



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 Térmicas e Óticas de Materiais Moleculares Conjugados Derivados de Benzilidenocetonas

Alan Ferreira de Araújo

João Pessoa – PB – Brasil
Fevereiro / 2016



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 Térmicas e Óticas de Materiais Moleculares Conjugados Derivados de Benzilidenocetonas

Alan Ferreira de Araújo*

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 / 2016

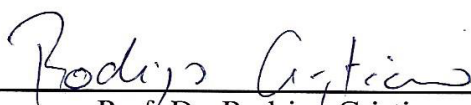
A663s Araújo, Alan Ferreira de.
 Síntese e caracterização das propriedades térmicas e
 óticas de materiais moleculares conjugados derivados de
 benzilidenocetonas / Alan Ferreira de Araújo.- João Pessoa,
 2016.
 95f. : il.
 Orientador: Rodrigo Cristiano
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
 1. Química orgânica. 2. Benzilidenocetonas. 3. Materiais π -
 conjugados. 4. Cristais líquidos.

UFPB/BC

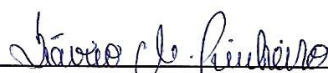
CDU: 547(043)

Síntese e caracterização das propriedades térmicas e óticas de materiais moleculares conjugados derivados de benzilidenocetonas.

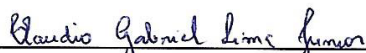
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Alan Ferreira de Araújo e aprovada pela banca examinadora em 26 de fevereiro de 2016.



Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Sávio Moita Pinheiro
Examinador



Prof. Dr. Cláudio Gabriel Lima Júnior
Examinador

À minha mãe Elsimar, dedico.

Agradecimentos

A Deus por me conduzir em meus caminhos e me dar força e paciência nessa trajetória.

À minha família, em especial minha mãe Elsimar Peixoto.

Ao meus pais (que eu não tive) Jessé Felizardo e Sara Bezerra, juntamente com seus filhos Jande e Heron, os quais amo muito e têm acompanhado a minha trajetória até aqui.

A todos os meus amigos da igreja, pela grande amizade cultivada há tempos.

À Universidade Federal da Paraíba – UFPB, ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, e aos funcionários.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro.

Ao professor Rodrigo Cristiano pela orientação e conselhos os quais expandiram minhas ideias e pensamentos sobre Ciência e pesquisa.

Aos professores José Rodrigues, Cláudio Gabriel e Sávio Pinheiro pelas importantes contribuições que deram a esse trabalho.

Ao amigo do “nanolab” Welisson, por me ajudar a “desenferrujar” nos procedimentos experimentais do laboratório, entre muitas outras coisas. À Juliana, Genilson, Thalisson e Fernanda pelos momentos cômicos que tivemos. À Thamires, pela ajuda técnica. À Marília Gabriela (Gabi), em especial, por estar sempre presente. Sou grato de coração por tê-la conhecido. Sou grato pela força e ânimo que ela me proporcionou em momentos mais difíceis.

Aos amigos do LPBS Helivaldo (e Michele), Isabelle, Cláudia, Min-Fu, Priscila, Emmely (Mel), Severino e Sérgio. Aos amigos que fiz no LACOM Antônio Jefferson, Romário, Rafael, Raquel e Alex. Aos amigos que ganhei no LAQA, Francisco, pela ajuda com as medidas de UV-vis, Janete e Josy pelas risadas na fila do RU. A todos do LASOM, pelas medidas de IV, do LCCQS, pelas medidas de DSC e TGA e a Clarissa (LCCQS) pela força e apoio.

Aos técnicos da central analítica, pelas análises de RMN.

A todos os professores que contribuíram para o meu crescimento científico.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ESQUEMAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 MATERIAIS COM ELEVADA CONJUGAÇÃO II.....	18
1.2 MATERIAIS DE BAIXA MASSA MOLECULAR	20
1.2.1 Os Cristais Líquidos	21
1.3 CARACTERIZAÇÃO DE TRANSIÇÕES DE FASES	26
1.4 DIBENZILIDENOCETONAS E APLICAÇÕES.....	26
1.4.1 Sistema Doa-retira (Push-Pull).....	27
2 OBJETIVOS.....	30
2.1 OBJETIVO GERAL	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1 PLANEJAMENTO ESTRUTURAL	32
3.2 PLANEJAMENTO DE SÍNTESE.....	33
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	34
3.3.1 Síntese de Intermediários Benzilidenocetonas com Hidroxilas Livres (2,3 e 4)	35
3.3.2 Síntese das Moléculas Finais 2a-c, 3a-c e 4a-c	38
3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS	46
3.5 PROPRIEDADES ÓTICAS	59
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65
5 SESSÃO EXPERIMENTAL	67

5.1 PROCEDIMENTOS GERAIS.....	67
5.2 SÍNTESES	68
5.2.1 Síntese dos Intermediários Bezilidenocetonas com OH Terminal....	68
5.2.2 Síntese das Moléculas-alvo	70
REFERÊNCIAS.....	78
APÊNDICES	83

RESUMO

Título: Síntese e caracterização das propriedades térmicas e óticas de materiais moleculares conjugados derivados de benzilidenocetonas

Os materiais de baixa massa molecular com elevada conjugação π são interessantes alvos de pesquisa na academia e na indústria. As propriedades apresentadas por tais sistemas contribuem ativamente na produção de dispositivos eletro-óptico, como OLEDs, OFETs e células solares (semicondutores orgânicos). Os cristais líquidos são uma classe importante de materiais de baixa massa molecular devido às propriedades de ordem do estado sólido e fluidez do estado líquido. Com base neste contexto, este trabalho apresenta a síntese e caracterização das propriedades térmicas e óticas de três séries de compostos conjugados derivados de benzilidenocetonas 3,4-dissubstituídas. As estruturas dessas moléculas foram planejadas a fim de se obter materiais que exibam forma de bastão, requisito básico para a estrutura de cristais líquidos calamíticos. Os compostos sintetizados consistem de dibenzilidenocetonas 3-metoxi-4-substituídas com variadas cadeias alquílicas de 4, 10 e 12 átomos de carbono. Grupos cetonas cíclicos e acíclicos separam os anéis aromáticos. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia no Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . As propriedades térmicas foram investigadas através de DSC, MOLP e TGA. Das nove moléculas-alvo sintetizadas, uma apresentou mesomorfismo, três mantiveram estado isotrópico mesmo no resfriamento à temperatura ambiente, e os demais não apresentaram nenhum tipo de mesomorfismo. Os compostos finais apresentaram temperaturas de decomposição na faixa de 215 °C a 345 °C. Os estudos das propriedades óticas foram realizados por Espectroscopia de Ultravioleta em solução. As moléculas sintetizadas apresentaram forte absorção na faixa de 330 nm a 370 nm com elevada absorvidade molar ($\epsilon = 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que, através de nossos estudos, são atribuídas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$.

Palavras-chave: Benzilidenocetonas, materiais π -conjugados, cristais líquidos.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of the thermal and optical properties of conjugated molecular materials derived from benzylidene ketones

The low molecular weight materials with π -conjugated system are widely studied by the academic community and the industry. The properties shown by such systems collaborate are the basis for electro-optical devices such as OLEDs, OFETs and solar cells (organic semiconductors). Liquid crystals compose an important group of low molecular weight materials due to their properties: the order of solid and flow of liquid. In this context, this work presents the synthesis and characterization of the thermal and optical properties of three groups of conjugated compounds derived from benzylidene ketones. The structures of these compound were designed in order to get rod-like structures to form calamitic liquid crystals. The molecules of this work are based on the structure of benzylideneketone 3-methoxy-4-substituted with alkoxy chains of 4, 10 and 12 carbons. Cyclic and acyclic ketones separate the aromatic rings. The target molecules were characterized by spectrometric methods (IR, ^1H and ^{13}C NMR). The thermal properties were investigated by POM, DSC and TGA. One of nine molecules showed mesomorphic phase, three of them did not crystalize on cooling to the room temperature, and the other ones did not show any type of liquid crystalline phase. The thermal decomposition varied from 215 °C to 345 °C. The optical studies were performed in solution by UV spectroscopy. The target compounds exhibited a strong absorption band varying from 330 nm to 370 nm ($\epsilon = 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attributed to the π - π^* electronic transitions.

Keywords: Benzylideneketones, π -conjugated materials, liquid crystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação ilustrativa de moléculas orgânicas contendo elétrons π e seus respectivos níveis de energia: Aumento da conjugação diminui a diferença de energia entre HOMO e LUMO (menor o <i>bandgap</i> e maior a facilidade de promoção do elétron para o estado excitado).	19
Figura 2 – Buracos gerados a partir da promoção dos elétrons a estados excitados.	19
Figura 3 – Semicondutores dopados com materiais doadores ou receptores.	20
Figura 4 – Molécula de cristal líquido discótico	22
Figura 5 – Representação ilustrativa da estrutura de um cristal líquido calamítico. A e B representam a parte rígida (anéis cíclicos centrais); L é o grupo conector (conecta os anéis centrais); R e R', as unidades terminais (parte flexível); e G, grupos laterais.....	23
Figura 6 – Representação das moléculas (bastões azuis) calamíticas organizadas em fase nemática (N).....	24
Figura 7 – Ilustração dos arranjos moleculares das fases SmA (direção das moléculas n diretor paralelo à normal z das camadas) e SmC (n diretor inclina-se em um ângulo θ em relação a z).	24
Figura 8 – Exemplos de algumas estruturas líquido-cristalinas com arquitetura molecular na forma de banana (a), bastão de hóquei (b) e forma de V (c).	25
Figura 9 – Representação estrutural de possíveis padrões de substituição em dibenzilidenocetonas. Os substituintes ligados ao anel aromático variam de acordo com a aplicação ²⁹	27

Figura 10 – Representação do sistema <i>push-pull</i> em um composto dibenzilidenocetona. Os elétrons são empurrados pelo grupo doador, enquanto que os retiradores atraem os elétrons empurrados. As setas curvas representam o sentido do fluxo de elétrons.	28
Figura 11 – Estrutura química das moléculas-alvo deste trabalho.	32
Figura 12 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 2	37
Figura 13 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 2a . .	39
Figura 14 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto 2c em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	40
Figura 15 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto 2c em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	42
Figura 16 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto 3b em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	43
Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto 3b em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	44
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto 4a em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	45
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto 4a em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.	46
Figura 20 – Termograma do composto 2a obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Não há cristalização no resfriamento.	47

Figura 21 – Termograma do composto 2b obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Não há cristalização no resfriamento.	48
Figura 22 – Termograma do composto 2a obtido por DSC no segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Confirmação do estado vítreo.	48
Figura 23 – Tautômeros de derivados do composto 2 interagindo por ligação de hidrogênio. Sistema gerando a forma de bastão, responsável pela anisotropia de forma e natureza vítrea.	49
Figura 24 – Termograma de DSC a 10°C/min no 1º ciclo do composto 2c	50
Figura 25 - Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto 2c	51
Figura 26 – Termograma da molécula 3a obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Não há cristalização no resfriamento.	52
Figura 27 – Termograma do composto 3b obtido por DSC (aquecimento e resfriamento), primeiro ciclo a 10°C/min.	53
Figura 28 – Termograma do composto 3b obtido por DSC (aquecimento e resfriamento), segundo ciclo a 10°C/min.	53
Figura 29 – Fotomicrografias do composto 3b obtido por MOLP (resfriamento) a 10°C/min. Suposta mesofase em torno de 60°C (a,b e c), seguido de cristalização em torno de 45°C (d).	54
Figura 30 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto 3c	55
Figura 31 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto 4b	57

Figura 32 - Curva de análise termogravimétrica do composto 2b a 20 °C/min. Dois eventos de perda de massa podem ser observados. Um no início da decomposição em torno de 342,9 °C e outro em 312,9 °C.	58
Figura 33 - Curva de análise termogravimétrica do composto 3b a 20 °C/min. Temperatura do início da decomposição em torno de 342,9 °C com 80% de perda de massa.....	58
Figura 34 - Curva de análise termogravimétrica do composto 4a a 20 °C/min. Temperatura do início da decomposição em torno de 341,3 °C em 2% de perda de massa.....	59
Figura 35 – Espectro do composto 2c obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L ⁻¹	61
Figura 36 – Espectro do composto 3c obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L ⁻¹	62
Figura 37 – Espectro do composto 4c obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L ⁻¹	62
Figura 38 – Espectro do composto 4a obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L ⁻¹	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos após purificação por recristalização dos compostos 2,3 e 4	37
Tabela 2 – Rendimento após purificação por recristalização das séries 2a-c , 3a-c e 4a-c	39
Tabela 3 – Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo <i>scan rate</i>) dos compostos 2a-c	46
Tabela 4 – Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo <i>scan rate</i>) dos compostos 3a-c	51
Tabela 5 - Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo <i>scan rate</i>) dos compostos 4a-c . Cr = Cristal; Iso = Isotrópico.	56
Tabela 6 – Valores de temperatura de decomposição e perda de massa e descrição da estabilidade térmica dos compostos 2b , 3b e 4a . Os compostos dicondensados apresentam maior estabilidade térmica.	57
Tabela 7 – Valores dos $\lambda_{\text{máx}}$ e dos ϵ dos compostos 2c , 3c , 4c e 4a , indicando deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente.	60

