68,3; 33,9; 32,7; 29,1; 28,0; 25,4.

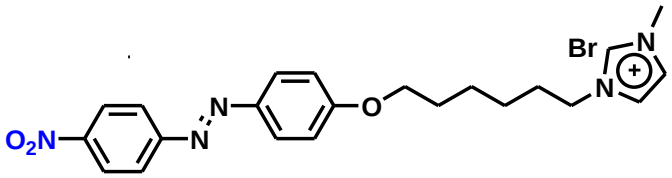
1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-deciloxilafenil)azobenzeno



(7d)

Procedimento similar ao do **8a**, utilizando o (E)-4-((4-deciloxilafenil)diazenil)fenol (**2d**). Não foi necessário realizar coluna cromatográfica. Sólido amarelo-dourado. Rendimento: 0,891 g (68%). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2916; 2948; 1602; 1498, 1246. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,87 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H); 6,98 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H); 4,02 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H); 3,43 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H); 1,94 – 1,73 (m, 6H); 1,55 – 1,21 (m, 18H); 0,88 (t, *J* = 5,7 Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 161,5; 146,8; 124,6; 114,8; 68,5; 68,2; 33,9; 32,8; 32,0; 29,7; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 28,1; 26,2; 25,4; 22,8; 14,3.

Brometo de 1-metil-3-(2-{4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil]fenóxi}hexil)-1H-imidazol-3-ium

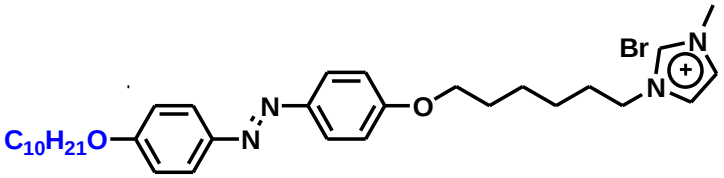


(8a)

Para um balão de 25 mL foram transferidos 0,500 g (1,23 mmol) de 1-(4-((6-bromohexano)oxo)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno **(7a)**, e 1,52 g (18,45 mmol) de 1-metil-imidazol. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento (140°C), e agitação constante por 4 horas. Após este tempo, a suspensão final quente foi vertida em éter dietílico (20 mL), e o precipitado foi filtrado. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de eluentes $CHCl_3$ / MeOH.(20:1/10:11) com aumento gradativo da polaridade. Rendimento: 0,4936 g (81,9 %). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2943; 2858; 1604; 1516; 1340; 1255. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10,43 (s, 1H); 8,31 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,92 (dd, *J* = 11,6; 8,9 Hz, 4H); 7,44 (s, 1H); 7,40 (s,

1H); 6,98 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 4,36 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 4,10 (s, 3H); 4,04 (t, *J* = 6,3 Hz, 2H); 1,98 (dt, *J* = 15,1; 7,6 Hz, 2H); 1,86 – 1,77 (m, 2H); 1,60 – 1,50 (m, 2H); 1,45 (dt, *J* = 15,0; 7,5 Hz, 2H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 162,8; 156,1; 148,3; 146,9; 125,7 124,8; 123,2; 115,0; 68,2; 50,2; 36,9; 30,3; 28,9; 26,1; 25,6.

Brometo de 1-metil-3-(2-{4-[(*E*)-(4-deciloxilafenil)diazenil]fenóxi}hexil)-1H-imidazol-3-ium



(8d)

Procedimento similar ao do composto **8a**, utilizando o composto **7d**. Rendimento: 0,2757 g (79,3%). IV (KBr, pastilha) ν / cm^{-1}: 2918; 2848; 1600; 1494; 1246. RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10,34 (s, 1H); 7,83 (dd, *J* = 9,0; 2,4 Hz, 4H); 7,36 (s, 1H); 7,32 (s, 1H); 6,96 (dd, *J* = 8,8; 5,1 Hz, 4H); 4,33 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 4,07 (s, 3H); 4,01 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 2,03 – 1,88 (m, 4H); 1,85 – 1,73 (m, 4H); 1,54 (dt, *J* = 15,2; 7,6 Hz, 2H); 1,45 (td, *J* = 14,1; 7,1 Hz, 4H); 1,38 – 1,20 (m, 12H); 0,87 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ 161,4; 161,1; 147,1; 147,0; 124,4; 123,4; 121,9, 114,8; 68,5; 68,0; 50,2; 36,9; 32,0; 30,3; 29,7; 29,5; 29,4; 29,3; 28,9; 26,1; 26,0; 25,57; 22,78; 14,2.

Referências

Referências

[1] KEMPAIAH, R.; NIE, Z. From nature to synthetic systems: shape transformation in soft materials. **J. Mater. Chem. B,** v. 2, p. 2357-2368, 2014.

[2] HAMLEY, I. W. Nanotechnology with Soft Materials. **Angew. Chem. Int. Ed.,** v. 42, p. 1692-1712, 2003.

[3] KATO, T.; SHOJI, Y.; YOSHIO, M.; YAMANE, S.; YASUDA, T. Functional Soft Materials: Nanostructured Liquid Crystals and Self-Assembled Fibrous Aggregates. **J. Synth. Org. Chem., Jpn.,** v. 68, n. 11, p. 1169-1174, 2010.

[4] BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. **Chem. Soc. Rev.,** v. 40, p. 306-319, 2011.

[5] REDDY, G. S. M.; JAYARAMUDU, J.; VARAPRASAD, K.; SADIKU, R.; JAILANI, S. A.; ADERIBIGBE, B. A. Nanostructured Liquid Crystals. In: THOMAS, S.;SHANKS, R.*, et al* (Ed.). **Nanostructured polymer blends**: Elsevier Inc., 2014, cap. 9, p.229-334.

[6] SILVA, D. H. **Síntese de cristais líquidos iônicos e/ou discóticos contendo os heterociclos 1,2,4- e 1,3,4-oxadiazol**. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[7] REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liq. Crys.,** v. 5, n. 1, p. 7-18, 1989.

[8] GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIEC, C.; NEAL, M. An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals. **J. Mater. Chem.,** v. 11, p. 2631-2636, 2001.

[9] DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H-W.; VILL, V. **Handbook of liquid crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v. 1.

[10] FIGUEIREDO NETO, A. M.; SALINAS, S. R. A. **The physics of lyotropic liquid crystals**. New York: Oxford University Press, 2005.

[11] DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H-W.; VILL, V. **Handbook of liquid crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v. 3.

[12] TSCHIERSKE, C. Amphotropic liquid crystals. **Curr. Opin. Colloid IN,** v. 7, p. 335-370, 2002.

[13] WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[14] DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H-W.; VILL, V. **Handbook of liquid crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v. 2 A.

[15] CRISTIANO, R. **Materiais moleculares funcionais contendo *N*-heterociclos: síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas**. 2008. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[16] TUZIMOTO, P.; SANTOS, D. M. P. O.; MOREIRA, T. S.; CRISTIANO, R.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core. **Liq. Crys.,** v. 41, n. 8, p. 1097-1108, 2014.

[17] ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HÄUSSLIMG, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACHI, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. **Nature,** v. 371, p. 141-143, 1994.

[18] FERREIRA, M. **Síntese de moléculas com estrutura curvada derivadas dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol capazes de apresentar**

mesomorfismo. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[19] LUTFOR, M. R.; YUSOFF, M. M.; HEGDE, G.; FAZLI, M. N.; MALEK, A. HALEK, A.; SAMAH, N. A.; SRINIVASA, H. T. Synthesis of Banana-Shaped Liquid Crystals for Photoswitching Properties. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.,** v. 587, n. 1, p. 41-53, 2013.

[20] CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. **Liq. Crys.,** v. 33, n. 4, p. 381-390, 2006.

[21] NAGAVENI, N. G.; PRASAD, V. Azo substituted V-shaped liquid crystalline compounds: synthesis and mesophase characterisation. **Phase Transit.,** v. 86, n. 12, p. 1227-1240, 2013.

[22] LU, H.; ZHANG, S.; DING, A.; YUAN, M.; ZHANG, G.; XU, W.; ZHANG, G.; WANG, X.; QIU, L.; YANG, J. A luminescent liquid crystal with multistimuli tunable emission colors based on different molecular packing structures. **New J. Chem.,** v. 38, p. 3429-3433, 2014.

[23] CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. **Liq. Crys.,** v. 32, n. 1, p. 15-25, 2005.

[24] KATO, T.; MIZOSHITA, N. Self-assembly and phase segregation in functional liquid crystals. **Curr. Opin. Solid ST M,** v. 6, p. 579-587, 2002.

[25] BINNEMANS, K. Ionic Liquid Crystals. **Chem. Rev.,** v. 105, p. 4148-4204, 2005.

[26] BANDARAB, H. M. D.; BURDETTE, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. **Chem. Soc. Rev.,** v. 41, p. 1809-1825, 2012.

[27] BUTSCHIES, M.; FREY, W.; LASCHAT, S. Designer Ionic Liquid Crystals Based on Congruently Shaped Guanidinium Sulfonates. **Chem. Eur. J.,** v. 18, p. 3014-3022, 2012.

[28] WESTPHAL, E.; SILVA, D. H.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. **RSC Adv.,** v. 3, p. 6442-6454, 2013.

[29] MARTINS, M. A. P.; FRIZZO, C. P.; MOREIRA, D. N.; ZANATTA, N.; BONACORSO, H. G. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chem. Rev.,** v. 108, p. 2015-1050, 2008.

[30] WANG, X.; STERNBERG, M.; KOHLER, F. T. U.; MELCHER, B. U.; WASSERSCHEID, P. MEYER, K. Long-alkyl-chain-derivatized imidazolium salts and ionic liquid crystals with tailor-made properties. **RSC Adv.,** v. 4, p. 12476-12481, 2014.

[31] MANSUETO, M.; KREß, K. C.; LASCHAT, S. Sulfur makes the difference: synthesis and mesomorphic properties of novel thioether-functionalized imidazolium ionic liquid crystals. **Tetrahedron,** v. 70, p. 6258-6264, 2014.

[32] LAVA, K.; BINNEMANS, K.; CARDINAELS, T. Piperidinium, Piperazinium and Morpholinium Ionic Liquid Crystals. **J. Phys. Chem. B,** v. 113, n. 28, p. 9506-9511, 2009.

[33] SPENCER, M.; SANTORO, A.; FREEMAN, G. R.; DÍEZ, A.; MURRAY, P. R.; TORROBA, J.; WHITWOOD, A. C.; YELLOWLEES, L. J.; WILLIAMS, J. A. G.; BRUCE, D . W. Phosphorescent, liquid-crystalline complexes of platinum(II): influence of the β-diketonate co-ligand on mesomorphism and emission properties. **Dalton Trans.,** v. 41, p. 14244-14256, 2012.

[34] WU, J.; UJIIE, S. Ionic Liquid Crystalline Materials Exhibiting Smectic C Phase. **Mol. Crys. Liq. Crys.,** v. 563:1, p. 67-74, 2012.

[35] AXENOV, K. V.; LASCHAT, S. Thermotropic Ionic Liquid Crystals. **Materials,** v. 4, p. 206-259, 2011.

[36] SOBERATS, B.; UCHIDA, E.; YOSHIO, M. KAGIMOTO, J.; OHNO, H.; KATO, T. Macroscopic Photocontrol of Ion-Transporting Pathways of a Nanostructured Imidazolium-Based Photoresponsive Liquid Crystal. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 136, p. 9552-9555, 2014.

[37] YAZAKI, S.; FUNAHASHI, M.; KAGIMOTO, J.; OHNO, H.; KATO, T Nanostructured Liquid Crystals Combining Ionic and Electronic Functions. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 132, p. 7702-7708, 2010.

[38] YOSHIO, M.; KAGATA, T.; HOSHINO, K.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 128, p. 5570-5577, 2006.

[39] CHI, W. S.; JEON, H.; KIM, S. J.; KIM, D. J.; KIM, J. H. Ionic Liquid Crystals: Synthesis, Structure and Applications to I_2-Free Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. **Macromol. Res.,** v. 21, n. 3, p. 315-320, 2013.

[40] YAGER, K. G.; BARRETT, C. J. AZOBENZENE POLYMERS FOR PHOTONIC APPLICATIONS. In: ZHAO, Y. e IKEDA, T. (Ed.). **Smart light responsive materials : azobenzene containing polymers and liquid crystals**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, cap. 1, p.1-27.

[41] MERINO, E.; RIBAGORDA, M. Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group. **Beilstein J. Org. Chem.,** v. 8, p. 1071-1090, 2012.

[42] HO, C.-H.; YANG, K.-N.; LEE, S.-N. Mechanistic Study of Trans-Cis Isomerization of the Substituted Azobenzene Moiety Bound on a Liquid-Crystalline Polymer. **J. Polym. Sci. Pol. Chem.,** v. 39, p. 2296-2307, 2001.

[43] CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G. On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S0, S1, and T1. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 126, p. 3234-3243, 2004.

[44] DUARTE, L.; FAUSTO, R.; REVA, I. Structural and Spectroscopic Characterization of E- and Z- Isomers of Azobenzene. **Phys. Chem. Chem. Phys.,** v. 16, n. 32, p. 16919-16930, 2014.

[45] BARRETT, C. J.; MAMIYA, J.; YAGERC, K. G.; IKEDA, T. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. **Soft Matter,** v. 3, p. 1249-1261, 2007.

[46] ZHANG, S.; LIU, S.; ZHANG, Y.; DENG, Y. Photoinduced Isothermal Phase Transition of Ionic Liquid Crystals. **Chem. Asian J.,** v. 7, n. 9, p. 2004-2007, 2012.

[47] BEHARRY, A. A.; WOOLLEY, G. A. Azobenzene photoswitches for biomolecules. **Chem. Soc. Rev.,** v. 40, p. 4422-4437, 2011.

[48] HEGDE, G.; ALLA, R. A.; MATHARUC, A.; KOMITOV, L. Azo containing thiophene based prop-2-enoates for photoalignment of a nematic liquid crystal. **J. Mater. Chem. C,** v. 1, p. 3600-3605, 2013.

[49] HOTTA, Y.; SUIKOS, S.; MOTOYANAGI, J.; ONISHI, H.; IHOZAKI, T.; ARAKAWAC, R.; TSUDA, A. A physical operation of hydrodynamic orientation of an azobenzene supramolecular assembly with light and sound. **Chem. Commun.,** v. 50, p. 5615-5618, 2014.

[50] FANG, L.; ZHANG, H.; LI, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Synthesis of Reactive Azobenzene Main-Chain Liquid Crystalline Polymers via Michael Addition

Polymerization and Photomechanical Effects of Their Supramolecular Hydrogen-Bonded Fibers. **Macromolecules,** v. 46, p. 7650-7660, 2013.

[51] ALAASAR, M.; PREHM, M.; TSCHIERSKE, C. New azobenzene containing bent-core liquid crystals based on disubstituted resorcinol. **Liq. Crys.,** v. 41, p. 126-136, 2013.

[52] AL-HAMDANI, U. J.; GASSIM, T. E.; RADHY, H. H. Synthesis and Characterization of Azo Compounds and Study of the Effect of Substituents on Their Liquid Crystalline Behavior. **Molecules,** v. 15, p. 5620-5628, 2010.

[53] WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. **Macromolecules,** v. 43, p. 1319-1328, 2010.

[54] TAMAI, N.; MIYASAKA, H. Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. **Chem. Rev.,** v. 100, p. 1875-1890, 2000.

[55] DÜRR, H. Organic photochromism. In: DÜRR, H. e BOUAS-LAURENT, H. (Ed.). **Photochromism, Mol. Syst.** Amsterdan: Elsevier, 2003, cap. 1, p.1-14.

[56] MATIVETSKY, J. M.; PACE, G.; ELBING, M.; RAMPI, M. A.; MAYOR, M.; SAMORI, P. Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal-Molecule-Metal Junctions. **J. Am Chem. Soc.,** v. 130, p. 9192-9193, 2008.

[57] SAMANTA, A.; BEHARRY, A. A.; SADOVSKI, O.; MCCORMICK, T. M.; BABALHAVAEJI, A.; TROPEPE, V.; WOOLLEY, G. A. Photoswitching Azo Compounds in Vivo with Red Light. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 135, p. 9777-9784, 2013.

[58] IRIE, M. Diarylethenes for Memories and Switches. **Chem. Rev.,** v. 100, p. 1685-1716, 2000.

[59] DIERKING, I. **Textures of liquid crystals**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

[60] FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and practice of analytical chemistry**. 2000.

[61] LIU, J.-H.; YANG, P.-C. Preparation and Optical Performance of Chiral Polymers Having Azobenzene Segments. **J. Appl. Pol. Sci.,** v. 91, p. 3693-3704, 2004.

[62] LIU, J.-H.; WU, F.-T. Synthesis of Photoisomeric Azobenzene Monomers and Model Compound Effect on Electric–Optical Properties in PDLC Films. **J. Appl. Pol. Sci.,** v. 97, p. 721-732, 2005.

[63] KAMRUZZAMAN, M.; KUWAHARA, Y.; OGATA, T. UJIIE, S. KURIHARA, S. Synthesis, Thermal, and Photo Alignment Behavior of Polyethylene Imines Having Nitro Substituent Azobenzene Side Chain Group. **J. Appl. Pol. Sci.,** v. 120, p. 950-959, 2011.

[64] ZHANG, Q.; KIAO, L.; SHAN, C.; HOU, P.; CHEN, B.; XU, X.; NIU, L. Synthesis and characterisation of novel imidazolium-based ionic liquid crystals with a p-nitroazobenzene moiety. **Liq. Crys.,** v. 35, p. 765-772, 2008.

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

[66] SANCHES, S. A. A. **Síntese e caracterização de mesógenos AZO aromáticos**. 2012. Monografia (Graduação). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

[67] STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Wiley, 2004.

[68] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIELME, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Wiley, 2005.

[69] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

[70] YANG, P.-C.; LU, Y.-L.; LI, C.-Y. Synthesis and characterization of photoactive azobenzene-based chromophores containing a bulky cholesteryl moiety. **J. Mol. Struct.,** v. 1015, p. 129-137, 2012.

[71] ANGELONI, A. S.; CARETTI, D.; CARLINI, C.; CHIELLINI, E.; GALLI, G.; ALTOMARE, A.; SOLARO, R.; LAUS, M. Photochromic liquid-crystalline polymers. Main chain and side chain polymers containing azobenzene mesogens. **Liq. Crys.,** v. 4, n. 5, p. 513-527, 1989.

[72] PODRUCZNA, M.; HOFMANSKA, A.; NIEZGODA, A.; POCIECHA, D.; GALEWSKI, Z. Influence of terminal groups on liquid-crystalline polymorphism of selected azobenzene derivatives. **Liq. Crys.,** v. 41, n. 1, p. 113-125, 2013.

[73] SOBOLEWSKA, A.; ZAWADA, J.; BARTKIEWICZ, S.; GALEWSKI, Z. Mechanism of Photochemical Phase Transition of Single-Component Phototropic Liquid Crystals Studied by Means of Holographic Grating Recording. **J. Phys. Chem. C,** v. 117, p. 10051-10058, 2013.

[74] SARAVANAN, C.; KANNAN, P. Dual-mode optical switching property of copolymers containing pendant nitro and cyano substituted azobenzenes and fulgimide units. **Pol. Degrad. Stabil.,** v. 94, n. 6, p. 1001-1012, 2009.

[75] CHEN, M.; YU, L.; DALTON, L. R. New Polymers with Large and Stable Second-Order Nonlinear Optical Effects. **Macromolecules,** v. 24, p. 5421-5428, 1991.

[76] MARCANDALLI, B.; LIDDO, L. P. DI FEDE, C.; BELLOBONO, I. R. Solvent and substituent effects on thermal cis–trans-isomerization of some 4-diethylaminoazobenzenes. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, n. 4, p. 589-593, 1984.

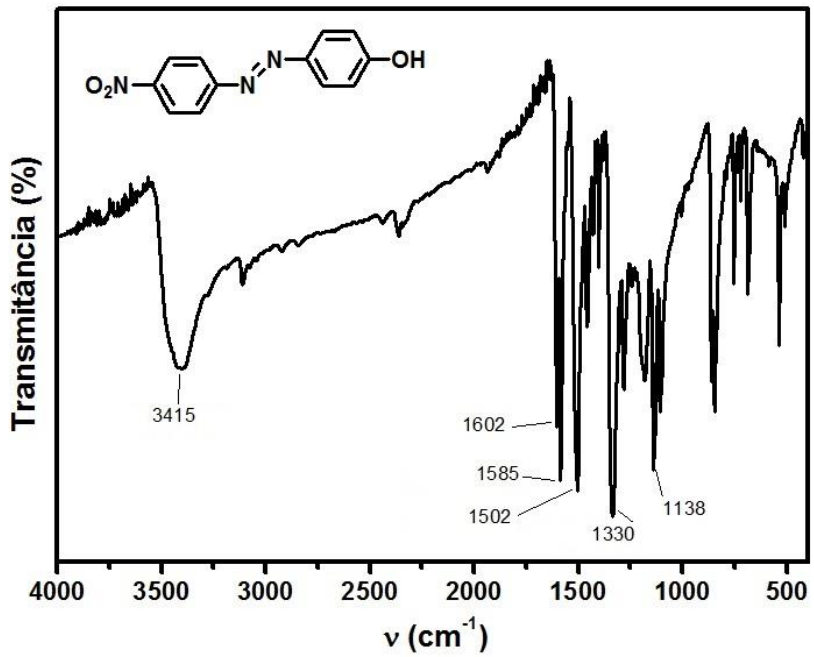
[77] KUMAR, S. K.; PENNAKALATHIL, J.; HONG, J.-D. Photoisomerization and realignment of nitroazobenzene lying planar in a multilayer assembly. **Colloids Surface A,** v. 396, p. 264-269, 2012.

[78] LIM, G. S.; JUNG, B. M.; LEE, S. J.; SONG, H. H.; KIM, C.; CHANE, J. Y. Synthesis of Polycatenar-Type Organogelators Based on Chalcone and Study of Their Supramolecular Architectures. **Chem. Mater. ,** v. 19, n. 3, p. 460-467, 2007.

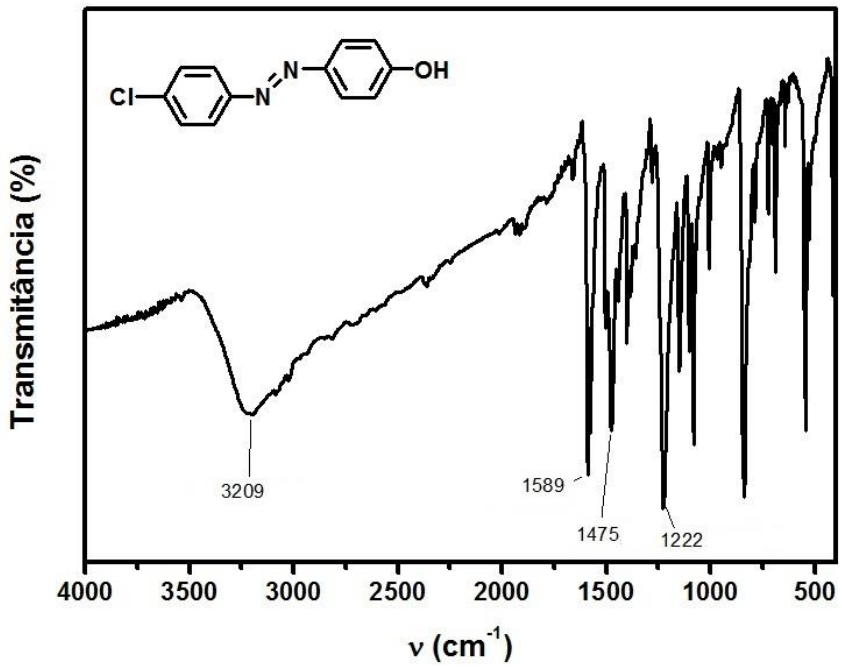
Apêndices

Apêndices

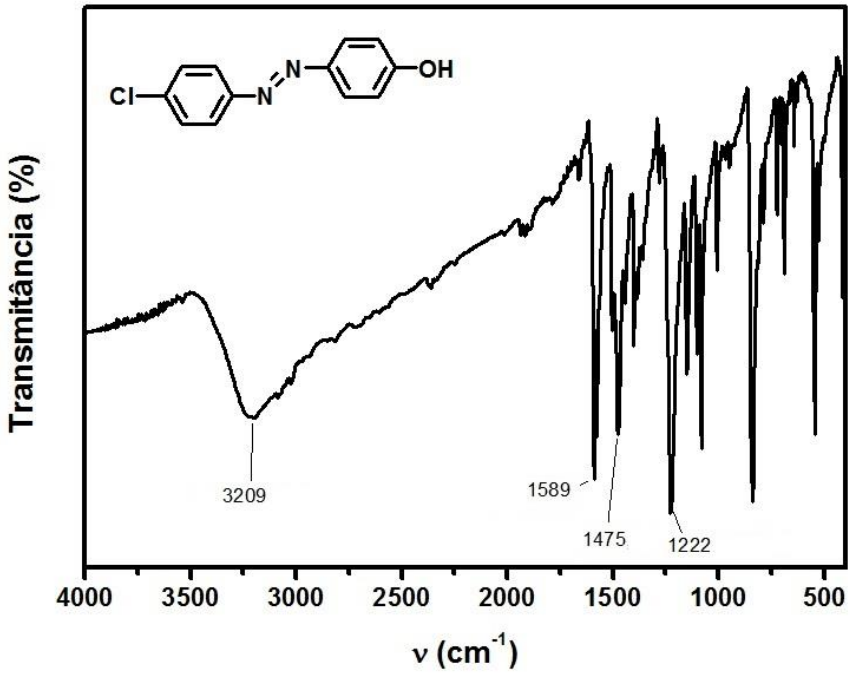
Espectro 1 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2a.**



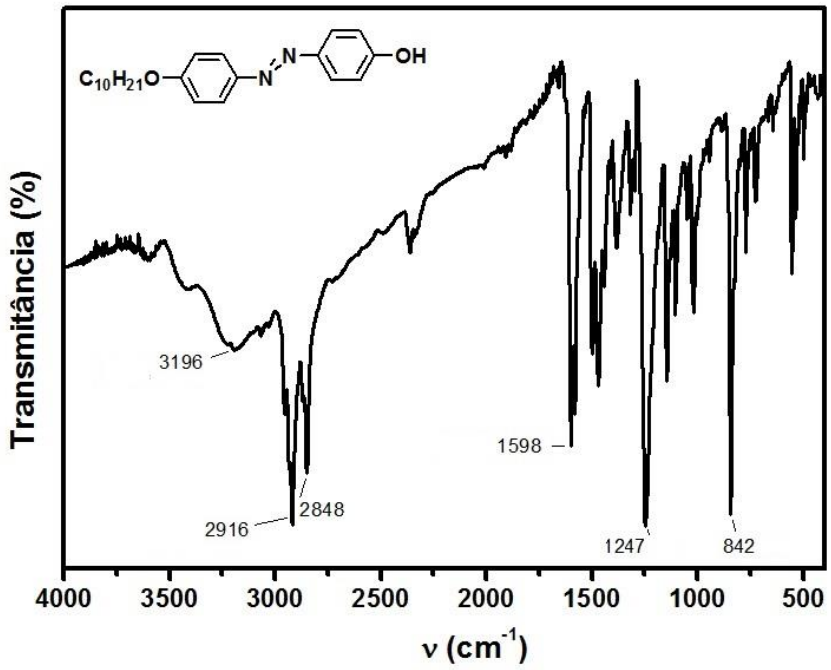
Espectro 2 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2b.**



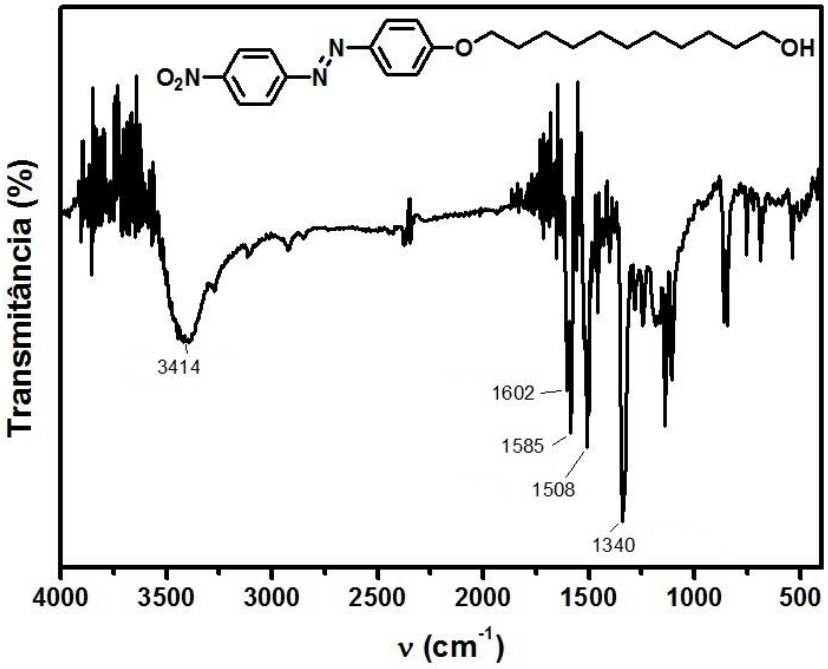
Espectro 3 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2c.**



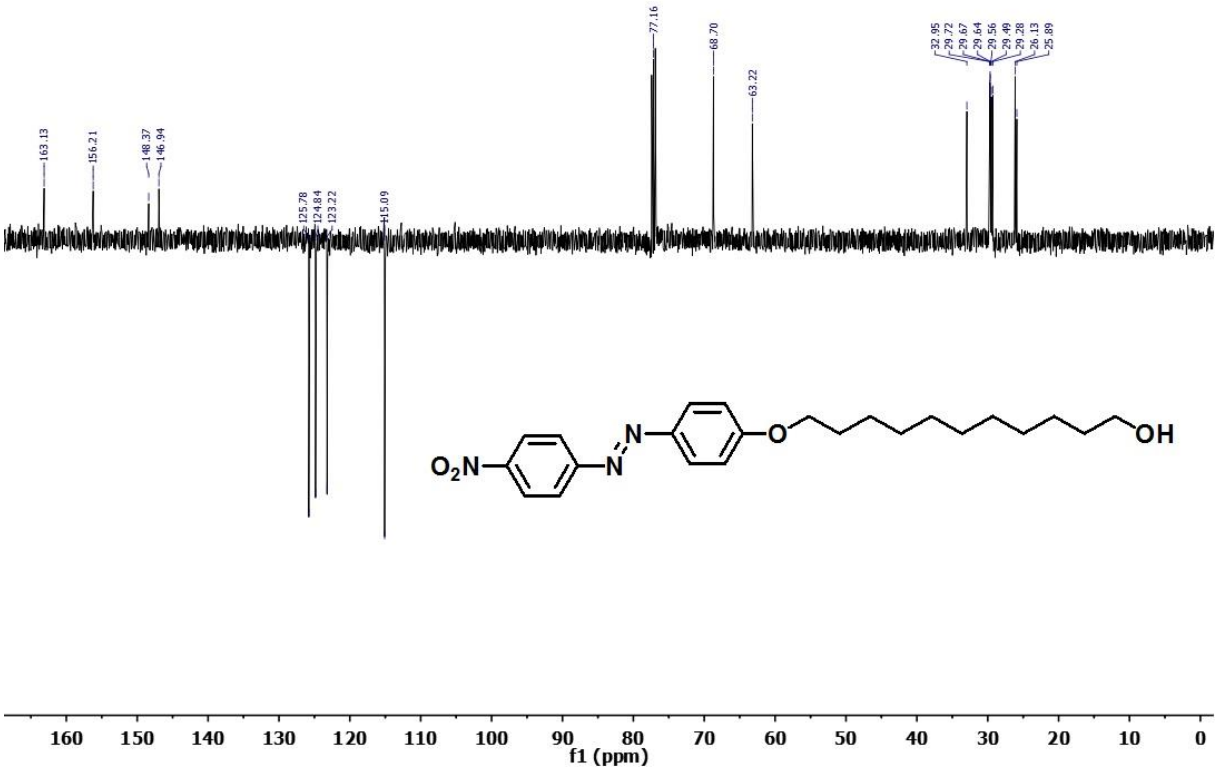
Espectro 4 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2d.**



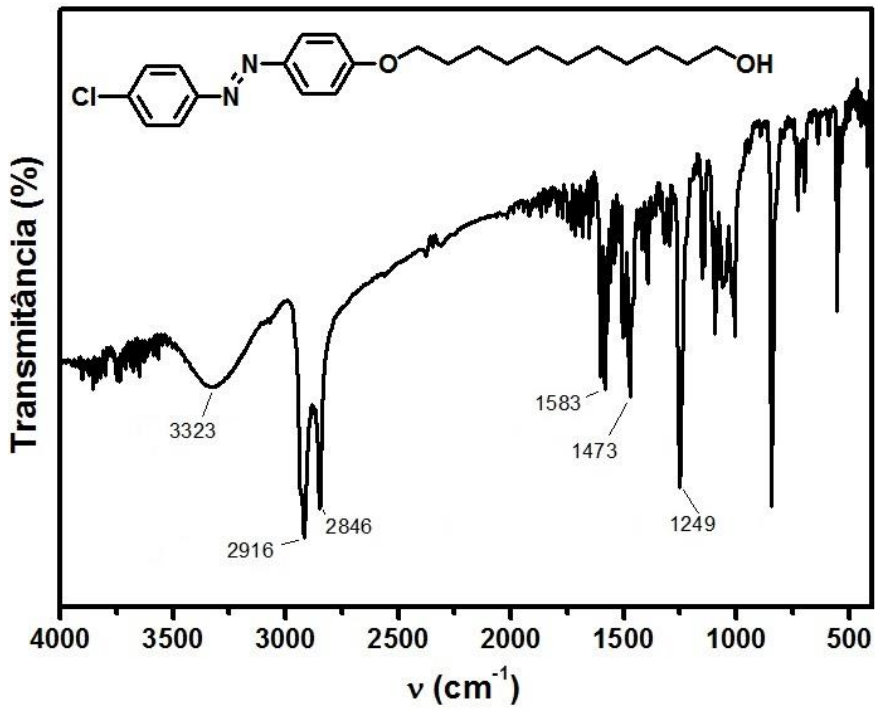
Espectro 5 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3a.**