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Análise retro-sintética geral proposta para as moléculas-alvo, onde R' é um grupo metila (para a série de compostos 2a-c) ou um grupo idêntico ao substituinte ligado ao carbono alfa ao grupo cetona (para a série de compostos 3a-c e 4a-c).	33
Esquema 2 – Rota sintética para preparação das moléculas-alvo 2a-c , 3a-c e 4a-c	34
Esquema 3 – Reação de condensação aldólica para a obtenção dos intermediários 2,3 e 4	35
Esquema 4 – Eterificação de Williamson do composto 2 , formando os produtos 2a-c	38
Esquema 5 – Eterificação de Williamson do composto 3 , tendo como produtos os compostos 3a-c	42
Esquema 6 – Eterificação de Williamson do composto 4 , formando os produtos 4a-c	44

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS COM ELEVADA CONJUGAÇÃO π

Os materiais conjugados são de grande interesse na área de eletrônica molecular, devido a uma série de propriedades, tais como luminescência e transporte de cargas (semicondutores orgânicos). Essas propriedades permitem que esses materiais possam desempenhar um papel importante na aplicação em dispositivos como transistores de efeito de campo (FETs), diodos emissores de luz (LEDs) e células solares.¹

As propriedades de luminescência dos materiais conjugados estão diretamente relacionadas às transições eletrônicas entre os orbitais $\pi - \pi^*$.^{2; 3} Já as propriedades de transporte de carga surgem da capacidade de promoção dos elétrons π , localizados em orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO), também chamados de banda de valência, a orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO), chamados de banda de condução, frente a uma fonte de energia (calor, luz, eletricidade...)⁴

Considerando os semicondutores orgânicos, eles devem, além de outros fatores, possuir um sistema com elevada conjugação π , pois quanto maior a conjugação presente na molécula, menor será a energia necessária para excitar o elétron da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO), isto é, menor será o *bandgap* (figura 1). Quando este requisito é cumprido, a energia térmica mínima promove o elétron para estados excitados, e o espaço vazio que é deixado pela saída desse elétron na banda de valência gera um buraco (carga positiva) que pode ser deslocado por essa banda através do material semicondutor, enquanto que na banda de valência, os elétrons, que foram excitados e passaram a ocupá-la, são móveis, podendo haver condução de elétrons, motivo pelo qual é chamada banda de condução.^{5;}

⁶ Esta observação está ilustrada na figura 2.

Grande parte dos compostos orgânicos apenas conduz quando são dopados com materiais tornando os níveis de energia da banda de valência mais altos, ou os níveis de energia da banda de condução mais baixos, e

assim, mais propensos a doarem elétrons extras (dopantes doadores) ou aceitarem elétrons extras (dopantes aceptadores) respectivamente (figura 3).⁷

Figura 1 – Representação ilustrativa de moléculas orgânicas contendo elétrons π e seus respectivos níveis de energia: Aumento da conjugação diminui a diferença de energia entre HOMO e LUMO (menor o *bandgap* e maior a facilidade de promoção do elétron para o estado excitado).

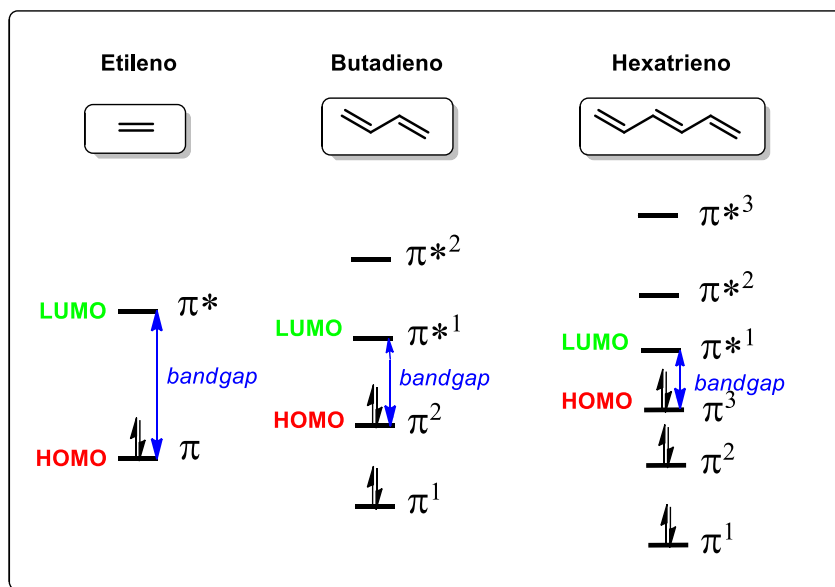
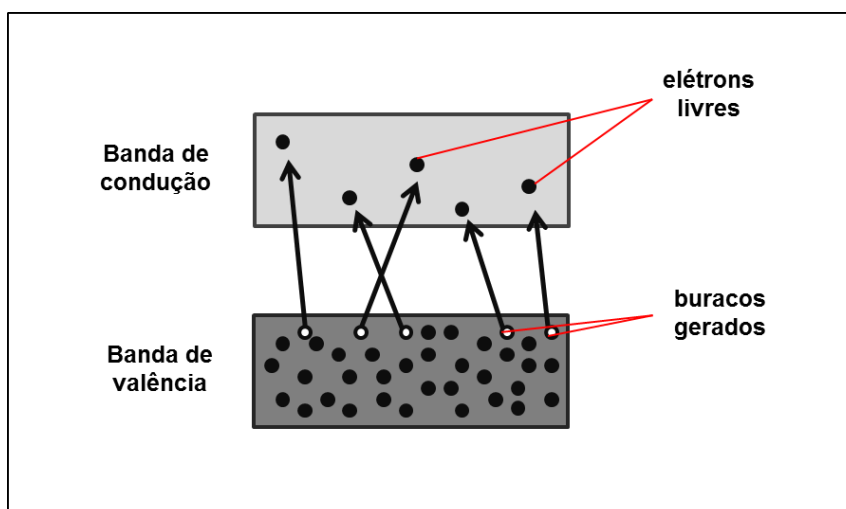


Figura 2 – Buracos gerados a partir da promoção dos elétrons a estados excitados.

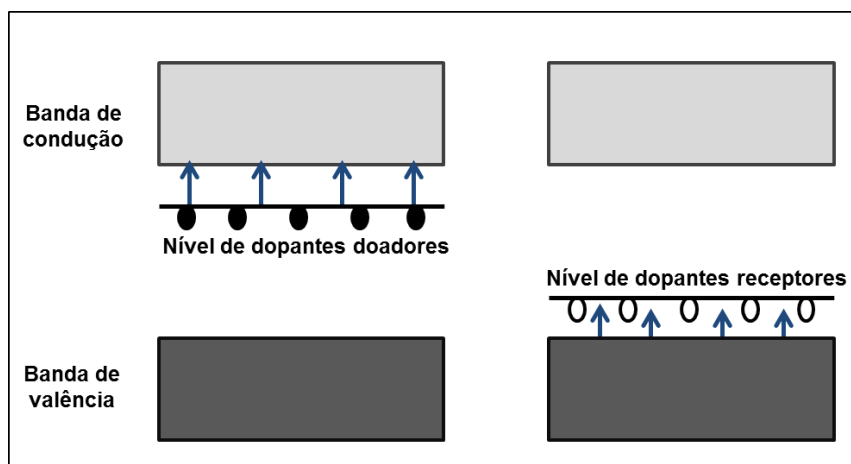


Fonte: adaptado de SALZMANN, 2015.⁷

A influência das moléculas vizinhas no sólido transforma os níveis de energia da espécie isolada em bandas de energia permitidas para o elétron. Assim, quanto mais forte a interação das moléculas mais alargadas são as bandas, o que faz com que os elétrons se movam rapidamente. Contudo, para

que se movam de forma rápida, depende de quão espalhados estão os elétrons, e isso dependerá de uma estrutura de alta organização no estado sólido. Isso é um dos principais problemas que acontecem em processos de condução de carga e luminescência em dispositivos eletro-ópticos orgânicos.⁵

Figura 3 – Semicondutores dopados com materiais doadores ou receptores.



Fonte: adaptado de SALZMANN, 2015.⁷

1.2 MATERIAIS DE BAIXA MASSA MOLECULAR

Filmes de boa qualidade estão diretamente relacionados à estabilidade térmica e, em geral, se busca materiais de elevado ponto de fusão e decomposição. Os materiais poliméricos, os quais são os mais utilizados atualmente com esse fim, possuem a desvantagem de serem acarretados de impurezas e imperfeições que influenciam no espalhamento dos elétrons diminuindo a eficiência do material. Ao contrário, os materiais de baixa massa molar, tais como os cristais líquidos, que são capazes de formar filmes estáveis, são molecularmente uniformes e podem ser purificados com a utilização de técnicas conhecidas, além de formar estruturas macroscopicamente organizadas mais eficientes em dispositivos eletro-ópticos.⁵

Embora os materiais de baixa massa molecular possuam a desvantagem de serem insolúveis e inadequados para deposição do material sobre o substrato via técnica de *spin-coating*, estes são aplicados no substrato

via deposição a vácuo. Então, materiais de baixa massa molar, contendo em sua estrutura a quebra de planaridade e longas cadeias alifáticas terminais, que melhorariam a solubilidade em solventes orgânicos, processabilidade e organização estrutural formada por possíveis arranjos em fases líquido-cristalinas são alvos de pesquisa bem interessantes.⁸

1.2.1 Os Cristais Líquidos

Os cristais líquidos constituem materiais eletrônicos moleculares os quais combinam as propriedades de ordem do estado sólido e a fluidez do estado líquido.⁹ Esta combinação de propriedades permite que os cristais líquidos adquiram uma série de aplicações em vários campos científicos, como a Química, a Física e a Engenharia. No desenvolvimento de novos materiais orgânicos funcionais, os cristais líquidos demonstram potenciais substanciais. Em geral, os cristais líquidos possuem uma série de características comuns. Eles são moléculas polarizáveis contendo uma unidade central rígida (forma de bastão ou forma de disco) com um sistema de elétrons π estendidos e uma ou mais partes terminais flexíveis (cadeias alquílicas lineares).¹⁰ Tais características os tornam componentes ativos em mostradores planos (Liquid Crystal Displays, LCDs) de celulares, *tablets*, *laptops* e outros, além do uso em moduladores de luz, materiais fotônicos, sabões e detergentes, polímeros, elastômeros, músculos e pele artificiais, sensores químicos e elétricos, liberação controlada de fármacos etc.¹¹ As fases líquido-cristalinas, comumente denominadas mesofases, palavra que deriva de *mesomorfismo* (do grego *Mesos Morphe* – entre dois estados), são exibidas em temperaturas intermediárias à fase cristal e à fase líquida.

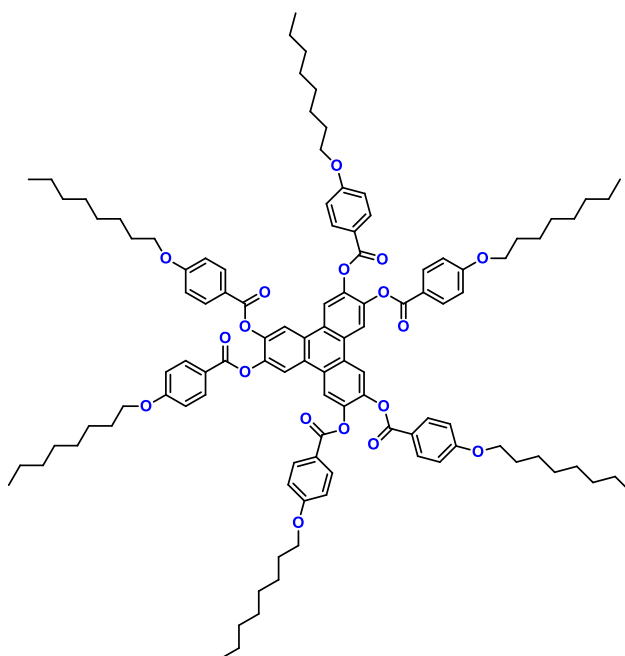
1.2.1.1 Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos termotrópicos representam uma das classes de materiais mais importantes com propriedades otimizadas nas aplicações em dispositivos eletro-ópticos.^{12,13} Os cristais líquidos dessa classe são formados por moléculas que possuem elevada anisometria geométrica em que a unidade

que gera o mesomorfismo é a própria molécula. As mesofases, como o próprio nome sugere, são dependentes principalmente da temperatura. Conforme sua forma molecular, os cristais líquidos termotrópicos são classificados em *discóticos* e *calamíticos*.