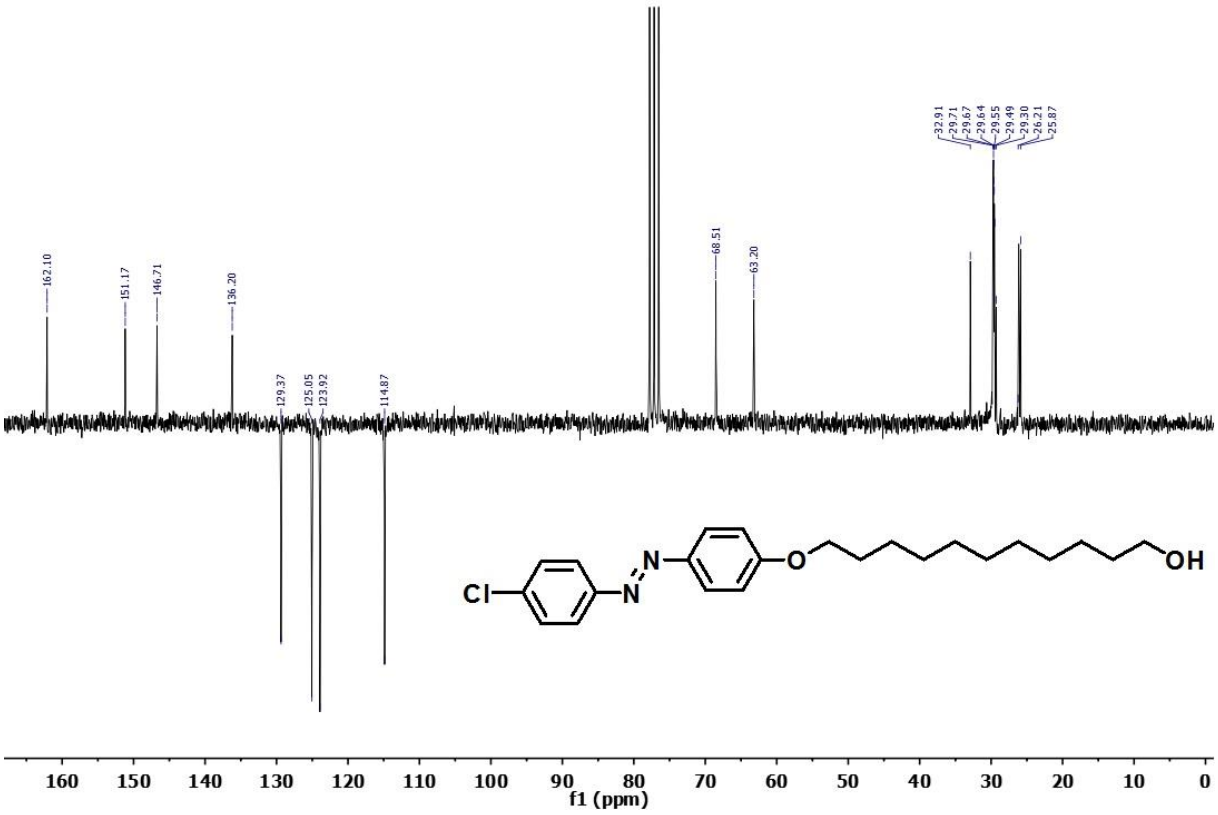
Espectro 6 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **3a.**



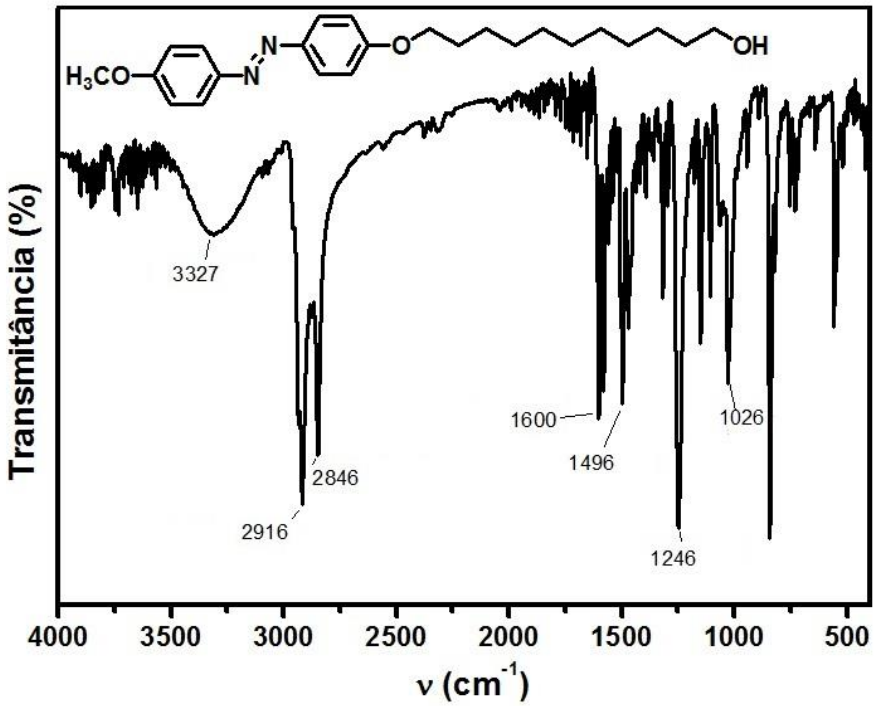
Espectro 7 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3b.**



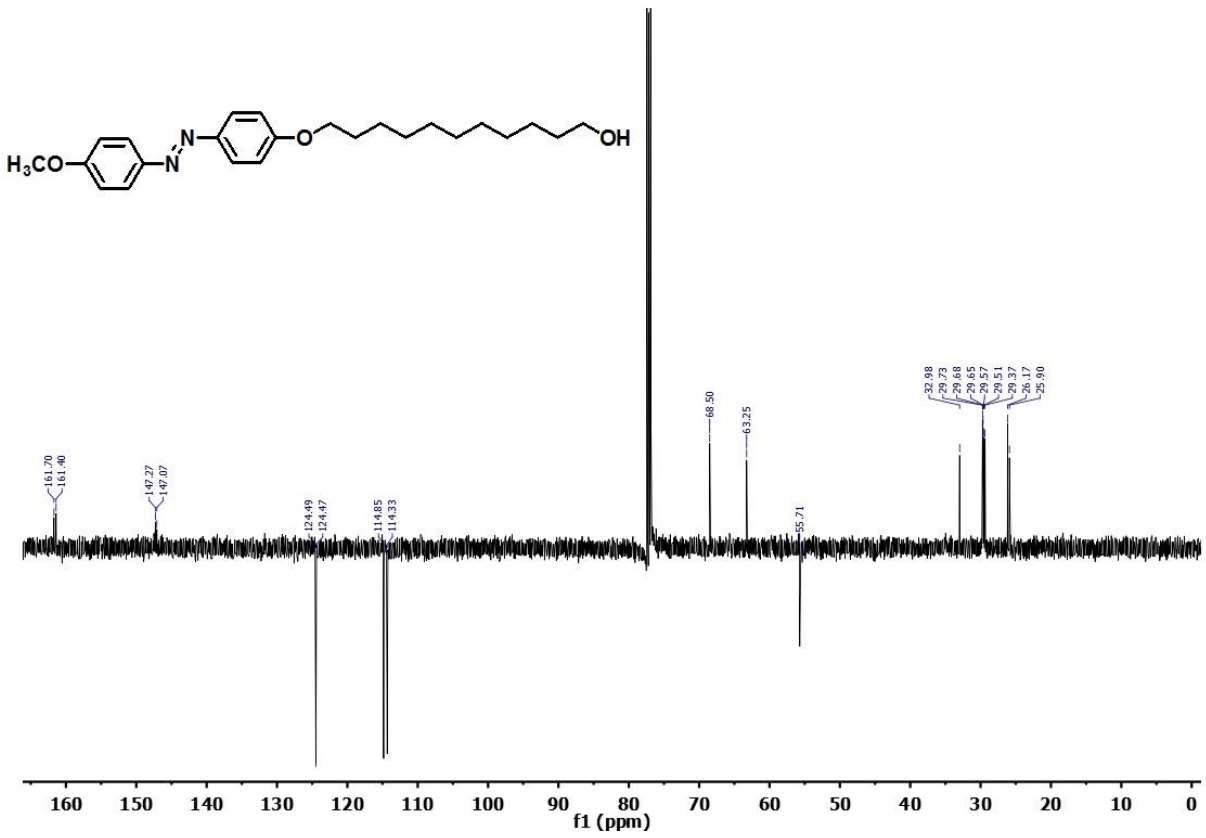
Espectro 8 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **3b.**



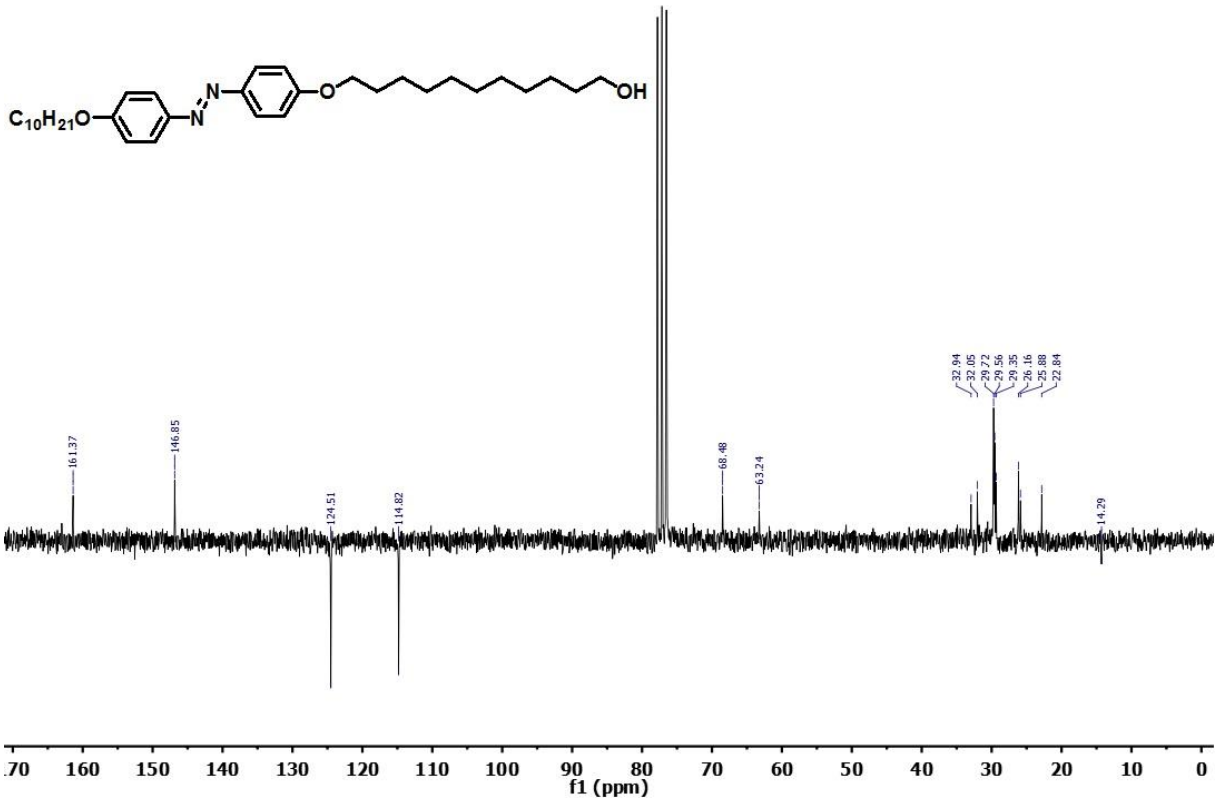
Espectro 9 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3c.**



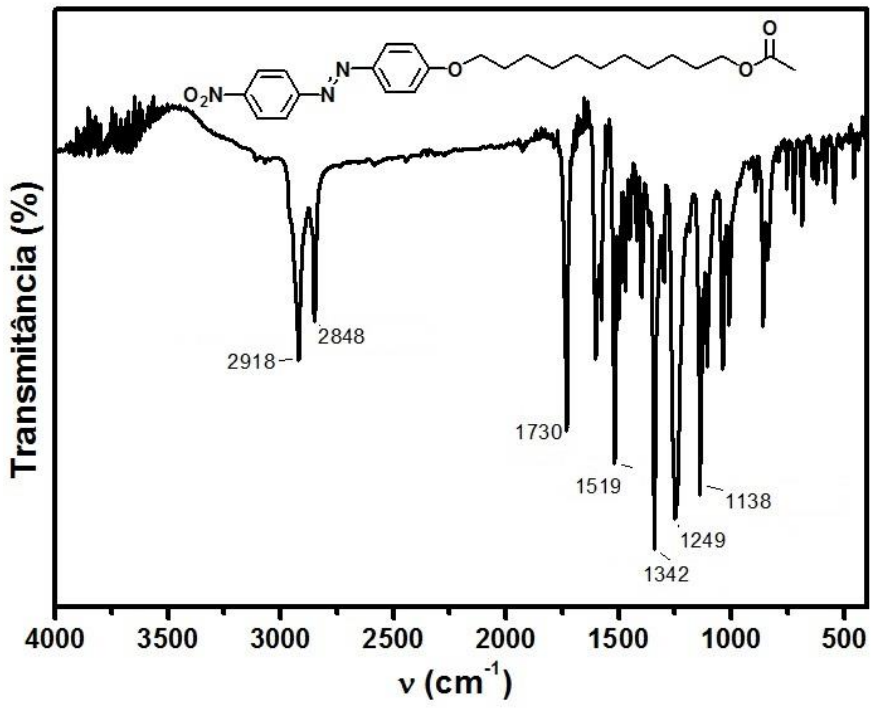
Espectro 10 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **3c.**



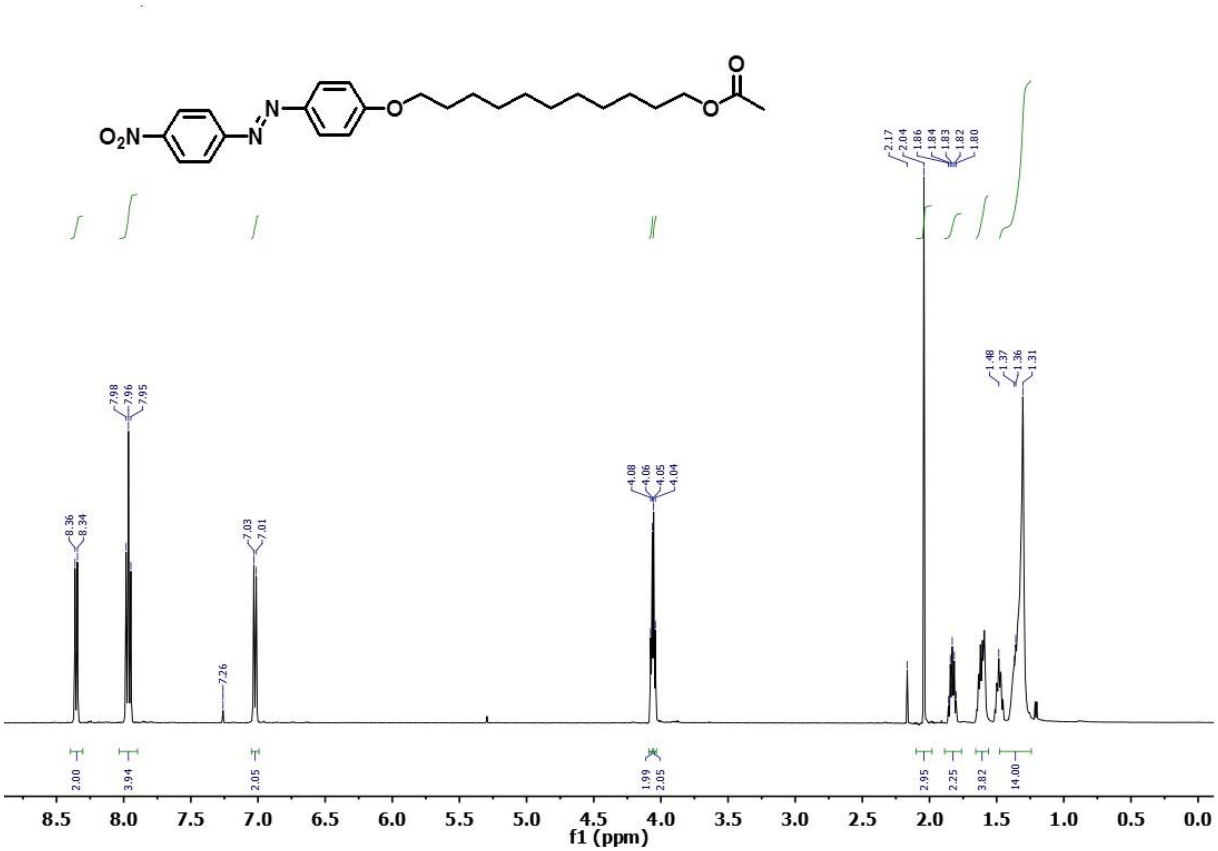
Espectro 11 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **3d**.