As moléculas de cristais líquidos *discóticos* consistem de um centro aromático rígido e de várias cadeias alquílicas perifericamente ligadas ao grupo central (figura 4), e existe em várias fases, como colunar, nemática e isotrópica, dependendo da temperatura, composição e estrutura molecular.⁸ As transições de fase termodinâmicas resultam da competição entre o ganho entálpico do estaqueamento π dos centros rígidos e o ganho entrópico da natureza flexível das cadeias alquílicas. Na fase colunar, a auto-organização unidimensional das moléculas na forma de disco exibem com frequência alta mobilidade de transporte de carga somente ao longo do eixo colunar.¹⁴ Esta propriedade anisotrópica ganhou interesse considerável para potencial aplicação na eletrônica orgânica, tal como os transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz e dispositivos fotovoltaicos.¹⁵

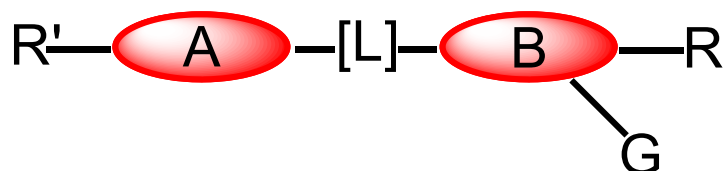
Figura 4 – Molécula de cristal líquido discótico



Fonte: adaptado de COLLINGS,1997.⁸

Os cristais líquidos do tipo calamítico possuem uma estrutura alongada, em forma de bastão (do inglês *rod-like*) que é responsável pela anisotropia de forma¹⁶. Conforme apresenta a figura 5, nota-se que os cristais líquidos calamíticos são constituídos de uma parte rígida central com dois ou mais anéis aromáticos ou heteroaromáticos (A e B). Os anéis podem estar ligados entre si diretamente ou por meio de grupos conectores (L), que são, em geral, grupos funcionais, tais como N=N, N=C, C=C, COO. O grupo conector pode também ser o metal que pode estar complexado aos centros aromáticos, formando o que chamamos de metalomesógeno¹⁷. As partes terminais são, em geral, formadas por longas cadeias alifáticas lineares diretamente ligadas ao anel ou por meio de ligação éter, como o grupo alcóxila. Podem ser ainda inseridos grupos polares na parte aromática de diversos tipos e tamanhos, para o melhoramento do perfil mesomórfico.

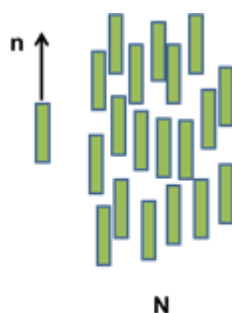
Figura 5 – Representação ilustrativa da estrutura de um cristal líquido calamítico. A e B representam a parte rígida (anéis cíclicos centrais); L é o grupo conector (conecta os anéis centrais); R e R', as unidades terminais (parte flexível); e G, grupos laterais.



Fonte: adaptado de BROWN, 1986.¹⁶

Ainda referente aos cristais líquidos calamíticos, estes podem apresentar, em geral, dois tipos de mesofases: *nemática* e *esmélicas*.¹⁸ A fase nemática, representada pela letra N, é a que está mais próxima da fase líquida isotrópica, possuindo menor ordem molecular, mas que mantém a ordem orientacional, onde o eixo molecular mais longo aponta para uma direção média preferencial de um vetor diretor *n* (figura 6). A fase nemática é a mais estudada e aplicada em dispositivos eletro-ópticos.¹⁹

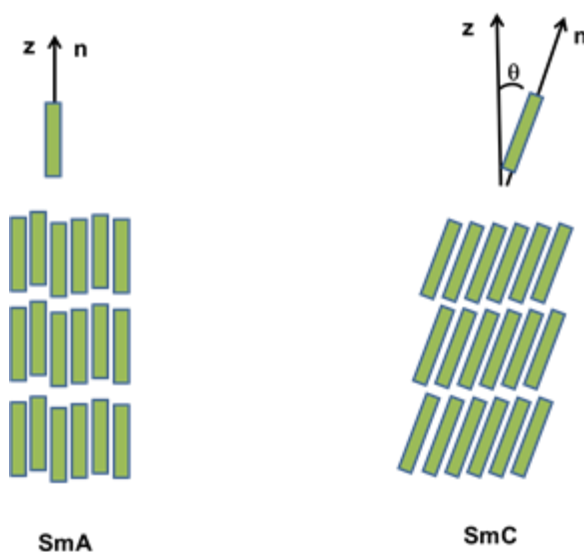
Figura 6 – Representação das moléculas (bastões verdes) calamíticas organizadas em fase nemática (N).



Fonte: adaptado de COLLINGS, 1997.⁸

Comparado à fase nemática, as fases esmélicas, representadas por Sm, possuem maior ordem molecular, próximo da fase cristalina. Apresentam estruturas arranjadas em camadas. Os tipos de fases esmélicas são representadas por letras (SmA, SmB, SmC,...) que são diferenciadas pela orientação da direção preferencial das moléculas (vetor diretor n) em relação à normal da camada (z). As mais comumente detectadas são as mesofases SmA e SmC (figura 7). Na fase SmA, os eixos moleculares longos estão orientados na direção do vetor n diretor, que está paralelo à normal z da camada, enquanto que na fase SmC, a direção do vetor diretor n está inclinado em um ângulo θ em relação ao vetor normal z da camada.

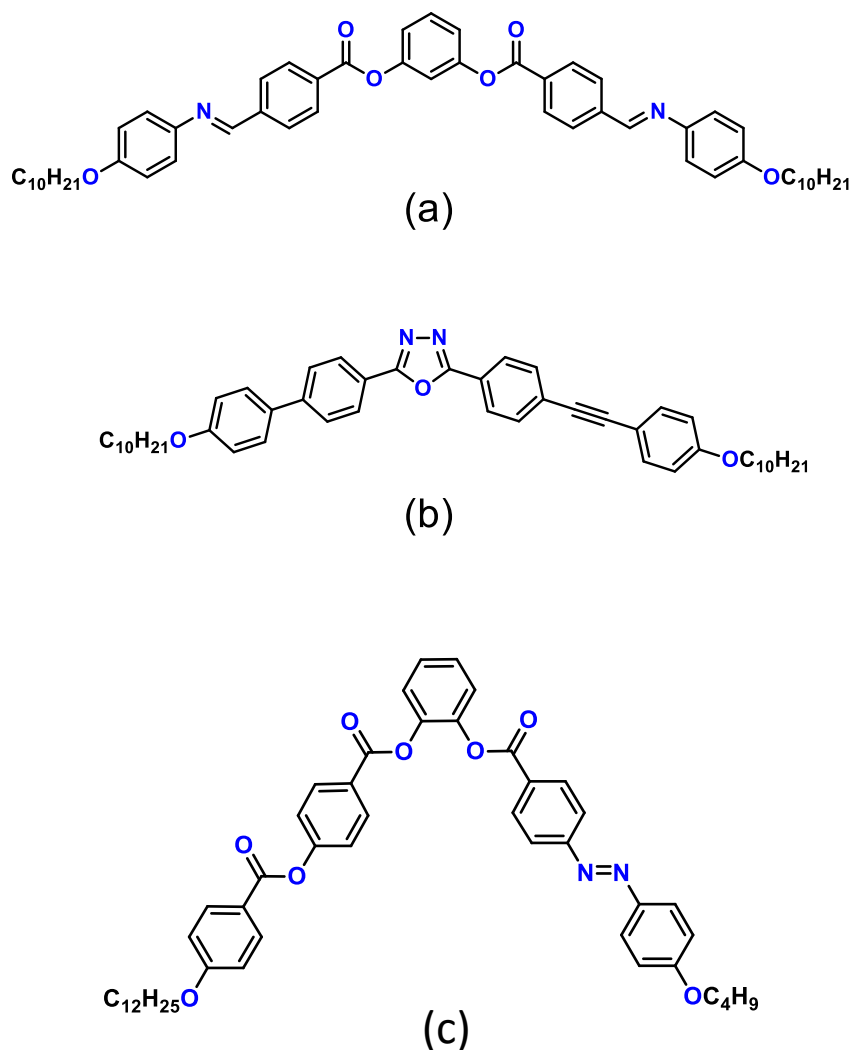
Figura 7 – Ilustração dos arranjos moleculares das fases SmA (direção das moléculas n diretor paralelo à normal z das camadas) e SmC (n diretor inclina-se em um ângulo θ em relação a z).



Fonte: adaptado de COLLINGS, 1997.⁸

Existem, também, novas classes recentemente estudadas de cristais líquidos termotrópicos, que são chamadas de cristais líquidos não convencionais. Estes possuem formas geométricas diferentes das estudadas até aqui, tais como os centros curvados na *forma de banana*²⁰ (figura 8a), forma de *bastão de hóquei*²¹ (figura 8b), *forma de V*²² (figura 8c), entre outros.

Figura 8 – Exemplos de algumas estruturas líquido-cristalinas com arquitetura molecular na forma de banana (a), bastão de hóquei (b) e forma de V (c).



1.3 CARACTERIZAÇÃO DE TRANSIÇÕES DE FASES

Um material quando submetido a um aquecimento, a energia aplicada neste sistema rompe a rede cristalina provocando a formação da mesofase. Com o aumento continuado da temperatura, o sistema receberá energia suficiente para se tornar um líquido isotrópico. As técnicas de análise térmica permitem a detecção das transições de fases provenientes do aumento e/ou diminuição da temperatura. As técnicas utilizadas para caracterizar mesofases são, basicamente, a *microscopia ótica de luz polarizada* (MOLP) e *calorimetria diferencial de varredura* (DSC).

O uso da MOLP é a etapa preliminar, e muitas vezes suficiente, para o entendimento e determinação do tipo de fase analisada no material. O microscópio é acoplado a um equipamento regulador de temperatura e é utilizado para a observação de texturas do material quando sandwichado entre duas placas de vidro e sujeito à travessia de luz polarizada. As texturas líquido-cristalinas são bem específicas, podendo ser comparadas com um banco de dados da literatura de padrões característicos.^{23;24}

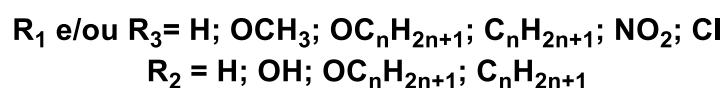
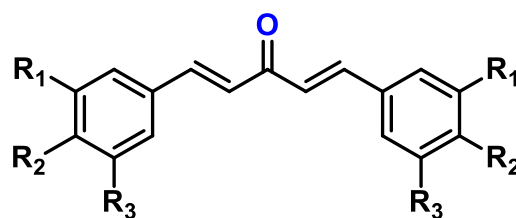
A técnica de DSC, aliada a MOLP, é importante para a determinação das entalpias envolvidas nas transições de fase. Com esta técnica, é possível medir as energias absorvida ou liberada pelo material durante uma transição de fase. Sendo uma técnica bastante sensível, os valores das temperaturas e entalpias de transição são determinadas com maior precisão, embora não seja possível a identificação das mesofases. Sendo assim, a técnica é aliada a MOLP, para relacionar as texturas das fases a suas temperaturas e energias envolvidas.