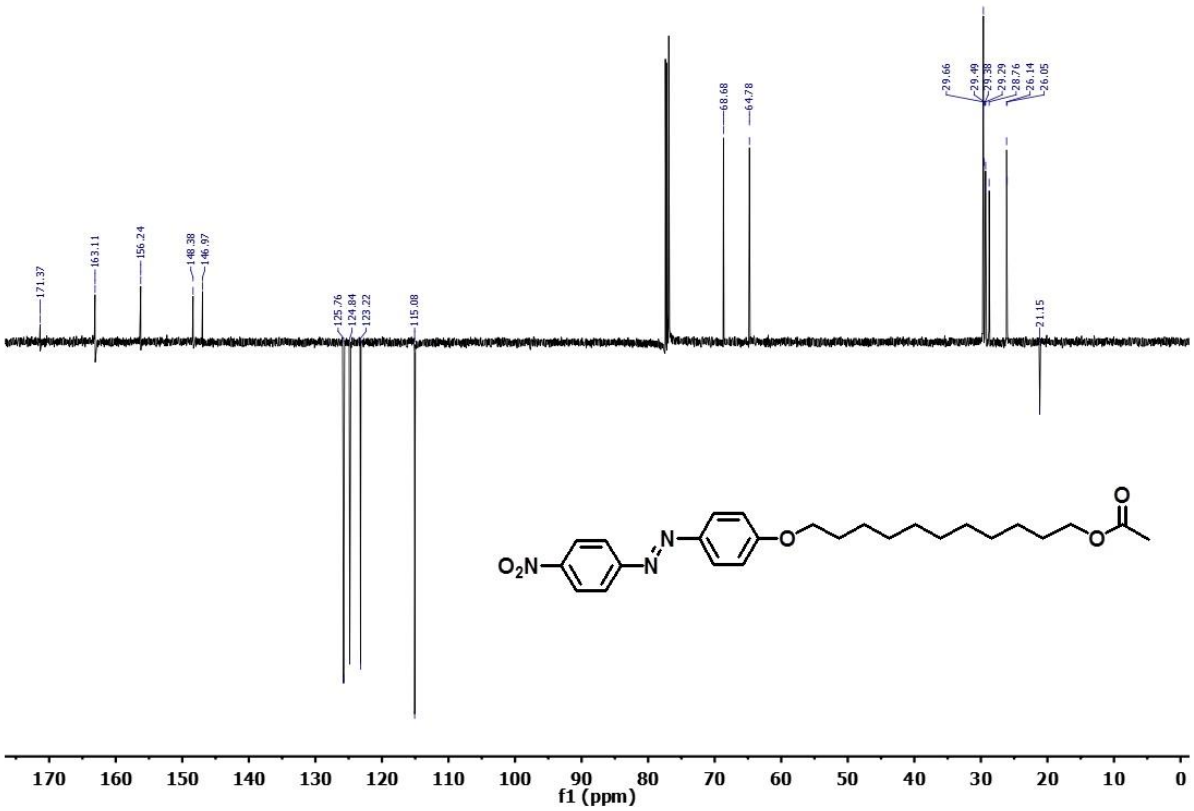
Espectro 12 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4a.**



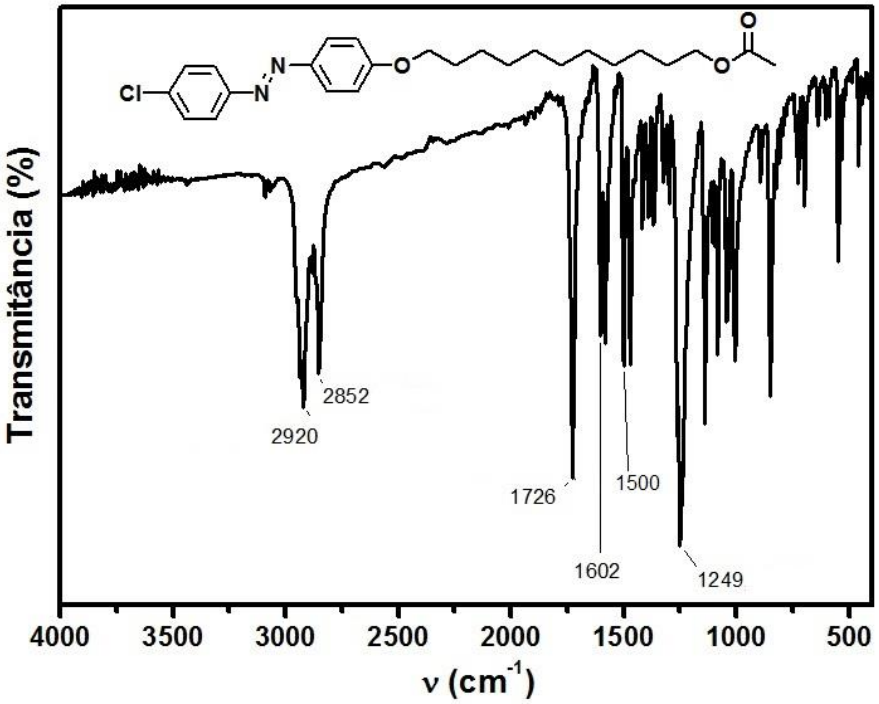
Espectro 13 - Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4a.**



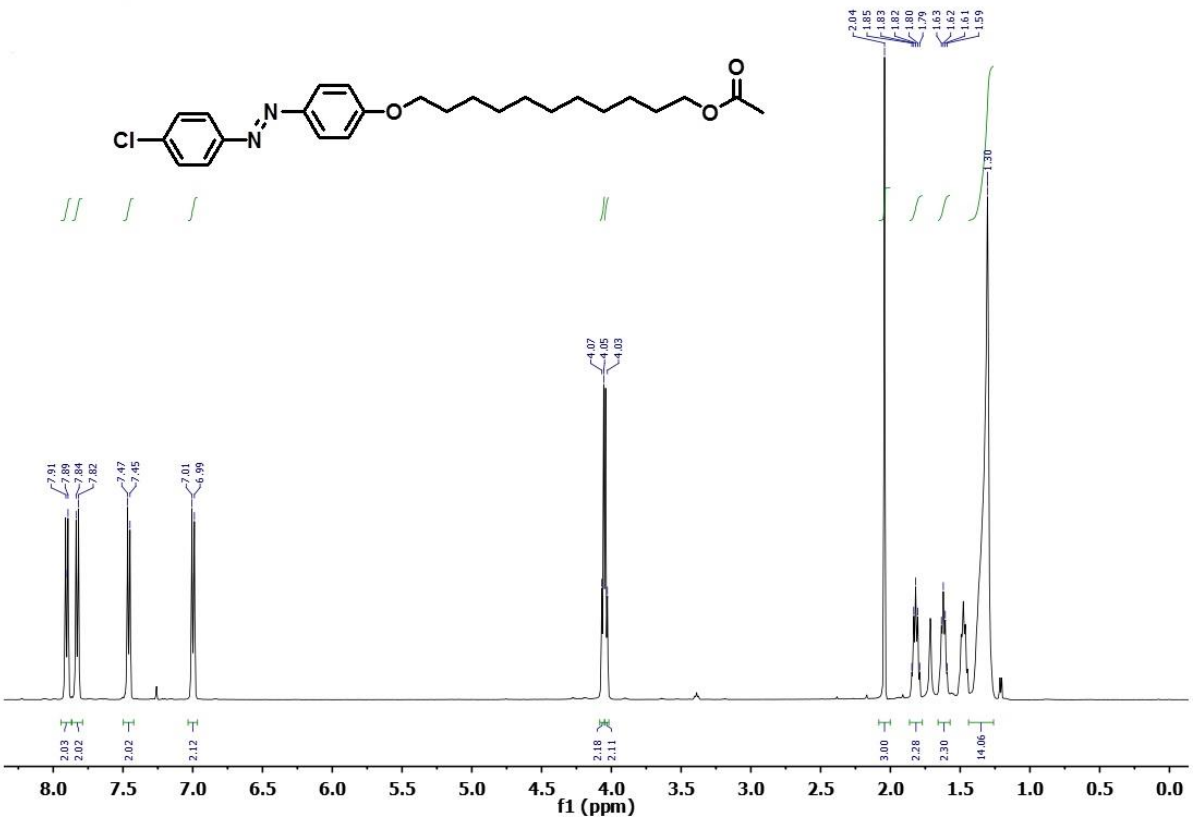
Espectro 14 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4a.**



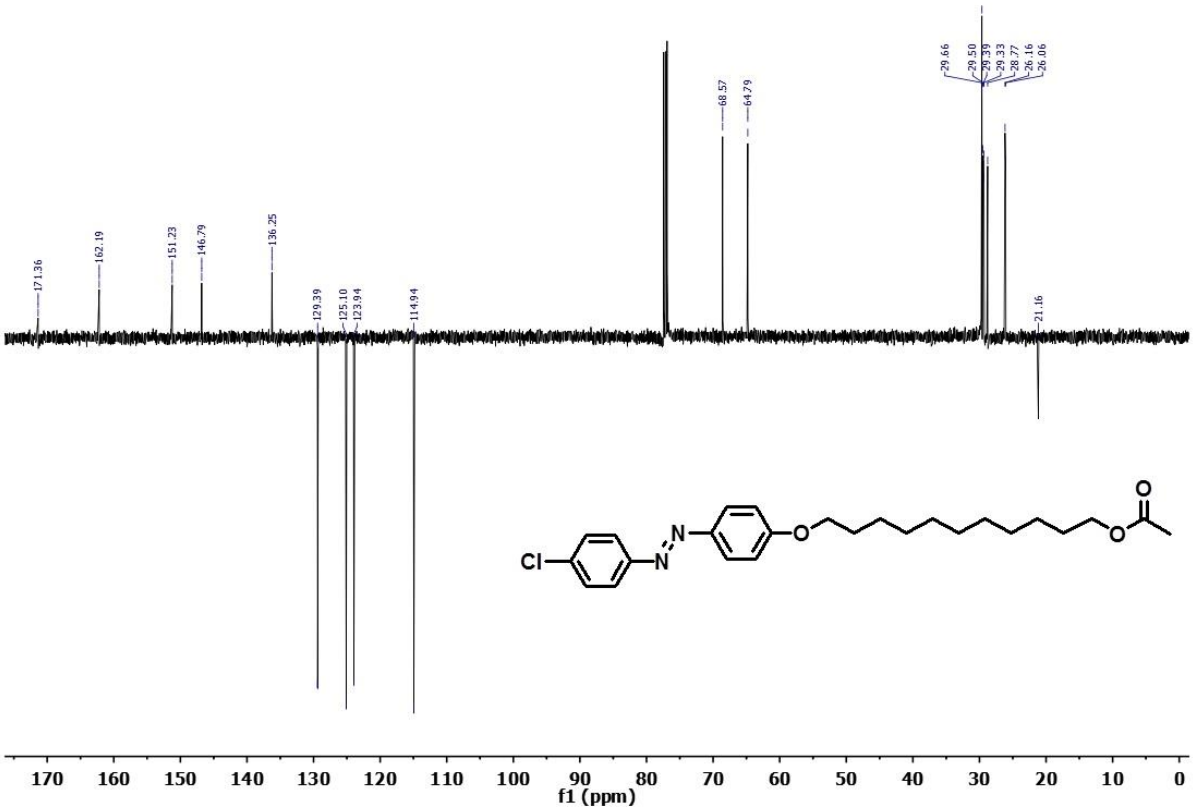
Espectro 15 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4b.**



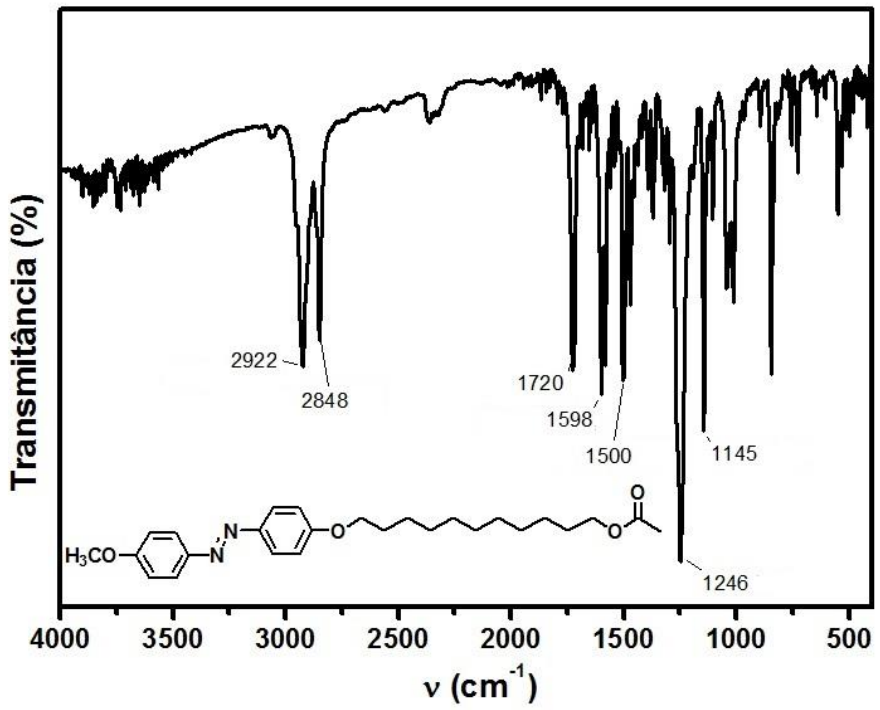
Espectro 16 - Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) $CDCl_3$ do composto **4b.**



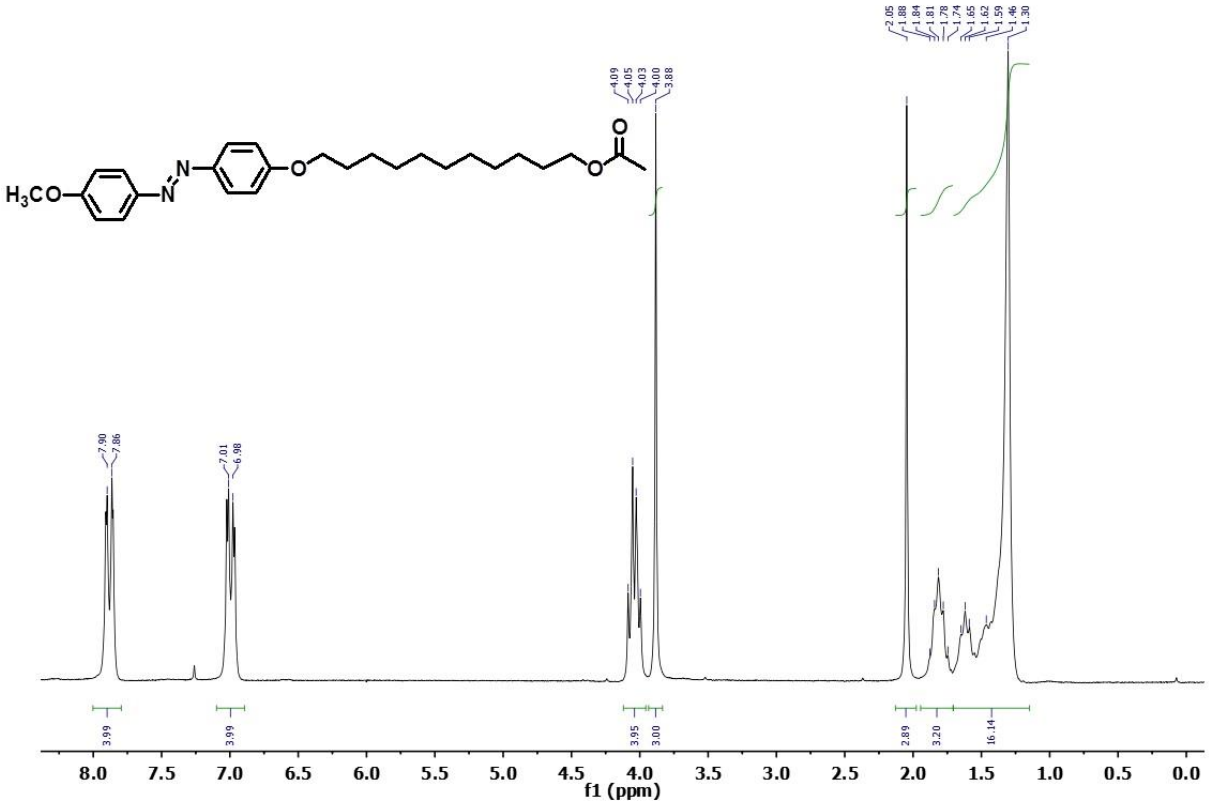
Espectro 17 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4b.**



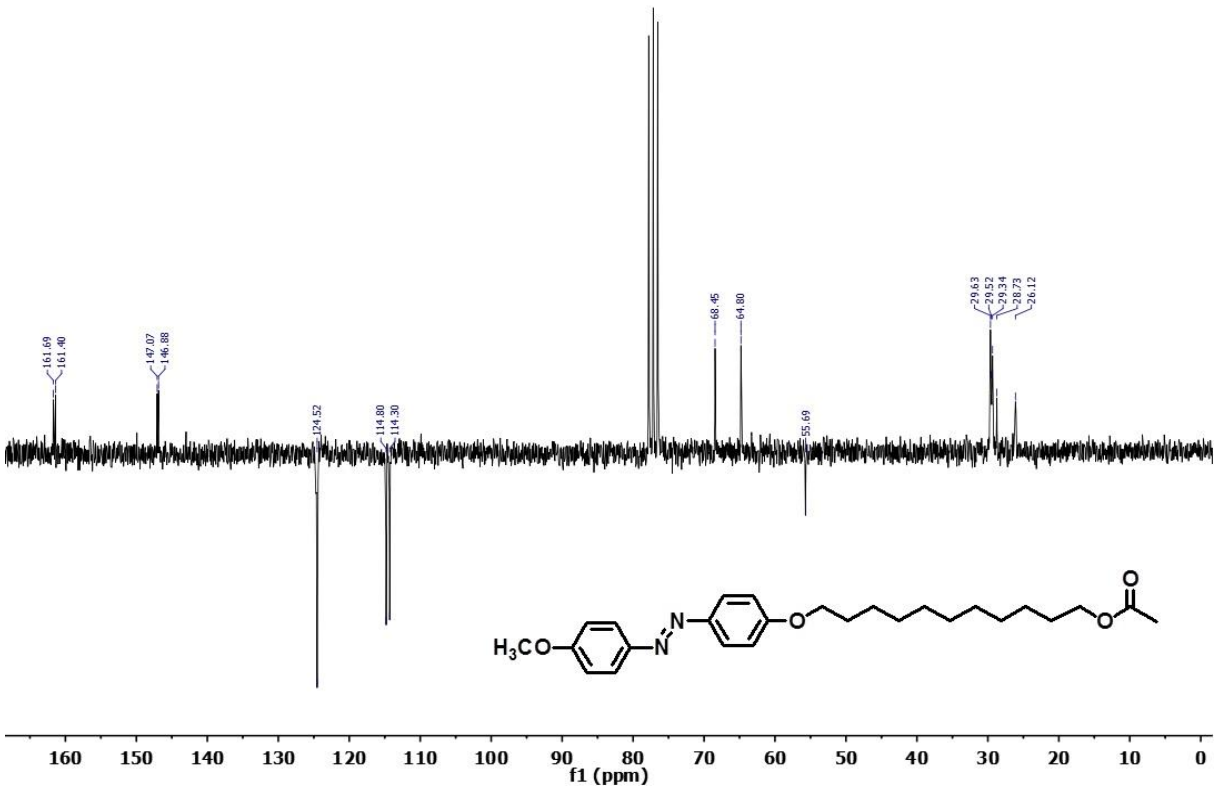
Espectro 18 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4c.**



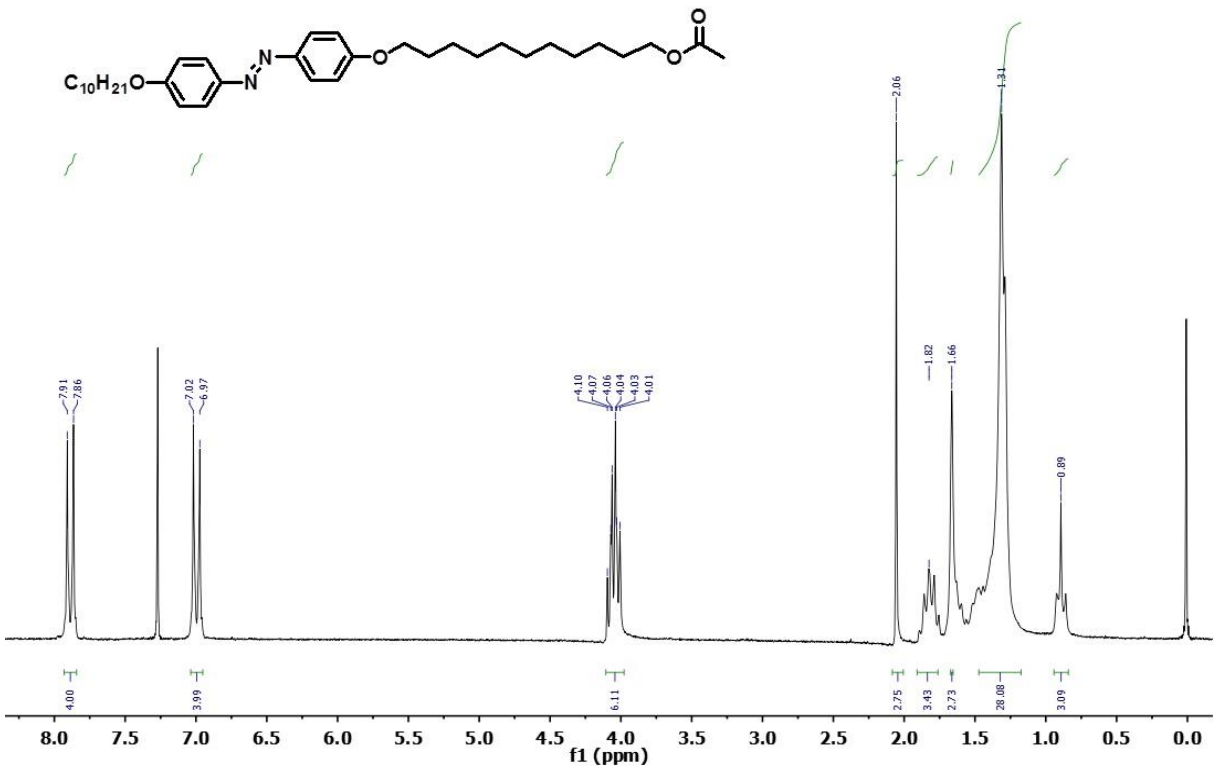
Espectro 19 - Espectro de RMN de ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4c.**



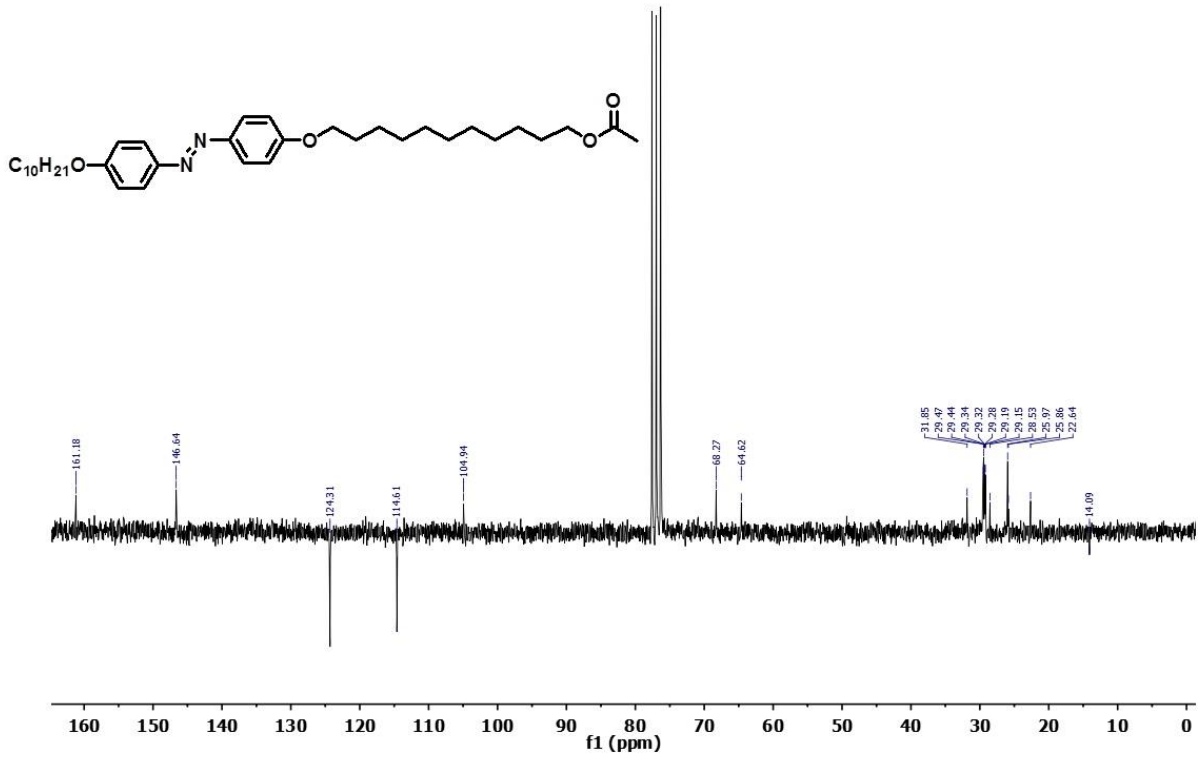
Espectro 20 - Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4c.**



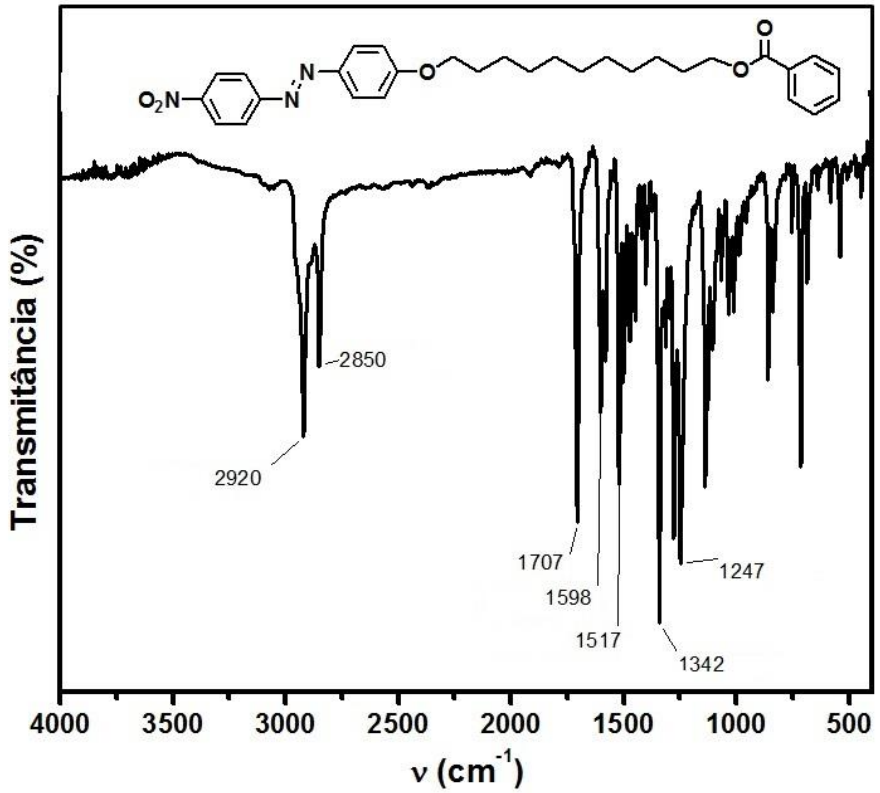
Espectro 21 - Espectro de RMN de ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4d.**



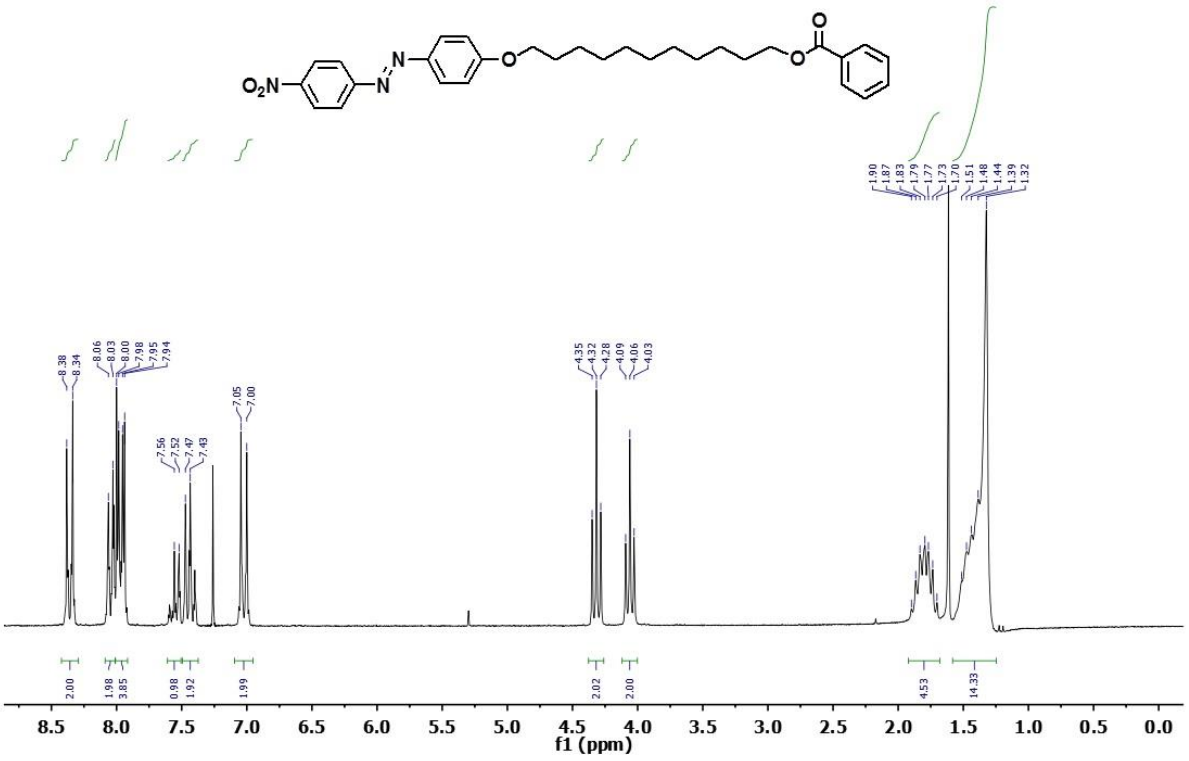
Espectro 22 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **4d.**



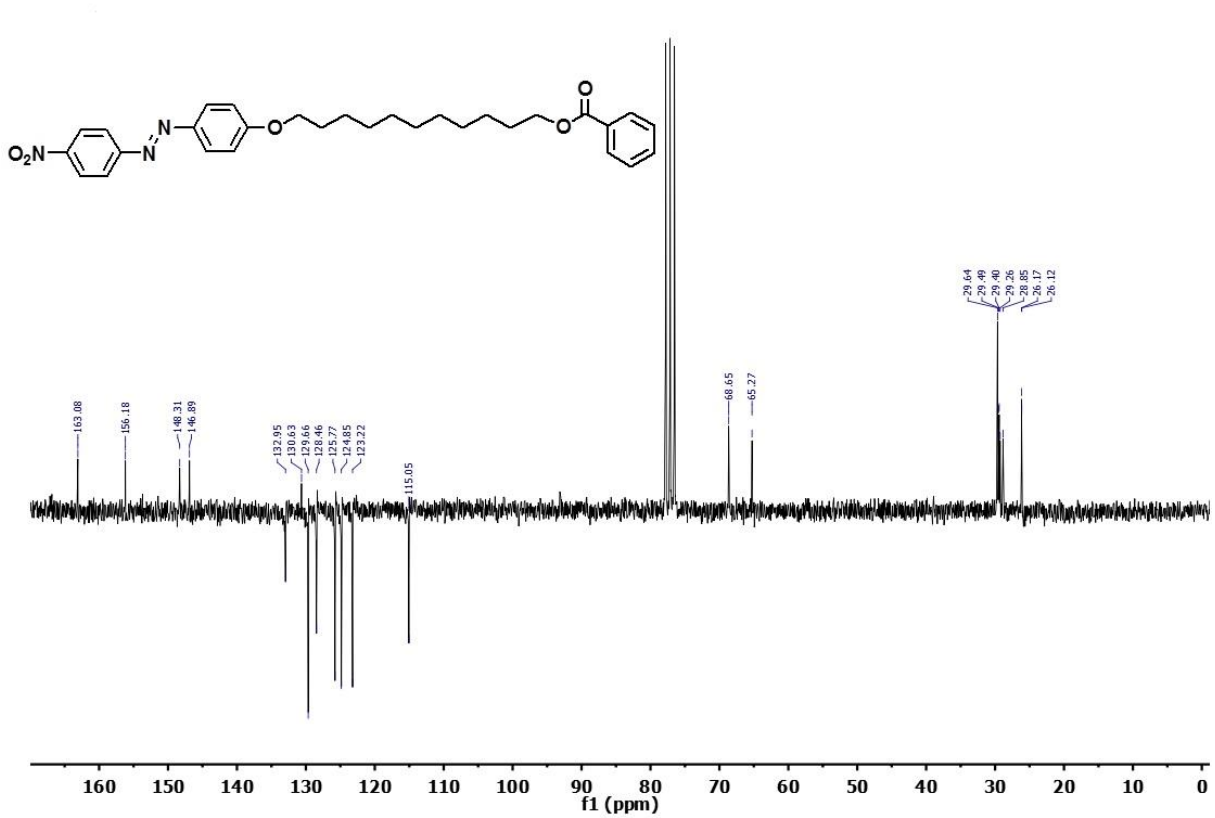
Espectro 23 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **5a.**