1.4 DIBENZILIDENOCETONAS E APLICAÇÕES

As dibenzilidenocetonas são moléculas que possuem em sua estrutura dois anéis aromáticos diretamente ligados a um grupo cetona cíclico ou acíclico (propanona, cicloexanona etc.) α,β -insaturado, formando um sistema π conjugado (figura 9). Os anéis aromáticos podem possuir grupos substituintes doadores e/ou retiradores de elétrons, tais como o grupo metoxila, halogênios,

etc. As propriedades deste tipo de estrutura tornam estes compostos materiais com grande versatilidade, que abrangem estudo biológico,^{25; 26; 27} estudos de óptica não linear²⁸ e formação de complexos.²⁹ Se um grupo alquila ou alcoxila estiver ligado aos anéis aromáticos, tais compostos podem, assim, adquirir a forma de bastão, o que pode torná-los potenciais candidatos a cristais líquidos termotrópicos.³⁰ As dibenzilidenocetonas podem ainda ser potenciais candidatas ao uso de dopantes em cristais líquidos nemáticos para estudos eletro-ópticos e absorção/emissão polarizada por alinhamento molecular, assim como a classe de compostos contendo grupos benzotiadiazóis.^{31; 32} Não obstante, as moléculas de dibenzilidenocetonas são, também, utilizadas como intermediários na síntese de cristais líquidos poliméricos, também chamados de polímeros mesomórficos.³³

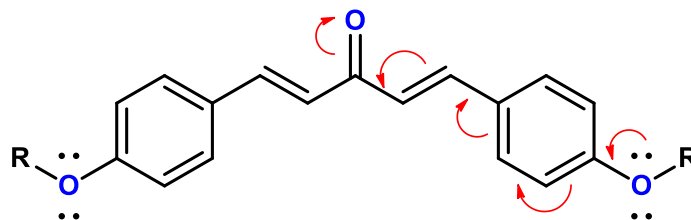
Figura 9 – Representação estrutural de possíveis padrões de substituição em dibenzilidenocetonas. Os substituintes ligados ao anel aromático variam de acordo com a aplicação²⁸.



1.4.1 Sistema Doa-retira (Push-Pull)

Quando o substituinte ligado ao anel aromático na posição *para* (posição que permite maior conjugação do sistema) é um grupo doador de elétrons, visto que o grupo cetona conjugado é retirador, haverá de forma mais ou menos intensa um efeito chamado sistema *push-pull* (ver figura 10).^{34; 35}

Figura 10 – Representação do sistema *push-pull* em um composto dibenzilidenocetona. Os elétrons são empurrados pelo grupo doador, enquanto que os retiradores atraem os elétrons empurrados. As setas curvas representam o sentido do fluxo de elétrons.



Moléculas com o efeito *push-pull*, em maior ou menor extensão, possuem propriedades ópticas não lineares que estão diretamente relacionadas às transições intensas de transferência de carga intramolecular envolvendo o sistema π do anel, juntamente com o grupo doador ligado a ele, e o sistema π do grupo retirador.^{36; 37} As não linearidades ópticas nesses sistemas são favorecidas também pela planaridade da estrutura molecular, pois quanto maior a mobilidade dos elétrons π , maiores são as polarizabilidades induzidas na molécula.^{37; 38} Sistemas assim têm despertado grande interesse em estudos e aplicações no campo da Física e da Engenharia.³⁹

Considerando que os estudos óptico de moléculas derivadas de benzilidenocetonas têm sido pouco explorados, este trabalho apresenta a síntese e caracterização das propriedades térmicas e óticas de três séries de compostos conjugados derivados de benzilidenocetonas 3,4-dissubstituídas, na tentativa de detectar estados mesomórficos, visto que suas estruturas apresentam anisotropia de forma (forma de bastão).

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de materiais funcionais de baixa massa molar baseados em benzilidenocetonas 3,4-dissubstituídas com centro conjugado, sendo os substituintes grupos doadores de elétrons, onde um desses grupos possuem cadeias alifáticas de variados tamanhos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projetar e sintetizar de moléculas baseadas na estrutura de benzilidenocetonas 3,4-dissubstituídas ligados a cadeias alifáticas de diversos tamanhos (quatro, dez e doze átomos de carbono), e grupos laterais polares;
- Caracterizar das moléculas sintetizadas empregando técnicas espectrométricas de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C ;
- Estudar as propriedades térmicas dos compostos finais, empregando as técnicas de Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Investigar as propriedades óticas em solução, empregando a espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

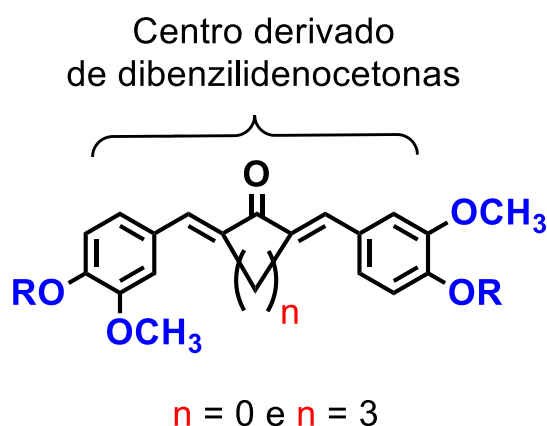
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO ESTRUTURAL

O planejamento prévio levou em consideração fatores como os centros derivados de dibenzilidenocetonas (figura 11), utilizando cetonas cíclicas e acíclicas (acetona e ciclohexanona). A estrutura apresenta ainda dois grupos substituintes ligados ao anel aromático, tais como o grupo metoxila e grupos alcóxi variando o tamanho da cadeia alifática entre 4 e 12 átomos de carbono. Estudos da literatura³⁰ relatam que centros desse tipo podem apresentar comportamento líquido cristalino, além de serem utilizadas como intermediários importantes na síntese de polímeros mesomórficos.³³

Figura 11 – Estrutura química das moléculas-alvo deste trabalho.

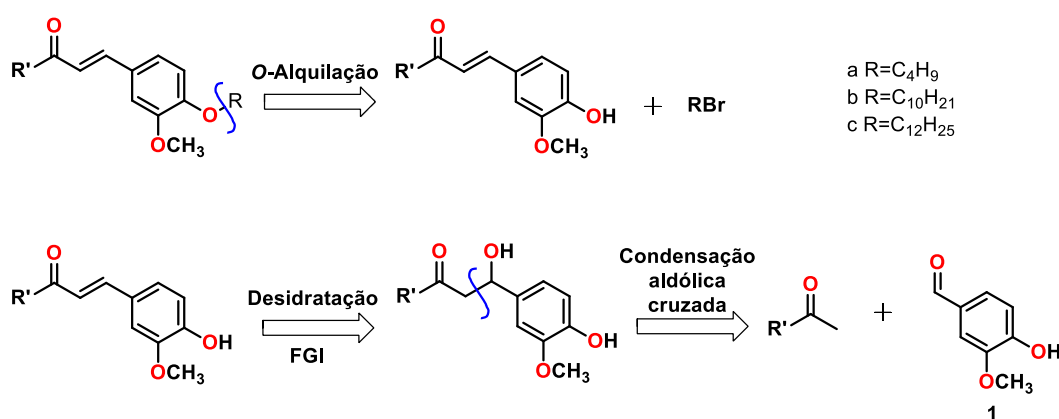


Os grupos alcoxi conectados ao anel aromático favorecem a formação do sistema *push-pull* – o qual pode ocorrer em maior ou menor extensão – entre o grupo doador alcoxi e o grupo retirador carbonila, podendo haver transições de transferência de carga intramoleculares, adquirindo, assim, propriedades óticas não-lineares.^{37; 38; 39}

3.2 PLANEJAMENTO DE SÍNTESE

Para a síntese das moléculas-alvo propostas, foi planejada uma análise retro-sintética abordando sínteses que envolvem reações de condensação aldólica e eterificação de Williamson. Esta análise é apresentada a seguir no esquema 1.

Esquema 1 – Análise retro-sintética geral proposta para as moléculas-alvo, onde R' é um grupo metila ou um grupo idêntico ao substituinte ligado ao carbono alfa ao grupo cetona.



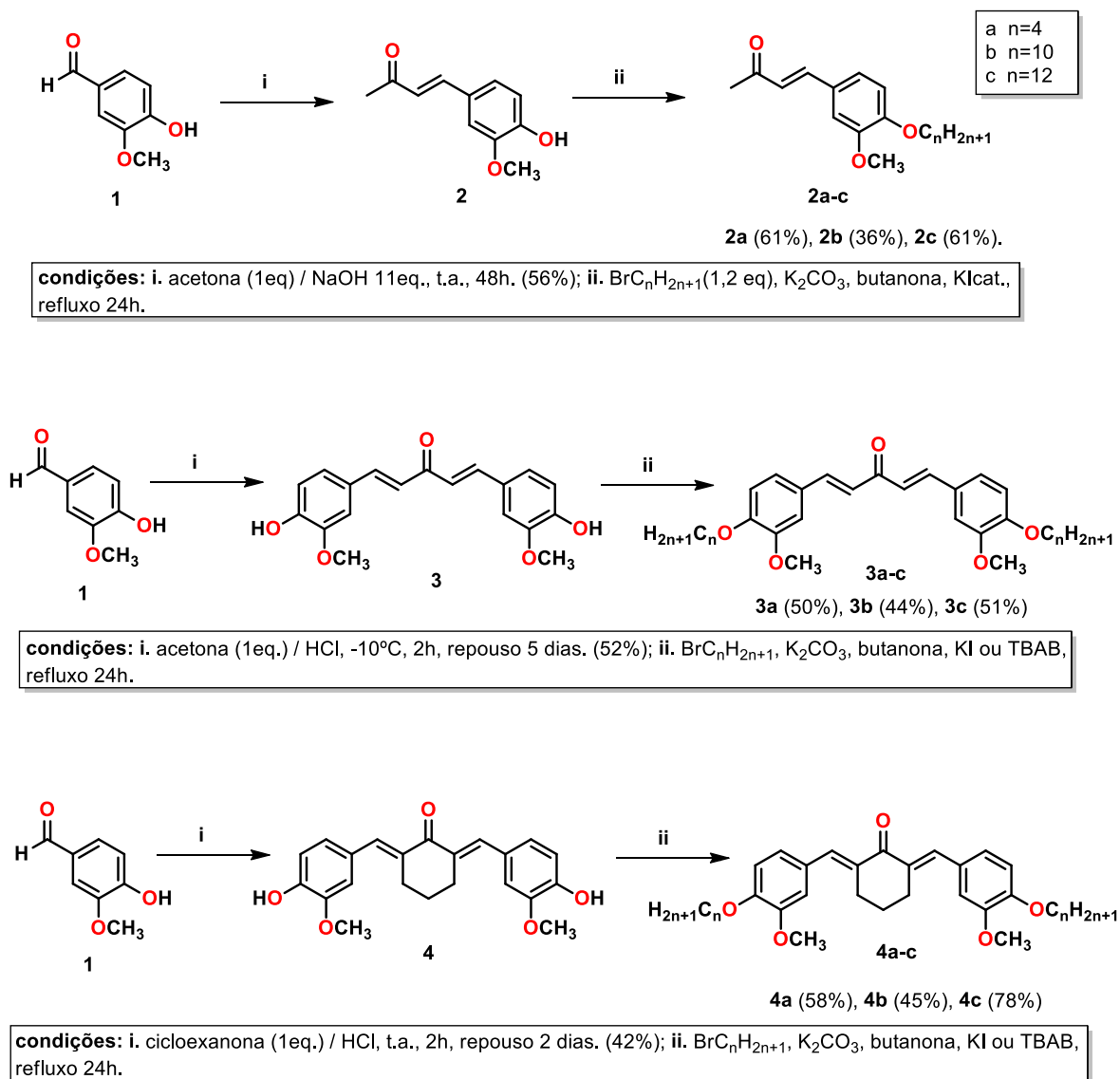
A primeira desconexão está baseada na retro-reação de O-alquilação (eterificação de Williamson) – entre o bromoalcano, com cadeias carbônicas lineares de diferentes tamanhos e o produto de condensação aldólica, para a obtenção dos compostos finais. A segunda desconexão está baseada na desidratação envolvida em uma das etapas da reação de condensação aldólica, para a obtenção dos compostos hidroxilados. A última desconexão tem como base a reação de condensação aldólica cruzada tendo como reagentes a cetona correspondente, dispondo de hidrogênios ácidos, hidrogênios α à carbonila, e a vanilina (**1**).

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

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

Todos os compostos finais foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H) e ^{13}C (RMN ^{13}C). Todos os compostos finais **2a-c**, **3a-c** e **4a-c** são inéditos.

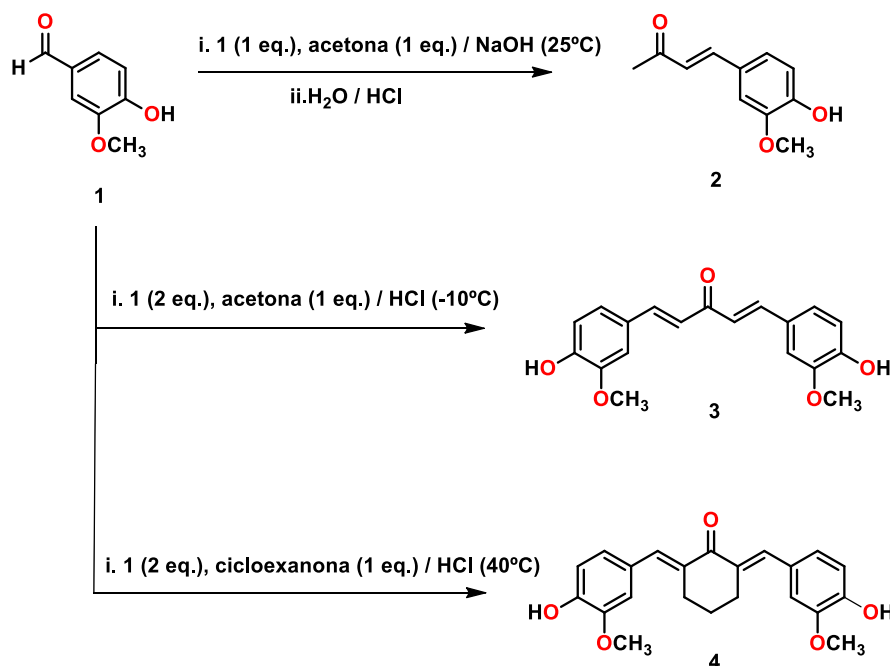
Esquema 2 – Rota sintética para preparação das moléculas-alvo **2a-c, **3a-c** e **4a-c****



3.3.1 Síntese de Intermediários Benzilidenocetonas com Hidroxilas Livres (2,3 e 4)

Os compostos **2,3** e **4** foram preparados via reação de condensação aldólica cruzada, onde ocorre a condensação da carbonila da Vanilina (**1**), obtida comercialmente, com as cetonas correspondentes (esquema 3).

Esquema 3 – Reação de condensação aldólica para a obtenção dos intermediários **2,3** e **4**.



As reações de condensação de carbonila ocorrem entre dois compostos carbonílicos e envolvem uma combinação de etapas de adição nucleofílica e substituição α . Um dos compostos carbonílicos é convertido em um íon enolato nucleófilo e se adiciona ao grupo carbonila eletrofílico do segundo composto. Desta forma, o composto nucleofílico sofre uma reação de substituição α e o composto eletrofílico sofre adição nucleofílica. Os aldeídos ou cetonas β -hidroxi formadas a partir de reações aldólicas podem ser facilmente desidratados dando origem às enonas conjugadas ou produtos α,β -insaturados. A maioria dos álcoois é resistente à desidratação por base, pois o íon hidróxido é um grupo abandonador ruim, porém os produtos aldólicos se desidratam facilmente por causa do grupo carbonila α,β -insaturado. Em condições básicas, um

hidrogênio ácido é removido, dando origem a um íon enolato que expulsa o grupo abandonador hidroxila ($-OH$) em uma reação E1cB. Já em condições ácidas é formado um enol, o grupo hidroxila é então protonado e a água é liberada em uma reação E1 ou E2.⁴⁰

A reação de condensação aldólica cruzada, executada neste trabalho, diferencia-se no fato de que um dos compostos carbonílicos não possui hidrogênio α (vanilina), não podendo formar, portanto, um íon enolato para se tornar um doador, contendo, em contrapartida, um grupo carbonila desimpedido, tornando-se um bom receptor de nucleófilos. Tal fato leva à formação de um único produto, não havendo a possibilidade de misturas.

As sínteses dos compostos **2**, **3** e **4** seguiram métodos com base na literatura,⁴¹ com algumas modificações na etapa de purificação (esquema 3). Estes foram caracterizados por meio de ponto de fusão e espectroscopia no infravermelho (apêndice).

Podemos observar no esquema que o processo de síntese desses intermediários é relativamente simples, onde, na primeira reação, é utilizado apenas um equivalente de vanilina (**1**) para um equivalente de acetona em meio básico para formar o produto monocondensado (**2**). Na segunda e terceira reações, foram utilizados dois equivalentes de vanilina para um equivalente do grupo cetona correspondente, em meio ácido, para formar o produto dicondensado (**3** e **4**). Devido à volatilidade da propanona, a segunda reação foi feita à temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que a terceira reação não houve esta necessidade, visto que a ciclohexanona possui um ponto de ebulição mais elevado.

O espectro de infravermelho (figura 12) referente ao composto **2** indica o sucesso da síntese. Podem-se destacar as bandas características de estiramento O-H em 3330 cm^{-1} , estiramento C-H de carbono sp^3 em 3001 cm^{-1} e 2949 cm^{-1} , estiramento C=O de carbonila de cetona α,β insaturada em 1670 cm^{-1} e estiramentos C=C de aromáticos em 1635 cm^{-1} e 1585 cm^{-1} .

Os pontos de fusão dos compostos intermediários sintetizados estão próximos dos compostos vistos na literatura^{41; 42}.

Figura 12 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 2.

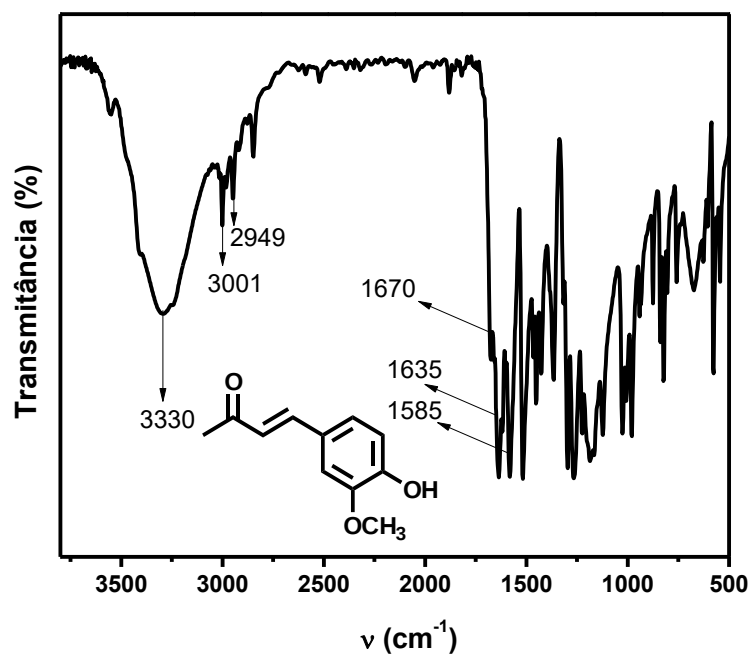
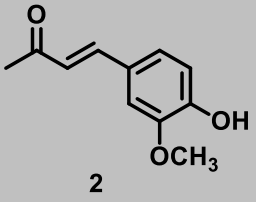
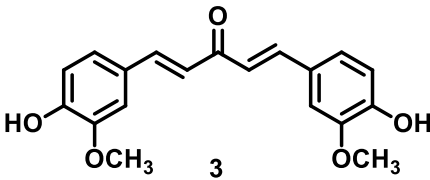
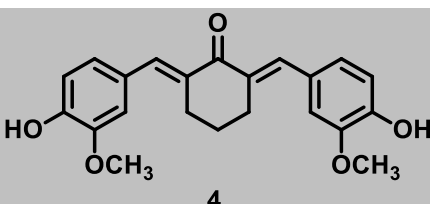


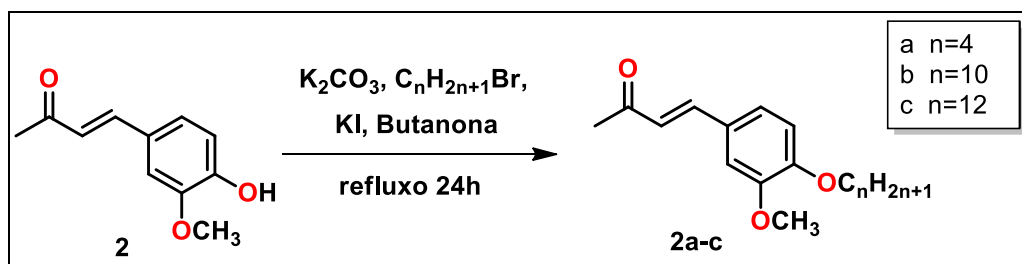
Tabela 1 – Rendimentos após purificação por recristalização dos compostos 2,3 e 4.

Compostos	Rendimentos (%)	Ponto de Fusão (°C)
 2	56	126-130 (126-128) ⁴²
 3	52	101-103 (98-99) ⁴¹
 4	42	178 (178-179) ⁴¹

3.3.2 Síntese das Moléculas 2a-c, 3a-c e 4a-c

A partir das benzilidenocetonas **2**, **3** e **4** previamente sintetizadas, foram realizadas reações de eterificação de Williamson (esquema 4), na qual o íon alcóxido reage com um haleto de alquila primário em uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2).

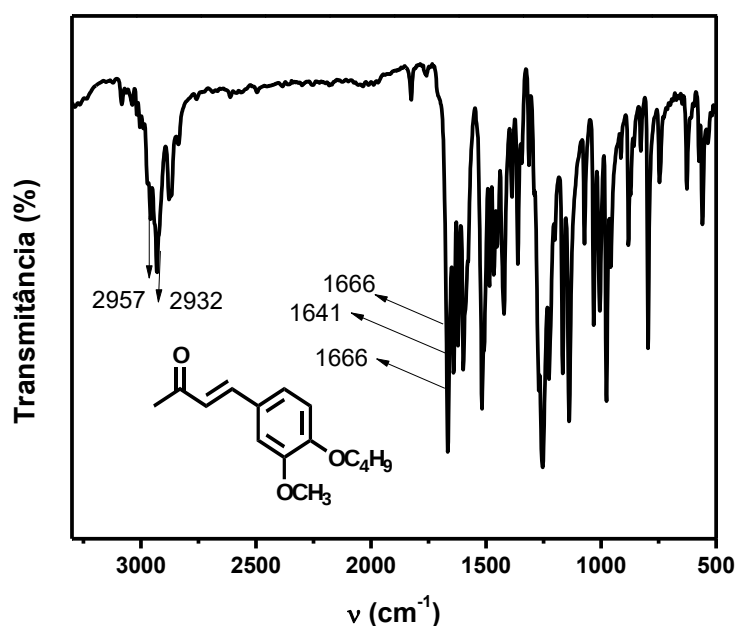
Esquema 4 – Eterificação de Williamson do composto **2**, formando os produtos **2a-c**.



O mecanismo S_N2 acontece em uma única etapa onde não há formação de intermediários e um dos fatores que podem afetar a velocidade de reação é o solvente. Os solventes próticos, geralmente, não são ideais 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, que forma o nucleófilo reativo para posterior ataque ao substrato, um brometo de alquila primário. Estas reações ocorrem em meio heterogêneo, o que 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 forte nucleófilo, assim reage com o brometo de alquila. Por ser um bom grupo abandonador, o íon iodeto acelera a reação de substituição do íon alcóxido.⁴⁰

Figura 13 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2a**.



O espectro de infravermelho da figura 13 confirma a formação do produto eterificado. Destacam-se o “desaparecimento” da banda de estiramento O-H das hidroxilas livres, as bandas de estiramento C-H de carbono sp^3 em 2957 cm^{-1} e 2932 cm^{-1} , estiramento C=O de carbonila α,β insaturada em 1666 cm^{-1} , e estiramento C=C de aromáticos em 1641 cm^{-1} .

Tabela 2 – Rendimento após purificação por recristalização das séries **2a-c**, **3a-c** e **4a-c**.

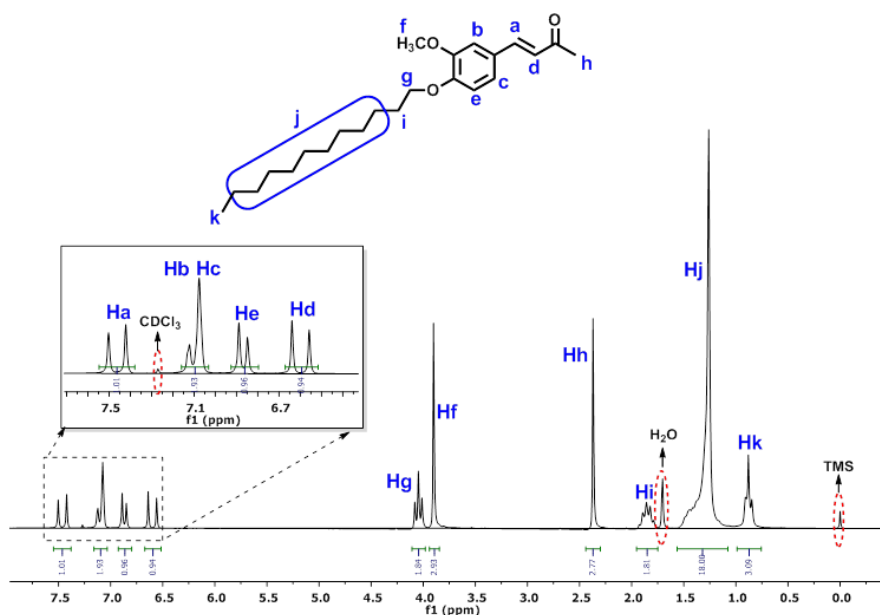
Composto	Rendimento (%)	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
2a	61	78-80
2b	36	54-57
2c	61	61
3a	50	88-90
3b	44	82,6
3c	51	81
4a	58	122-124
4b	45	82-84
4c	78	79-80

Os rendimentos das moléculas-alvo encontram-se na tabela 2. Nela, podemos observar que os valores dos rendimentos foram bem variáveis, justificado por perda de material no processo de recristalização. É importante considerar que a escolha do solvente, bem como sua quantidade é de extrema importância no processo. Em alguns casos, como no **2b**, a quantidade de solvente (hexano), acima do necessário, acarreta no aumento da solubilidade ainda a frio, levando em consideração as interações de London entre a parte apolar da molécula (cadeia alquílica) e o hexano, e, conseqüentemente na perda de material, durante a filtração. A quantidade e a escolha adequadas do solvente exercem influência significativa em valores razoáveis de rendimento.