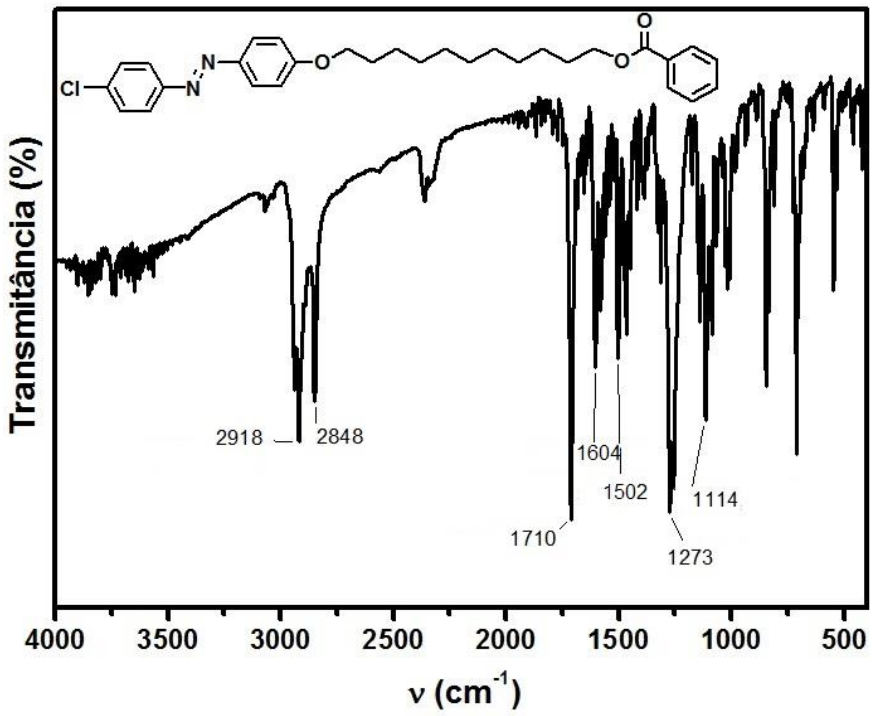
Espectro 24 - Espectro de RMN de ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5a.**



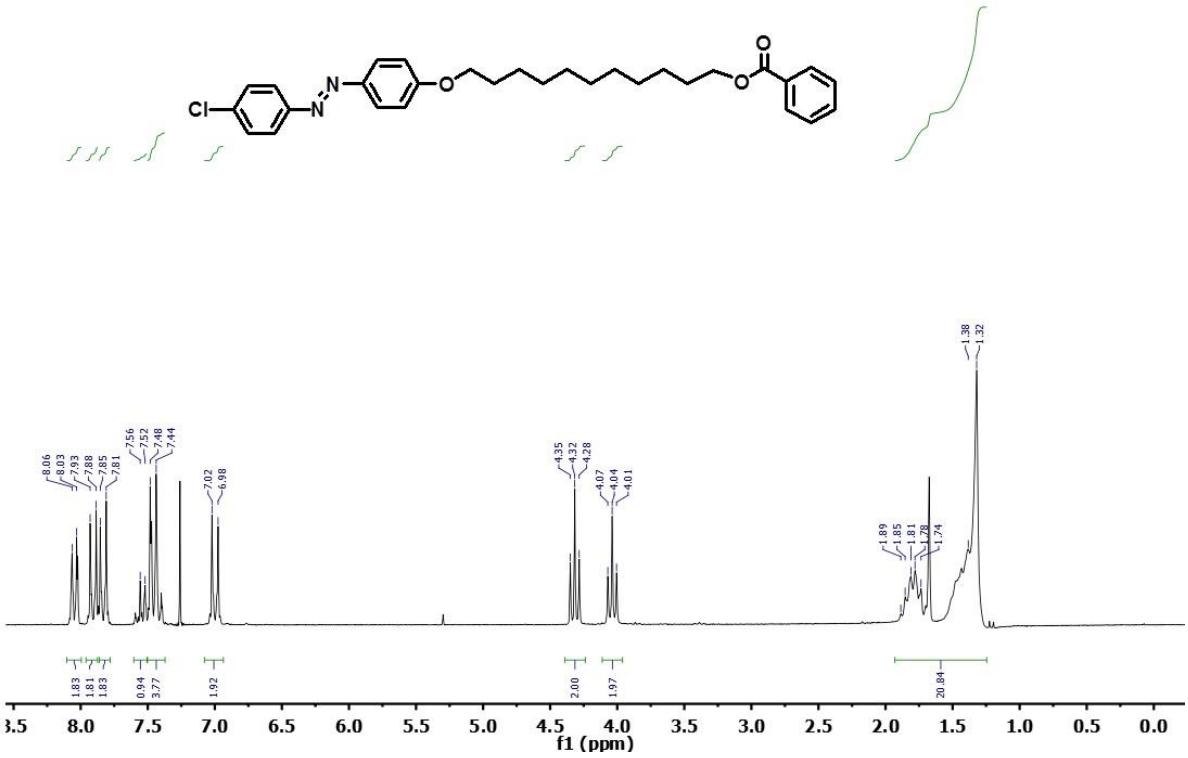
Espectro 25 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5a.**



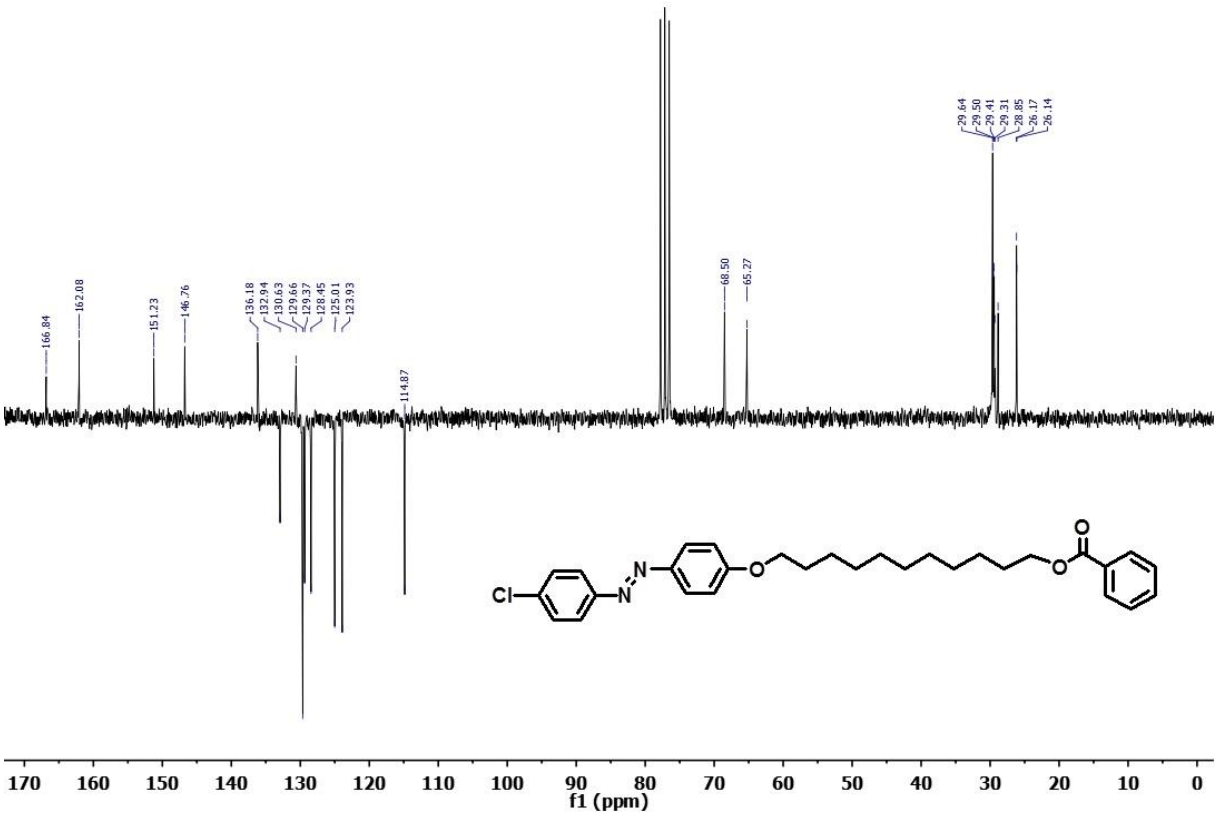
Espectro 26 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **5b.**



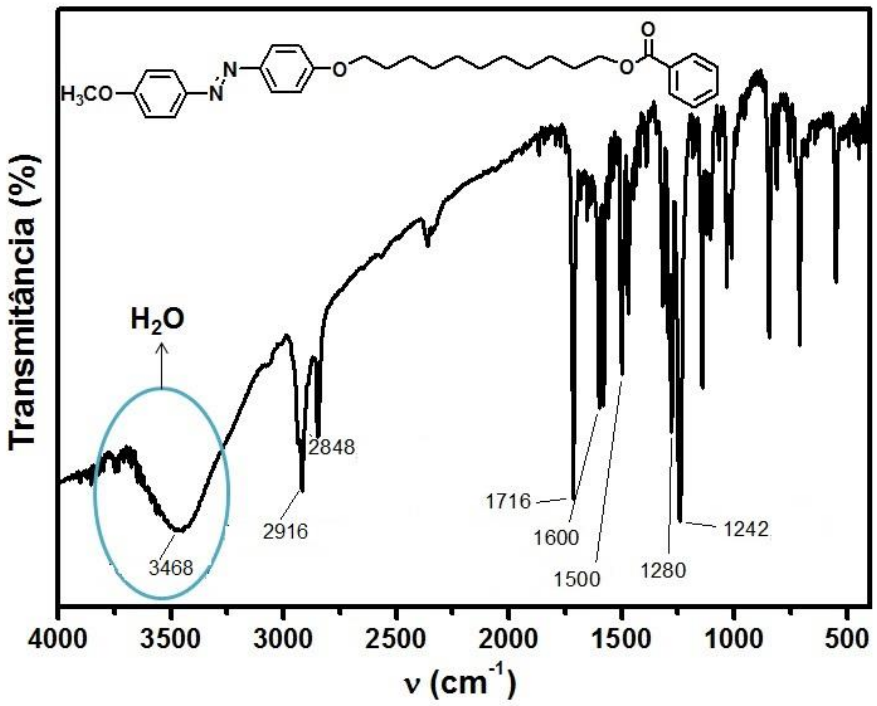
Espectro 27 - Espectro de RMN de ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5b.**



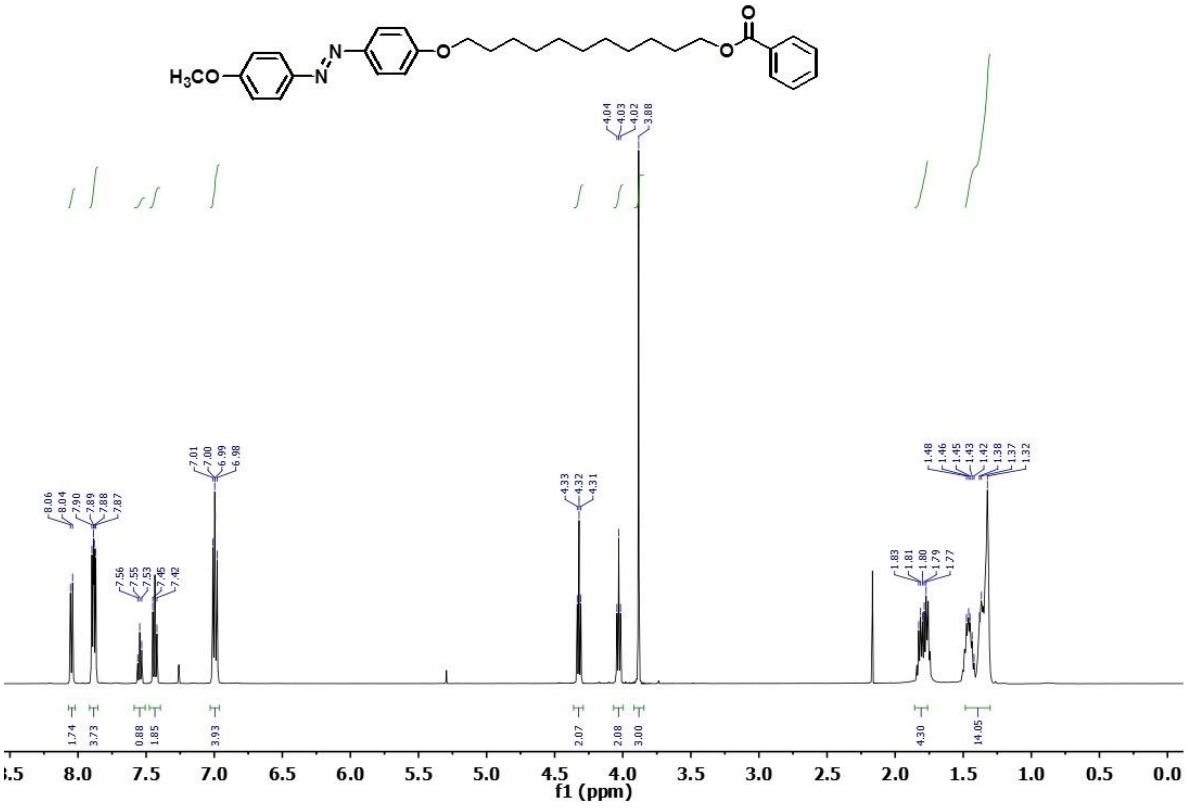
Espectro 28 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5b.**



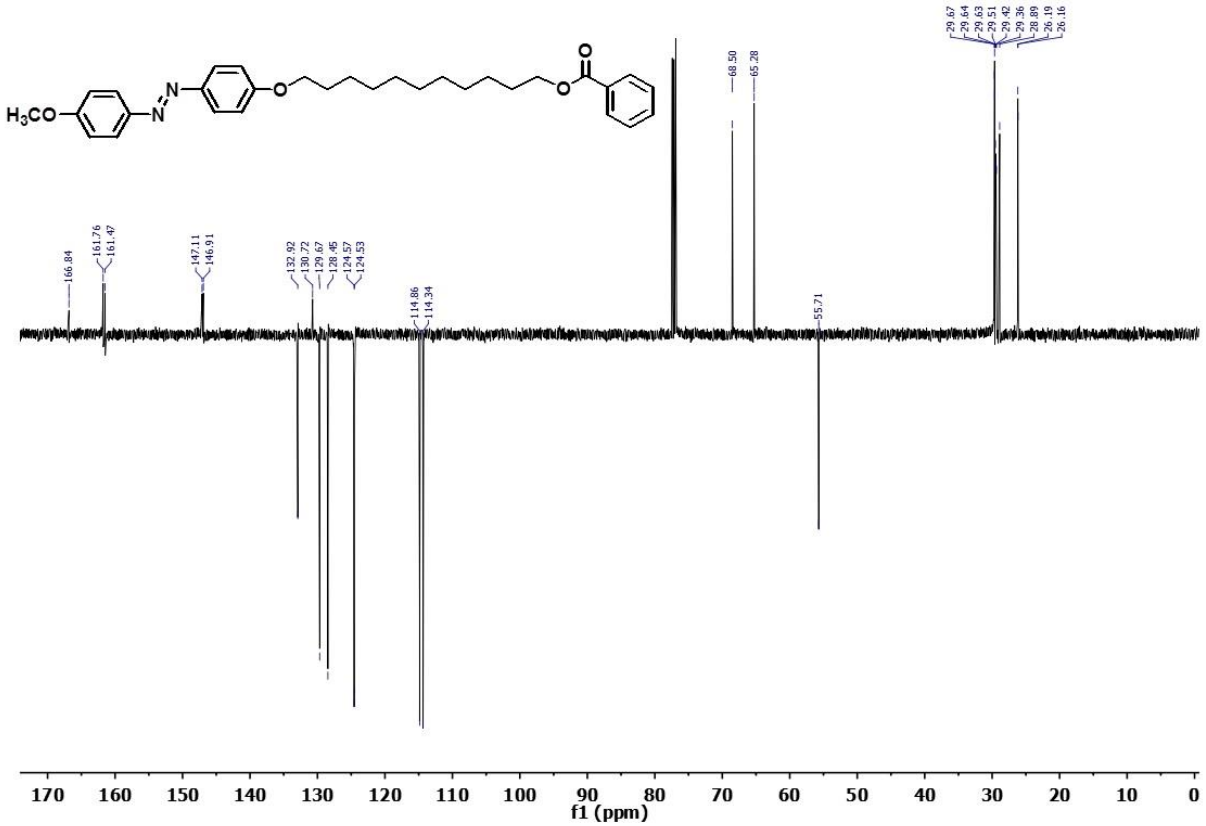
Espectro 29 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **5c.**



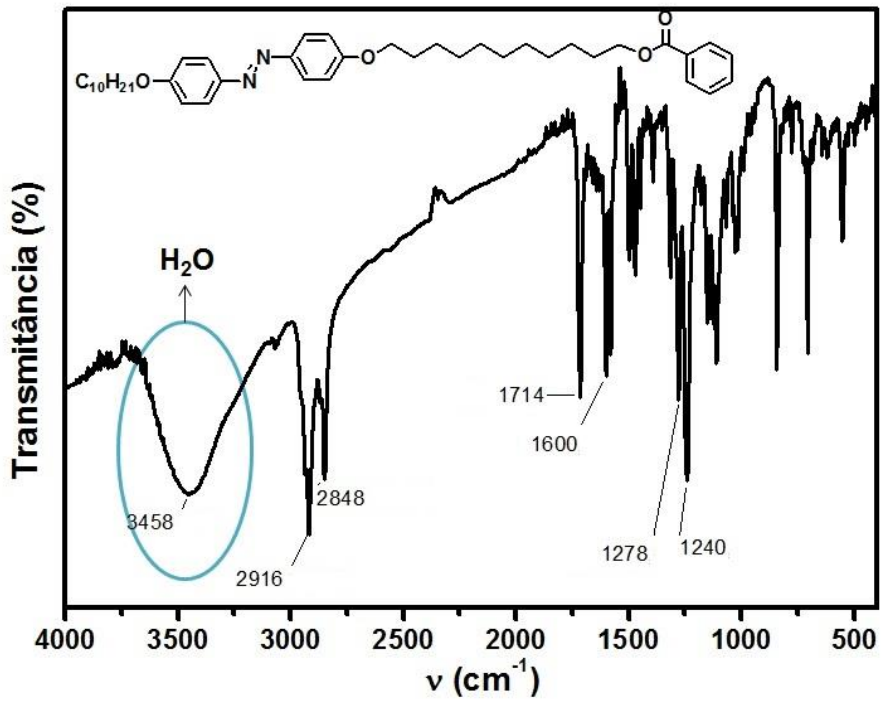
Espectro 30 - Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5c**.