A variação de ponto de fusão entre as moléculas-alvo são como o esperado, se comparados levando em conta o número de carbonos da cadeia alquílica e a parte polar em sua estrutura. Os compostos com menor cadeia alquílica destacam a porção polar da carbonila a qual possui um dipolo permanente e fortes interações intermoleculares, o que torna, conseqüentemente, seus pontos de fusão maiores.

A figura 14 mostra o espectro de RMN ^1H para o composto **2c**. Os compostos **2a** e **2b** possuem sinais semelhantes, diferenciando apenas nos sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica.

Figura 14 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **2c** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.

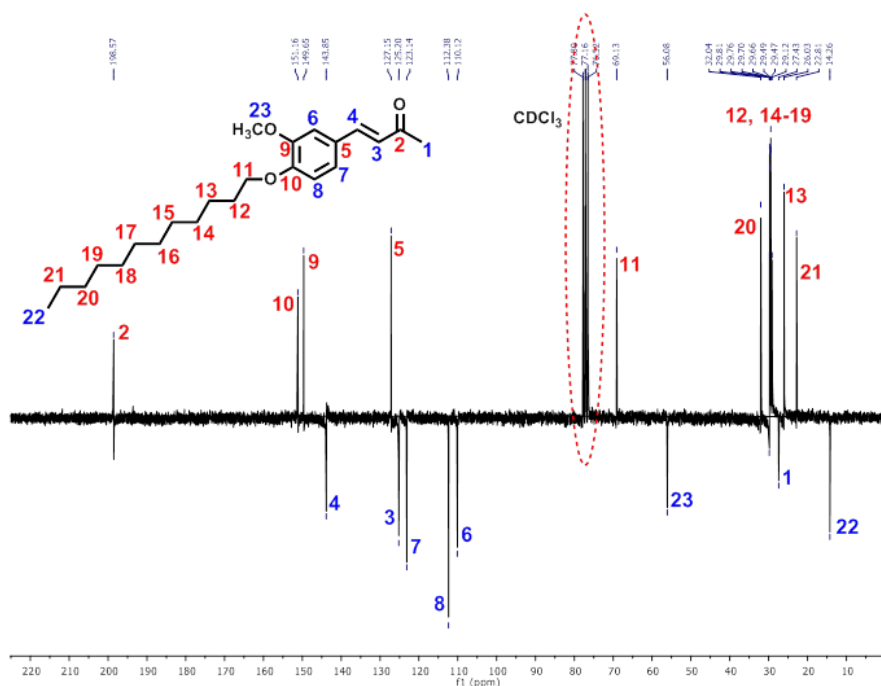


Podemos observar, na região de campo baixo, os sinais, referentes aos hidrogênios aromáticos Hb e Hc, em 7,10 ppm ($J = 9,1$ Hz) e He, em 6,87 ppm ($J = 8,1$ Hz). Os dois prótons vinílicos Ha e Hd separam-se em dois dubletos: um em 7,46 ppm, abaixo dos sinais dos hidrogênios do anel aromático, e outro em 6,60 ppm, acima dos deslocamentos dos hidrogênios do anel. O hidrogênio Ha, ligado ao carbono que carrega o anel aromático, tem maior deslocamento químico, já que reside no carbono- β mais pobre em elétrons do sistema carbonila α,β -insaturado, além de estar em uma área desblindada do campo anisotrópico gerado pelos elétrons π do anel aromático. O valor da constante de acoplamento é de 16,2 Hz, típico de acoplamento *trans* próton-próton por meio de uma ligação dupla. O isômero *cis* exibe menor valor de J .⁴³ Pode-se notar em uma área um pouco mais blindada, o tripleto referente aos hidrogênios metilênicos (Hg), com deslocamento químico de 4,05 ppm ($J = 6.80$ Hz), o que prova que a reação de eterificação de Williamson ocorreu com sucesso. Próximo ao tripleto dos hidrogênios Hg, encontra-se o singlete, 3,90 ppm, referente aos hidrogênios do carbono ligado ao oxigênio da metoxila (Hf). Em 2,37 ppm, encontra-se o singlete referente aos hidrogênios metílicos do carbono ligado à carbonila (Hh). Em uma área mais blindada, existem o duplo duplete (1,84 ppm) correspondente aos prótons metilênicos β ao oxigênio ligado ao anel aromático (Hi), o multiplete (1,56 – 1,08 ppm) referente a maior parte dos prótons da cadeia alquílica e, por fim, o tripleto (0,88 ppm) correspondente aos hidrogênios metílicos da cadeia alquílica (Hk).

O espectro de RMN ^{13}C (figura 15) do composto **2c**, obtido pela técnica APT, confirma a estrutura desta molécula. Em 198,6 ppm encontra-se o sinal do carbono carbonílico, em 151,1, 149,6 e 127,1 ppm, encontram-se os sinais dos carbonos não hidrogenados do anel aromático. Em 123,1, 112,4 e 110,1 ppm estão localizados os sinais dos carbonos hidrogenados do anel aromático. O sinal em 69,1 ppm é referente ao carbono diretamente ligado ao oxigênio do grupo dodeciloila, o que prova a formação do produto de reação da eterificação de Williamson. Na região entre 32,0 e 14,3 ppm encontram-se os sinais dos carbonos da cadeia alquílica, incluindo o carbono da metila terminal, e em 26,0 ppm encontra-se o sinal referente ao carbono da metila ligada ao grupo carbonila. Os sinais dos carbonos vinílicos possuem deslocamentos

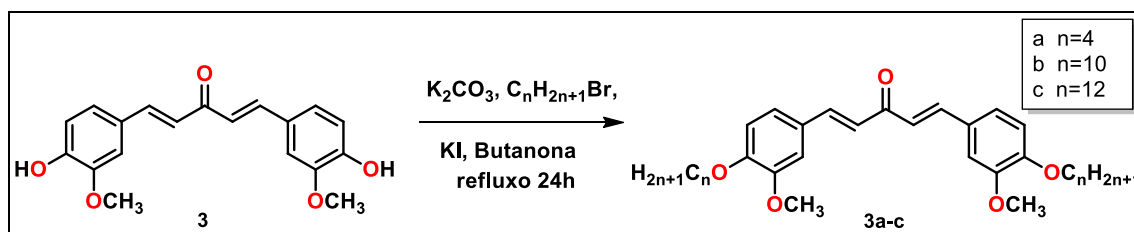
químicos em 143,8 e 125,2 ppm. Por fim, em 56,1 ppm, está localizado o sinal do carbono metílico do grupo metoxila.

Figura 15 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **2c** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.



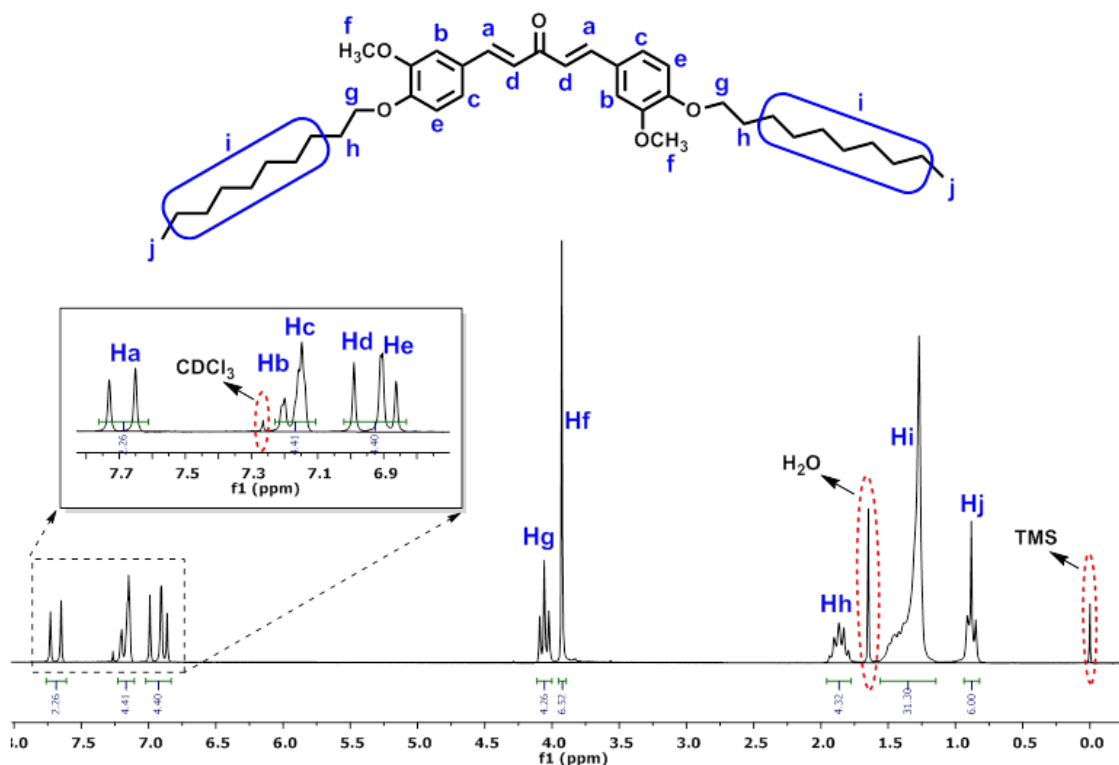
As moléculas **3a-c** foram obtidas da mesma forma que as moléculas **2a-c**, por meio da reação de eterificação de Williamson (esquema 5).

Esquema 5 – Eterificação de Williamson do composto **3**, tendo como produtos os compostos **3a-c**.



A figura 16 mostra o espectro de RMN ^1H do composto **3b**. Os compostos **3a** e **3c** possuem sinais semelhantes, diferenciando apenas nos sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica.

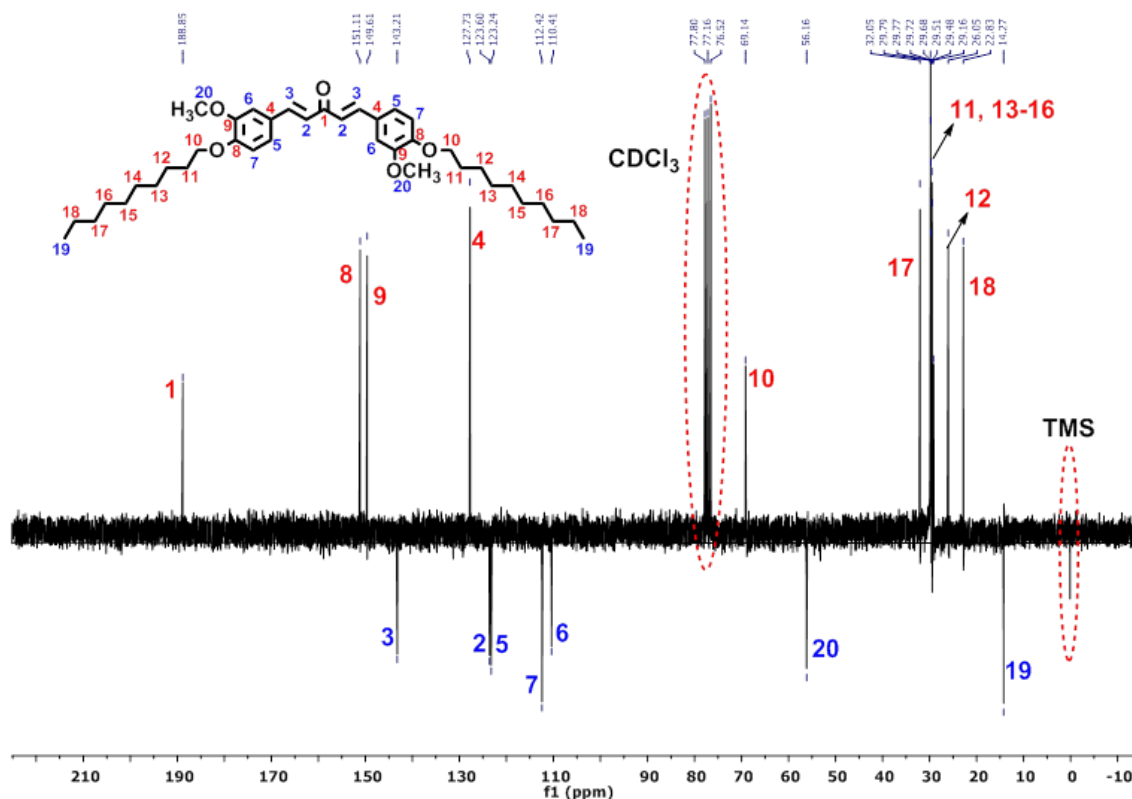
Figura 16 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **3b** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.



Por possuírem estruturas similares, podemos observar que os sinais referentes aos hidrogênios do composto **3b** são semelhantes aos sinais referentes aos do composto **2c**, diferenciando apenas no singlete de deslocamento 2,37 ppm referente aos prótons da metila ligada à carbonila no composto **2c**, o qual não aparece no espectro do composto **3b**.

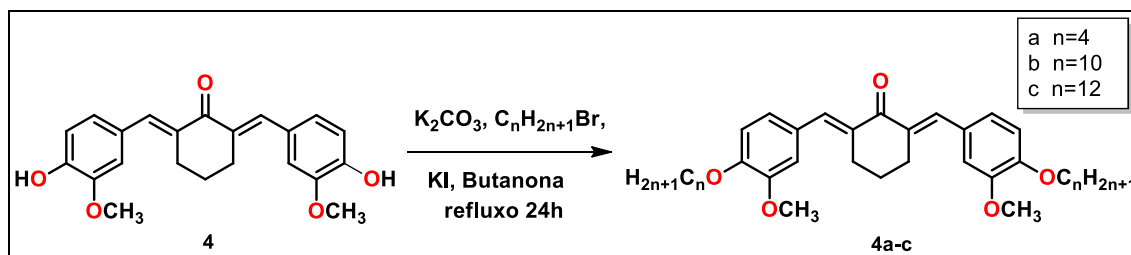
O mesmo pensamento se aplica ao espectro de RMN ^{13}C (figura 17) para o composto **3b**, a ausência do sinal referente ao carbono metílico ligado ao grupo carbonila.

Figura 17 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **3b** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.



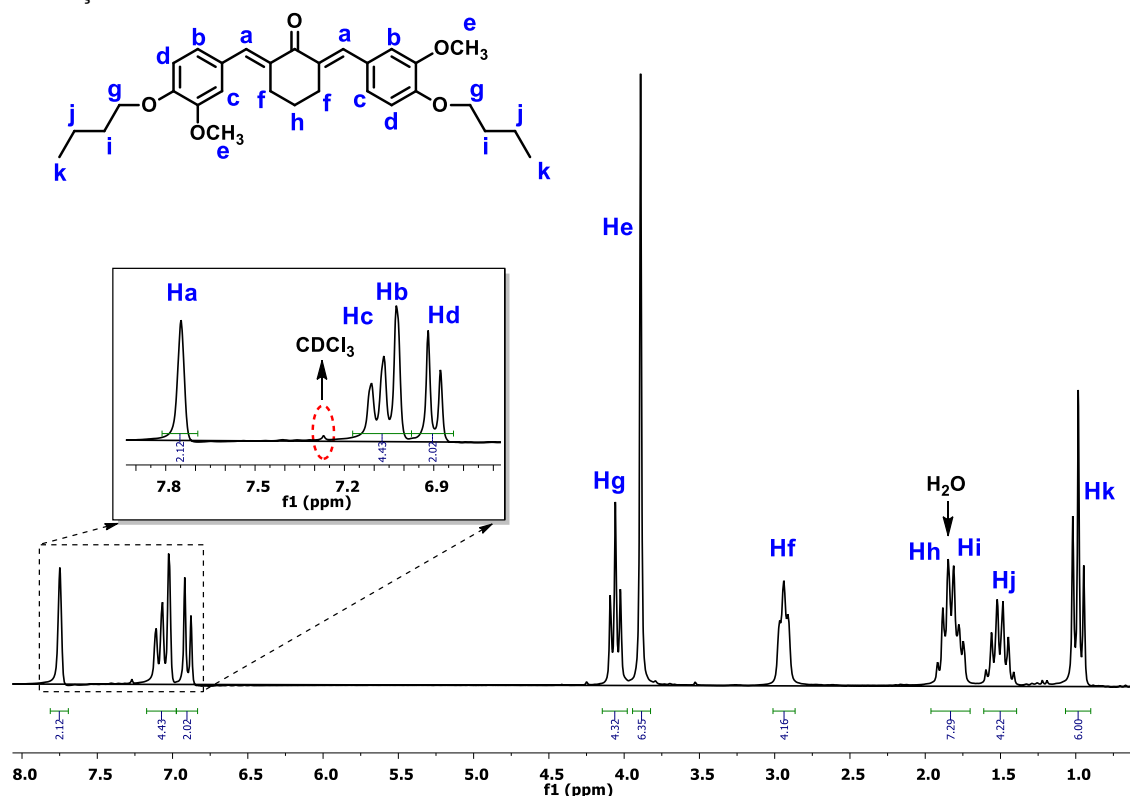
A reação de eterificação de Williamson também foi aplicada aos compostos **4a-c** (esquema 6).

Esquema 6 – Eterificação de Williamson do composto **4**, formando os produtos **4a-c**.



A figura 18 mostra o espectro de RMN ^1H do composto **4a**. Os compostos **4b** e **4c** possuem sinais semelhantes, diferenciando apenas nos sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica.

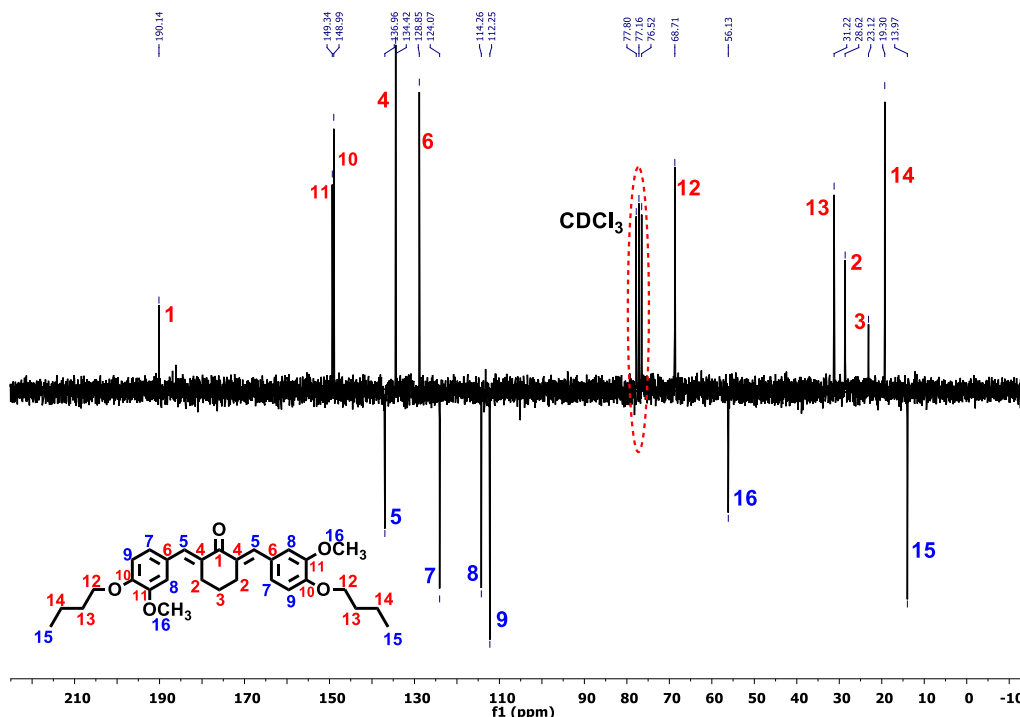
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do composto **4a** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.



Os deslocamentos químicos para as séries de moléculas derivadas do composto **4** são similares à série de compostos derivados da molécula **3**, diferenciando apenas nos sinais pertencentes aos prótons do grupo cicloexanona (triplete referente aos hidrogênios metilênicos da posição 3 do grupo cicloexanona Hf em 2,94 ppm, $J = 5,2$ Hz, e o multiplete em 1,96 – 1,70 ppm referente aos hidrogênios metilênicos da posição 4, Hh. Vale salientar que o sinal referente a estes últimos prótons mencionados está sobreposto ao sinal dos hidrogênios metilênicos, Hi, de um dos carbonos da cadeia alquílica).

A figura 19 mostra o espectro de RMN ^{13}C da molécula **4a**, onde se pode observar os sinais adicionais dos carbonos do cicloexano (carbonos 1, 2, 3 e 4), quando comparados aos do espectro de RMN ^{13}C da série **3a-c**, que possui a acetona em seu centro.

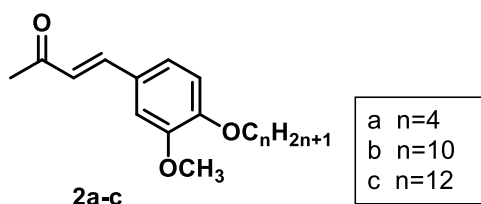
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto **4a** em CDCl_3 , com as respectivas atribuições.



3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os resultados de DSC aliados a MOLP dos compostos **2a-c** estão resumidamente apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo *scan rate*) dos compostos **2a-c**.



Compostos	Transições de Fase	
	T / °C (ΔH , kJ . mol $^{-1}$)	
	Aquecimento	Resfriamento
2a	Cr 80,9 (37,9) Iso	Iso ... ^a Cr
2b	Cr 55,6 (40,5) Iso	Iso ... ^a Cr
2c	Cr 63,9 (51,7) Iso	Iso 44,7 (42,4) Cr

^aIsotrópico até a temperatura ambiente. ^cCristalização Parcial. **Cr** = Cristal; **Iso** = Isotrópico.

As moléculas desta série não apresentaram fase líquido-cristalina. Embora possuam a forma de bastão, era esperado que tais compostos não apresentassem mesofase por conterem em sua estrutura apenas um anel rígido, o que não é suficiente para apresentar mesomorfismo. No entanto, é importante destacar que os compostos **2a** e **2b**, após fundirem, mantiveram seu estado isotrópico, mesmo no resfriamento, permanecendo em um estado super-resfriado ou vítreo (figuras 20 e 21). O termograma de DSC obtido no segundo ciclo confirma este fato. Tendo em vista que o segundo ciclo é feito imediatamente após o primeiro ciclo, pode-se perceber que ao aquecer novamente a amostra não há pico de fusão. Encontra-se na figura 22 o termograma da composto **2a**.

Figura 20 – Termograma do composto **2a** obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Não há cristalização no resfriamento.

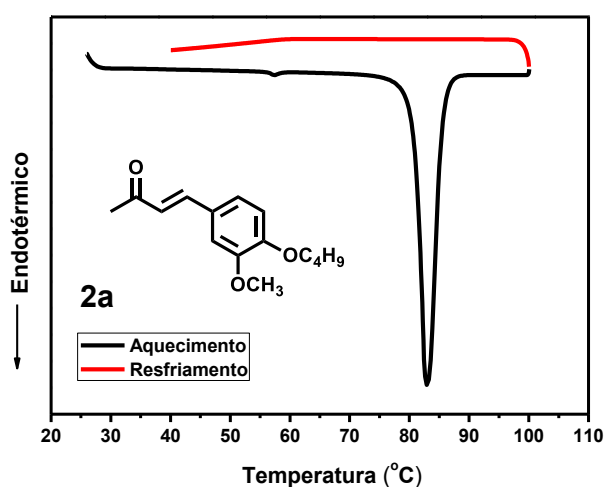


Figura 21 – Termograma do composto **2b** obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Não há cristalização no resfriamento.