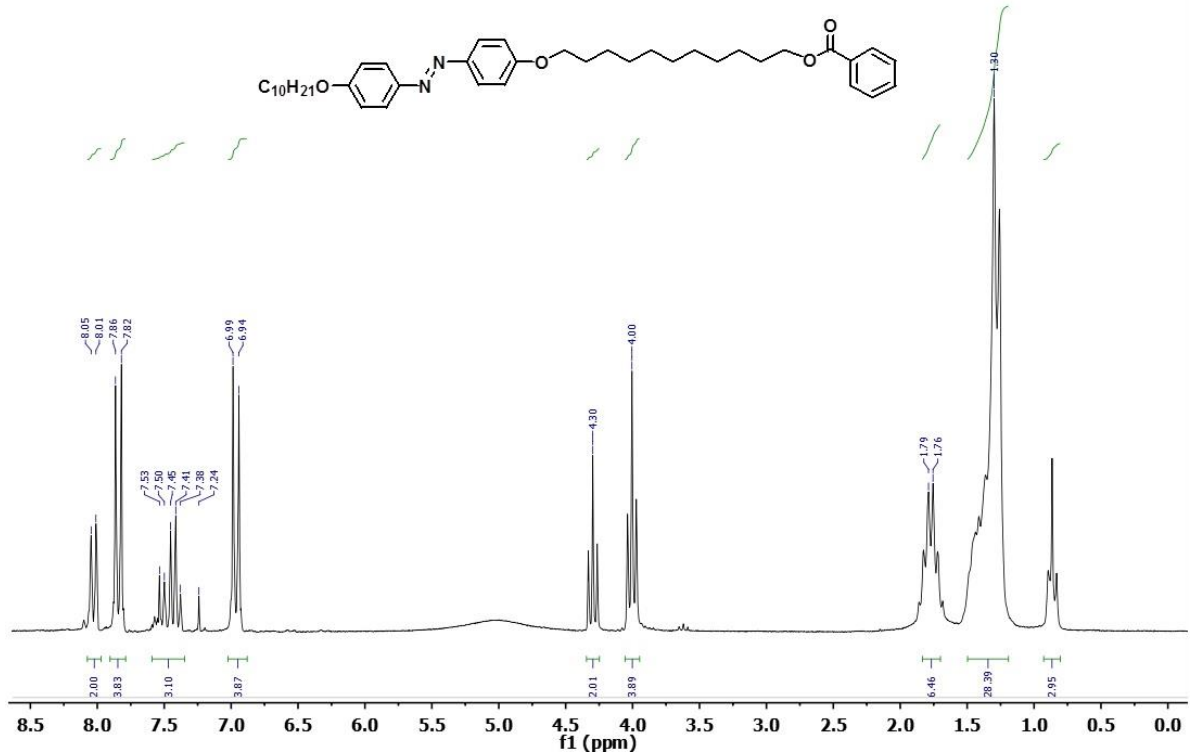
Espectro 31 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5c.**



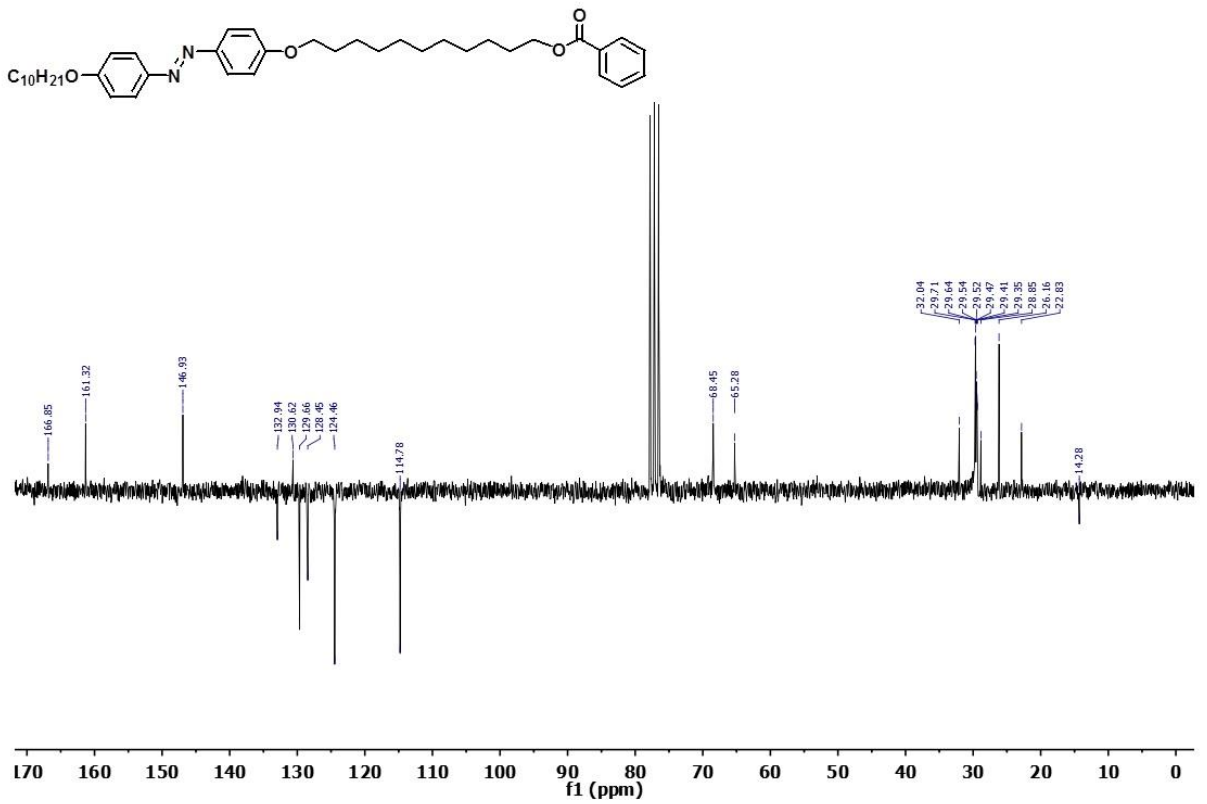
Espectro 32 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **5d.**



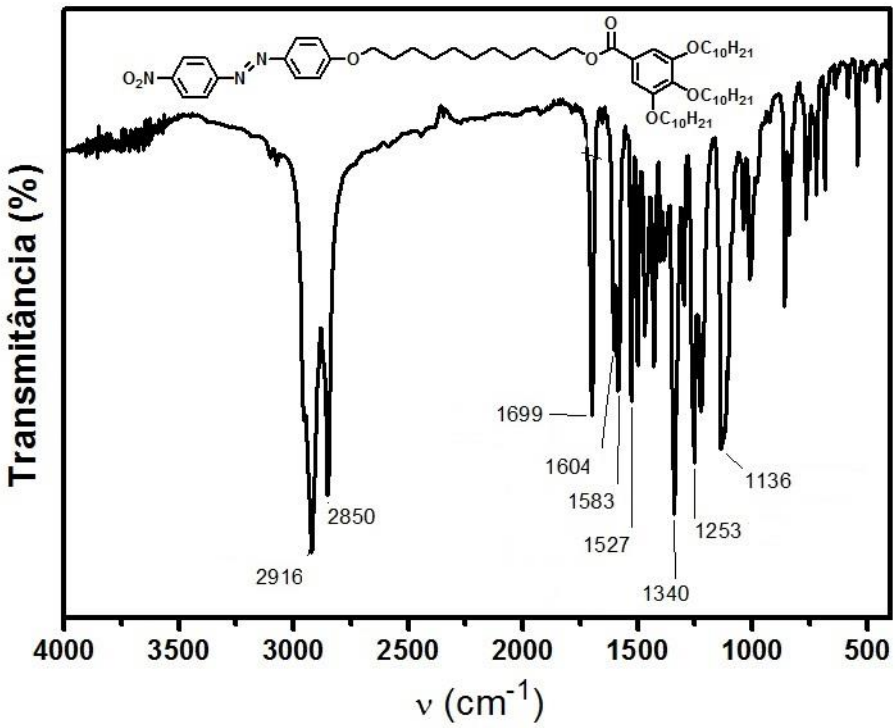
Espectro 33 - Espectro de RMN de ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5d.**



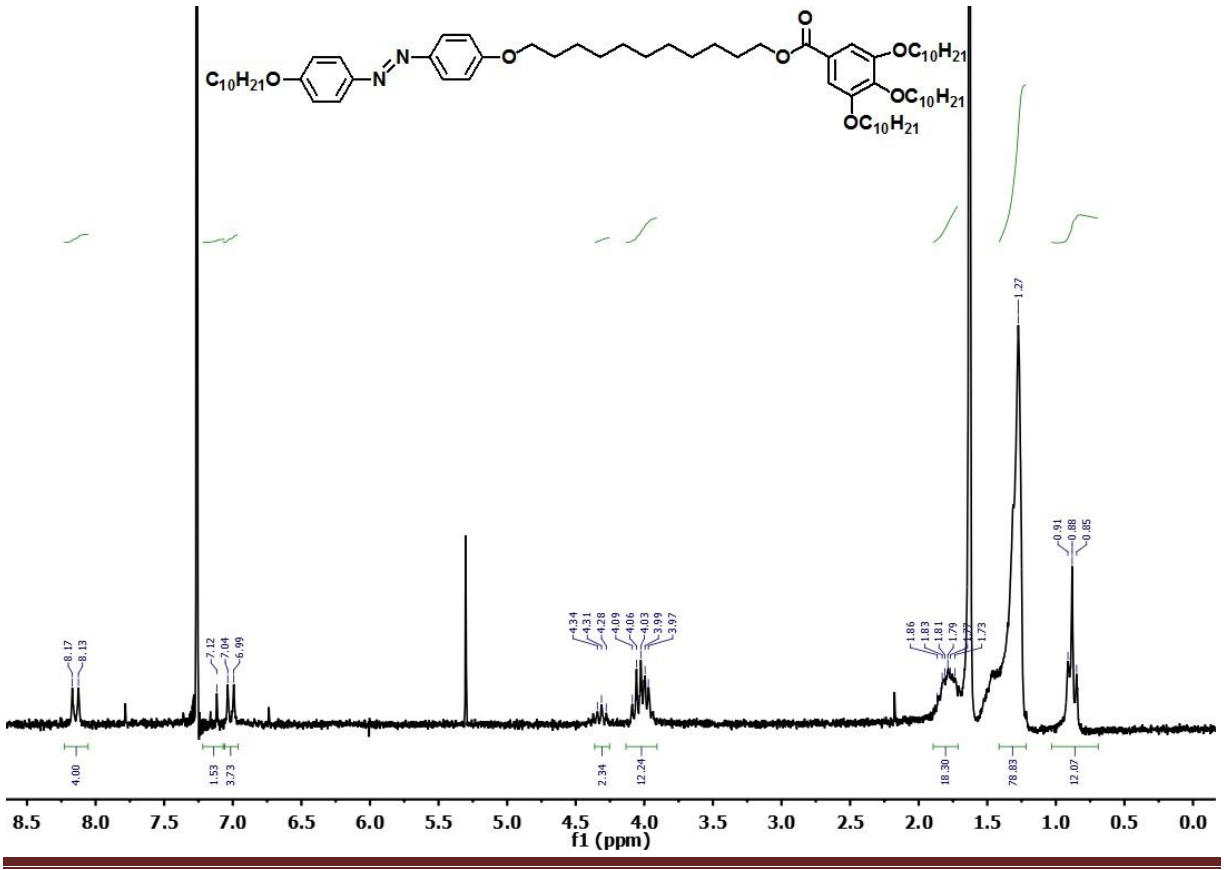
Espectro 34 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **5d.**



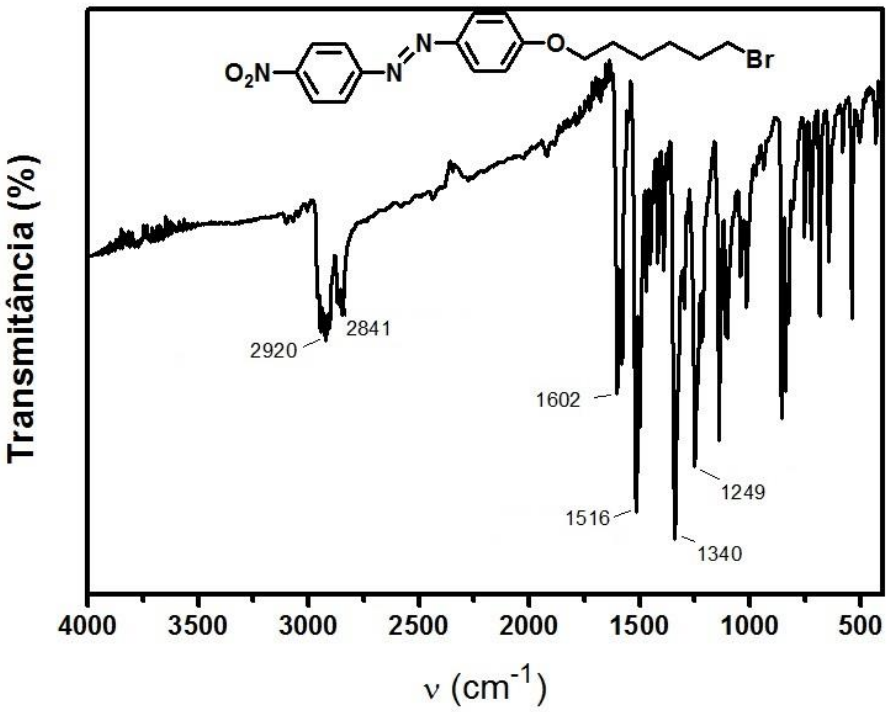
Espectro 35 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **6a.**



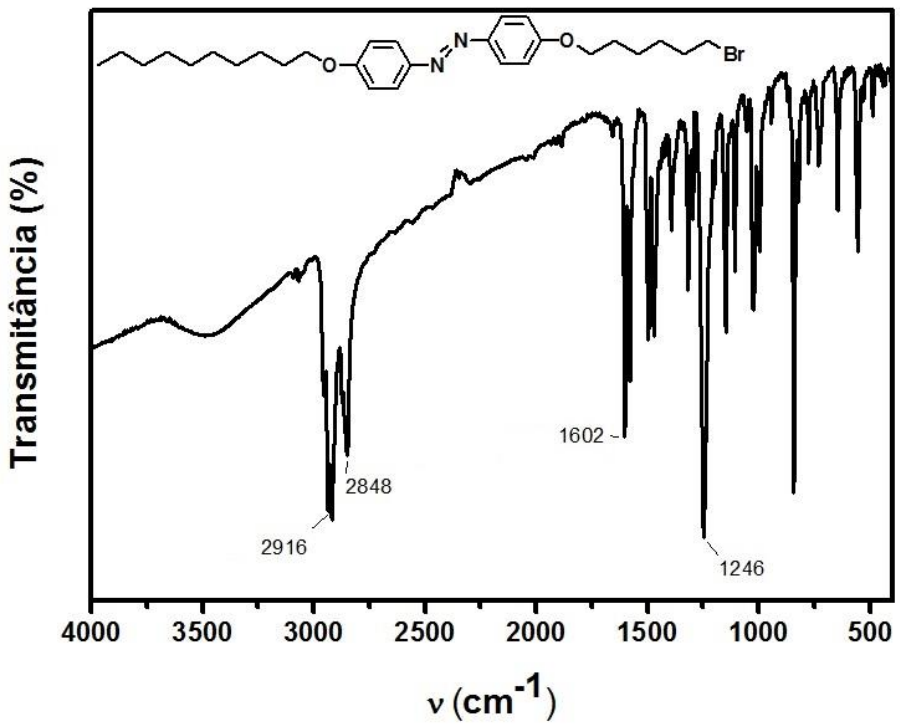
Espectro 36 - Espectro de RMN ^{1}H (200 MHz) em $CDCl_3$ do composto **6d** (bastante diluído).



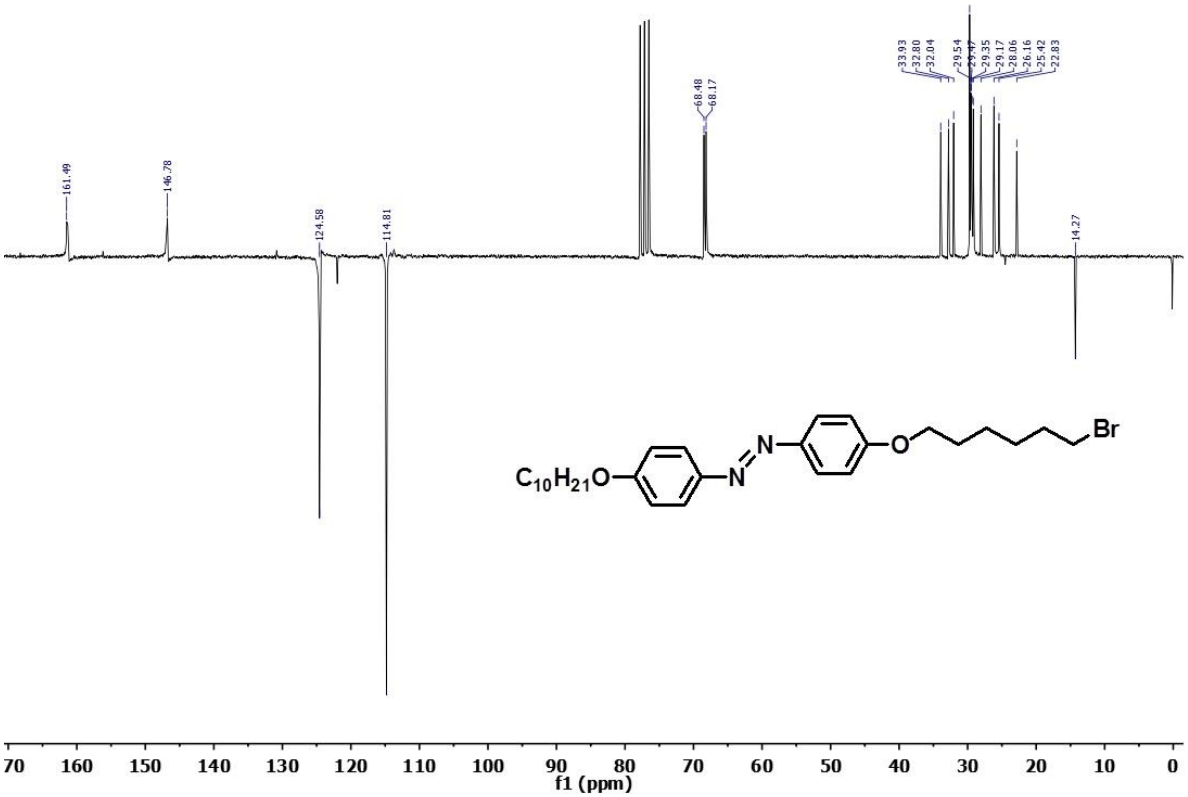
Espectro 37 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **7a.**



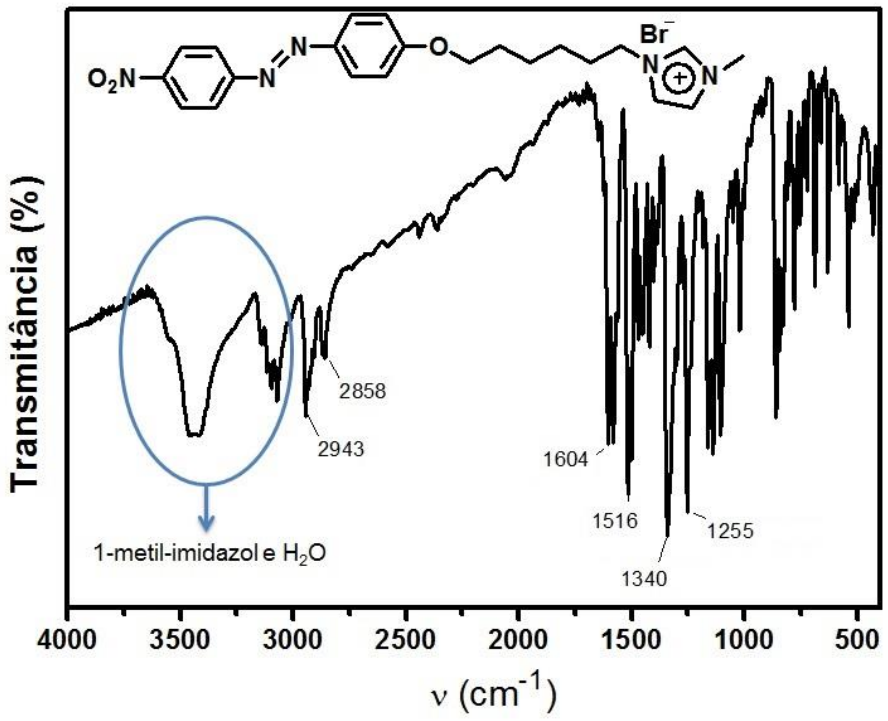
Espectro 38 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **7d.**



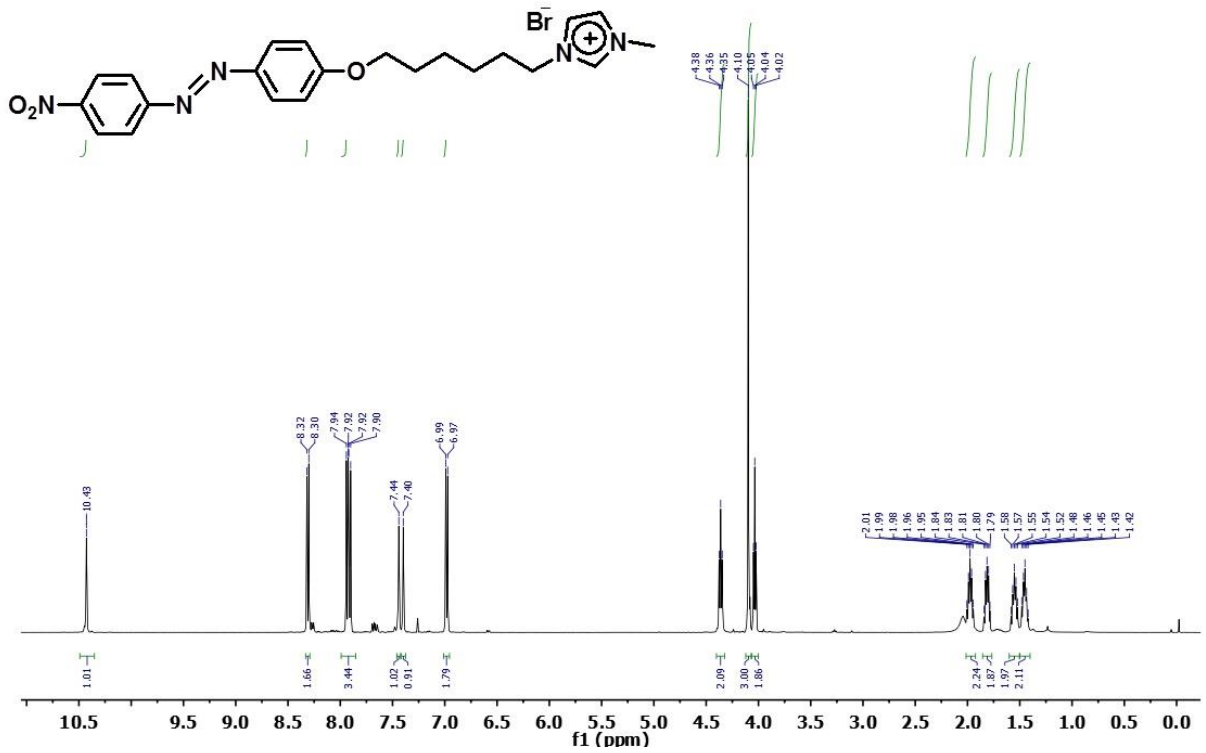
Espectro 39 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em $CDCl_3$ do composto **7d.**



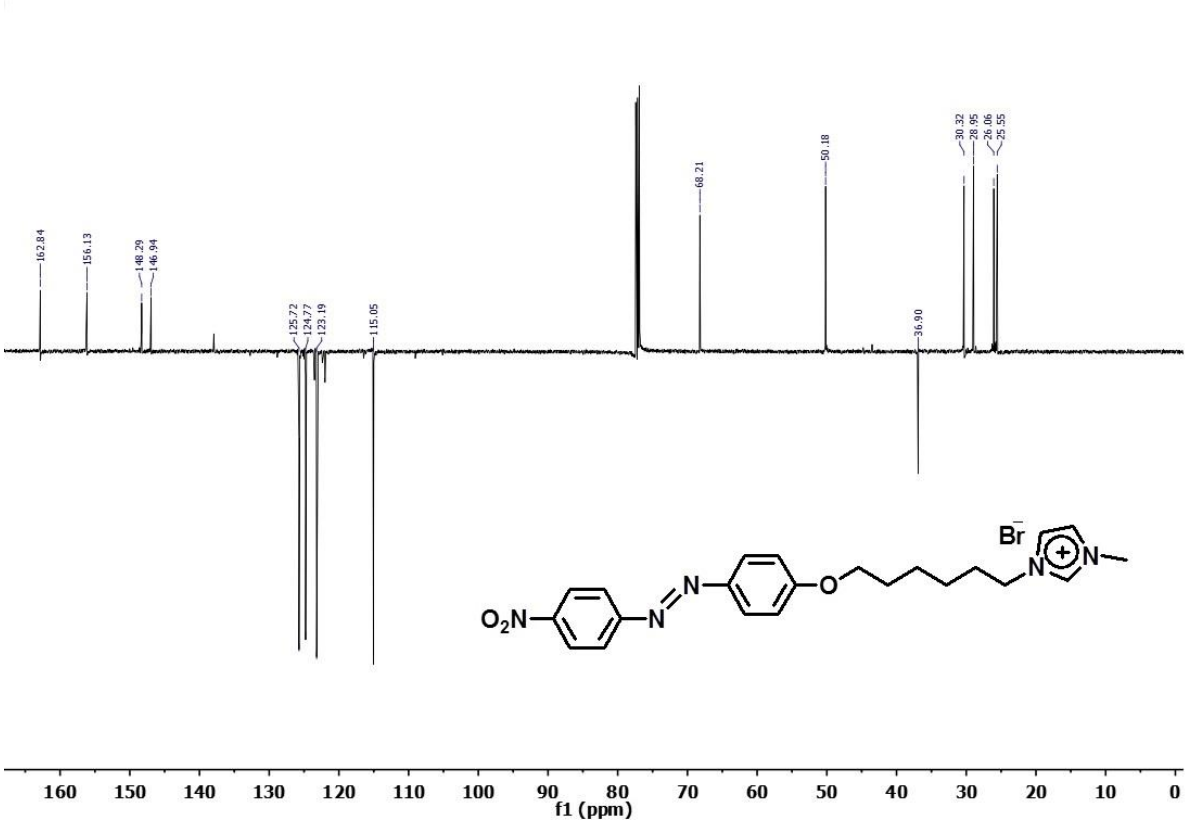
Espectro 40 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **8a.**



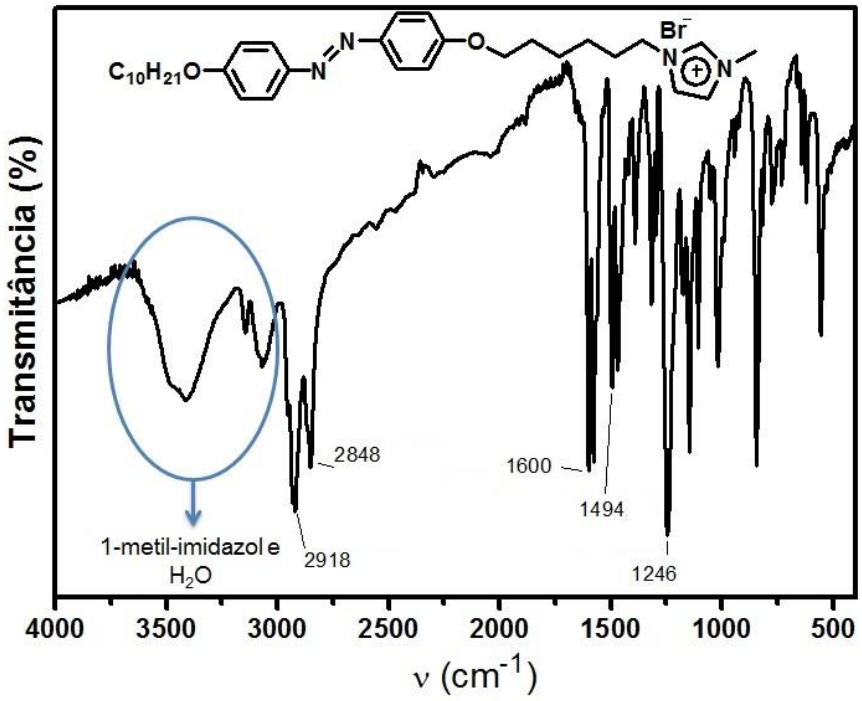
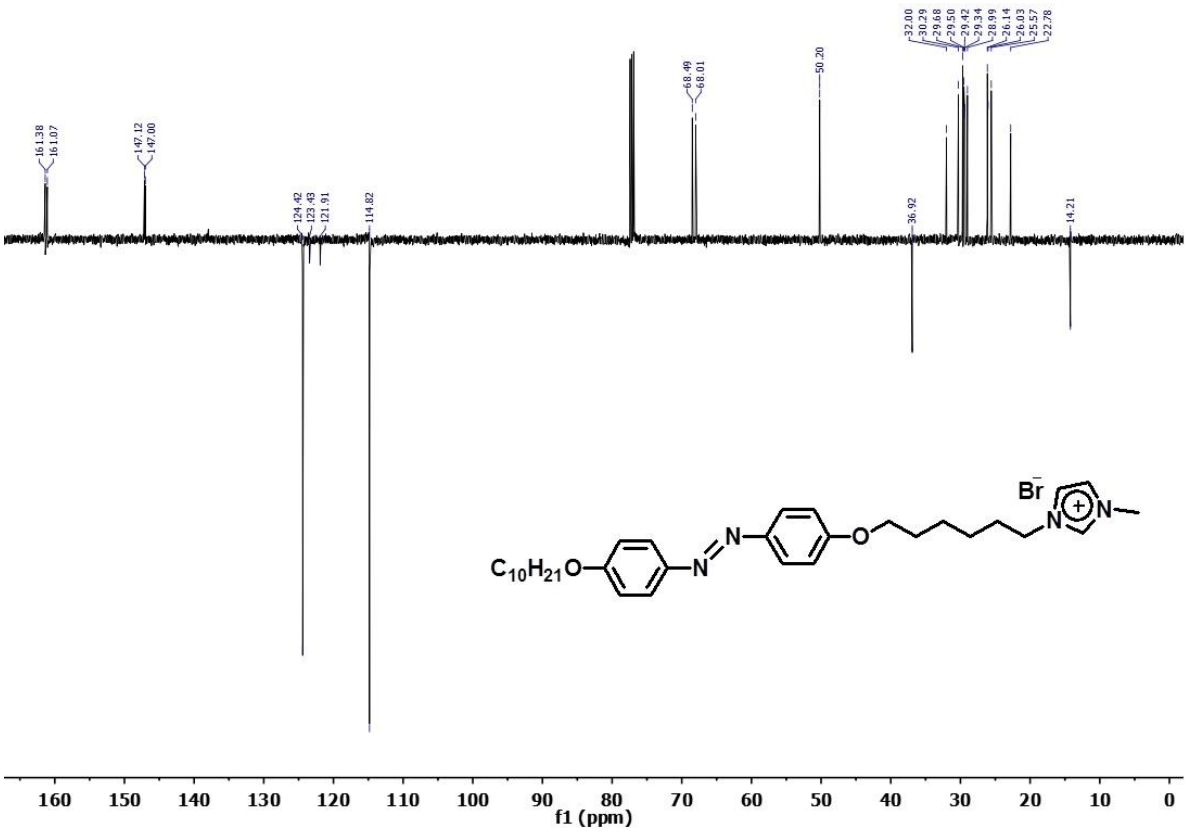
Espectro 41 - Espectro de RMN ^{1}H (500 MHz) em $CDCl_3$ do composto **8a.**



Espectro 42 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **8a.**



Espectro 43 - Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr do composto **8d.**



Espectro 44 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$ do composto **8d.**