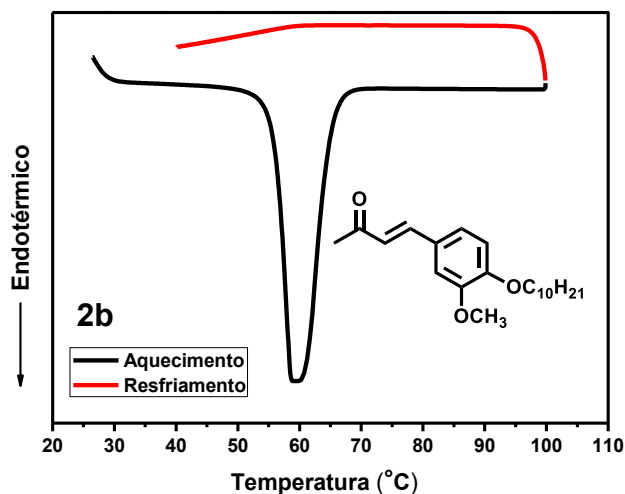
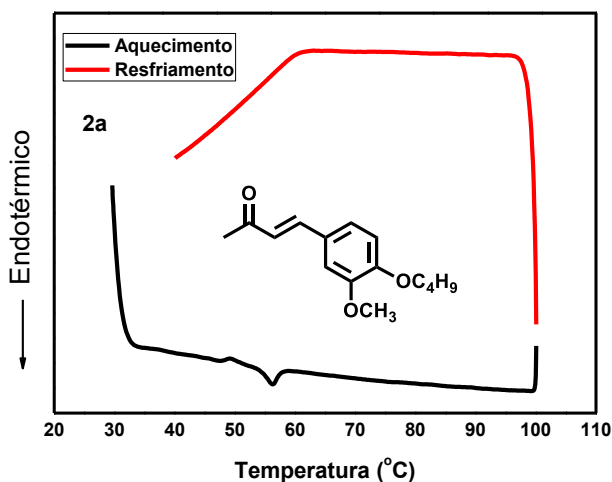
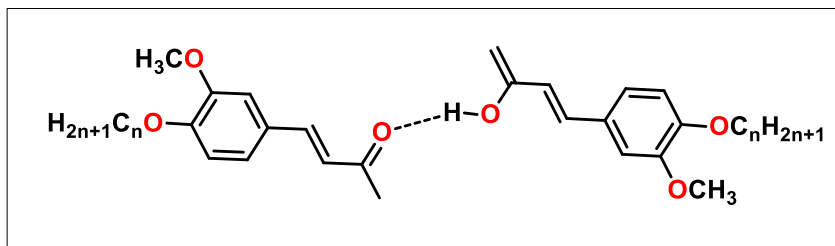


Figura 22 – Termograma do composto **2a** obtido por DSC no segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Confirmação do estado vítreo.



Uma explicação para o fato de o material apresentar este perfil pode estar relacionada ao equilíbrio ceto-enólico. Segundo a literatura,⁴⁴ compostos com estruturas similares da molécula do tipo **2** podem formar o que se pode chamar de dímeros tautômeros, interagindo entre si por meio de ligação de hidrogênio entre o oxigênio da carbonila da cetona e o hidrogênio ligado ao oxigênio do enol (figura 23).

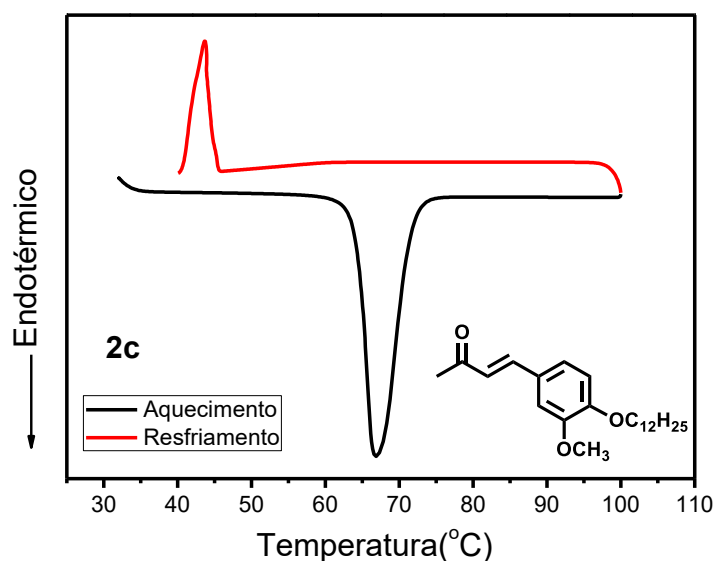
Figura 23 – Tautômeros de derivados do composto **2** interagindo por ligação de hidrogênio. Sistema gerando a forma de bastão, responsável pela anisotropia de forma e natureza vítrea.



Embora estas moléculas-alvo derivadas de **2** não apresentem a forma de bastão para que ocorra melhor organização molecular, a tautomeria ceto-enólica torna possível esse tipo de organização. Relatos da literatura⁴⁴ afirmam que enonas que apresentam este sistema são capazes de formar géis os quais podem exercer papéis de quimiossensores e dispositivos óptico.

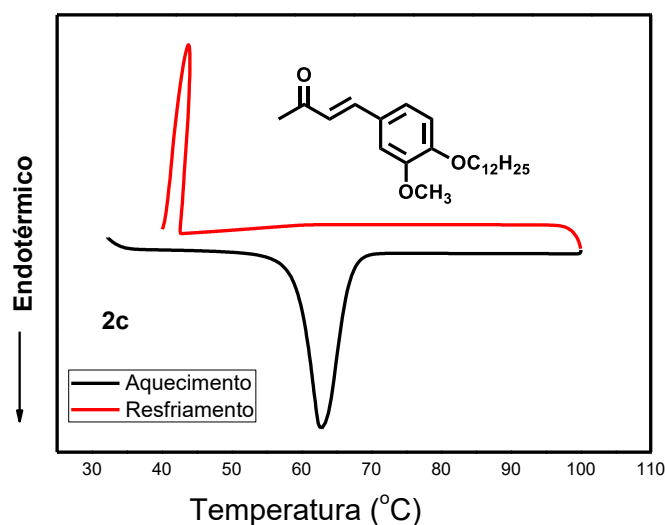
O composto **2c** não apresenta o mesmo comportamento observado nos compostos **2a** e **2b**, embora haja a possibilidade de equilíbrio ceto-enólico. O termograma de DSC mostra que não ocorre cristalização do material (figura 24), o que não acontece nos compostos **2a** e **2b**. É interessante observar que o composto **2c** possui cadeia alifática com doze átomos de carbono (a cadeia mais longa da série). Pode-se deduzir que de alguma forma existe um limite para a estrutura em relação ao tamanho da cadeia alifática. Uma cadeia alifática relativamente grande favorece as interações de London, enquanto que as ligações de hidrogênio no equilíbrio ceto-enólico não se sobressaem tanto quanto os outros dois compostos da série. Como consequência disto, há uma diminuição do estado amorfo da molécula, e a torna mais cristalina facilitando o processo de cristalização.

Figura 24 – Termograma de DSC a 10°C/min no 1º ciclo do composto **2c**.



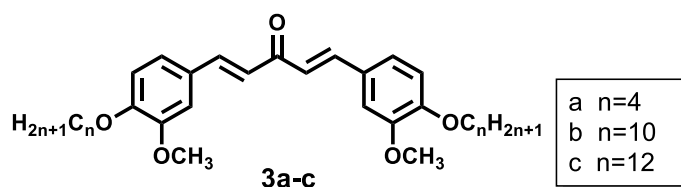
É interessante também observar que o composto **2c** funde em torno de 67 °C, enquanto que no resfriamento sua cristalização ocorre a 45 °C, numa faixa de temperatura abaixo do esperado para este último. Esta diferença de quase 10 °C (fenômeno chamado histerese) indica que o composto ainda possui certo caráter amorfo. Outro fato relevante é que as energias absorvida e liberada (altura dos picos) são bem distintas. Esta diferença de energia mostra que houve cristalização parcial do material. Caso contrário, esperava-se que as quantidades de energia absorvidas e liberadas fossem próximas entre si. O termograma obtido por DSC no segundo ciclo confirma a cristalização parcial do material (figura 25) e isto pode ser percebido através do pico de fusão o qual possui comprimento menor e indica que houve uma quantidade menor de energia absorvida (43,9 KJ/mol) em comparação ao primeiro aquecimento, que necessitou de uma quantidade maior (51,7 KJ/mol) de energia para fundir.

Figura 25 - Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto **2c**.



A tabela 4 mostra os valores de temperatura obtidos por MOLP e das energias das transições obtidos por DSC da série de compostos **3a-c**. Os dados mostrados pela MOLP aliado à DSC revelam que o composto **3a** se comporta de forma semelhante a dos compostos **2a** e **2b**, isto é, não sofre cristalização no resfriamento (figura 26). Uma explicação para este caso é que a propanona localizada no centro da estrutura da molécula possui um grau de liberdade significativo e permite que os carbonos alfa tenham capacidade de giro em torno de seus eixos. Isto faz com que essas moléculas possuam um caráter mais amorfo e não leva a formação de cristais no resfriamento. Embora o composto **3a** não tenha apresentado mesomorfismo, o fato de ele não cristalizar no resfriamento pode torná-lo um candidato em potencial para aplicação como cromóforos dopantes em cristais líquidos nemáticos para estudos de absorção e emissão polarizada. Um estudo similar é abordado em derivados de oxotiadiazóis³².

Tabela 4 – Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo *scan rate*) dos compostos **3a-c**.



Compostos	Transições de Fase	
	T / °C (ΔH , kJ . mol ⁻¹)	T / °C (ΔH , kJ . mol ⁻¹)
	Aquecimento	Resfriamento
3a	Cr 89 (24,69) Iso	Iso ...^a Cr
3b	Cr 82,6 (61,0) Iso	Iso 64,9 (2,42) M^b 44,64 (12,4) Cr^c
3c	Cr 81,1 (59,9) Iso	Iso 63,6 (56,8) Cr

^aIsotrópico até a temperatura ambiente. ^bMesofase não identificada observada no DSC.

^cCristalização Parcial. **Cr** = Cristal; **Iso** = Isotrópico.

O termograma obtido por DSC para a molécula **3b** (figuras 27 e 28) mostra um perfil diferente dos vistos para os outros compostos. Pode-se observar que o composto **3b** exibiu um pequeno pico no resfriamento em torno de 65°C, uma evidência para a existência de transição isotrópico-mesofase. Resfriando-se até em torno de 45°C aparece outro pico, onde ocorre uma cristalização parcial, a julgar pela energia envolvida de 12 kJ/mol que é muito menor que a energia de fusão total da amostra de 61 kJ/mol.

Figura 26 – Termograma da molécula **3a** obtido por DSC no primeiro ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10°C/min. Não há cristalização no resfriamento.

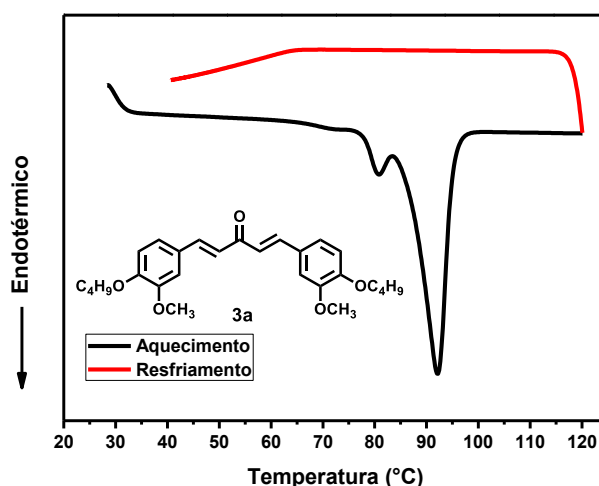


Figura 27 – Termograma do composto **3b** obtido por DSC (aquecimento e resfriamento), primeiro ciclo a 10°C/min.

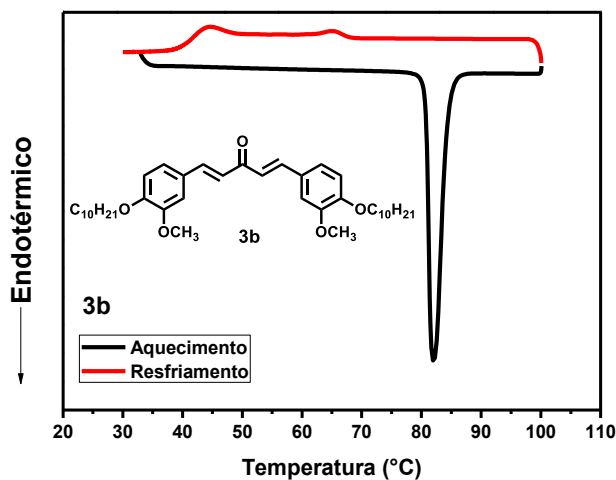
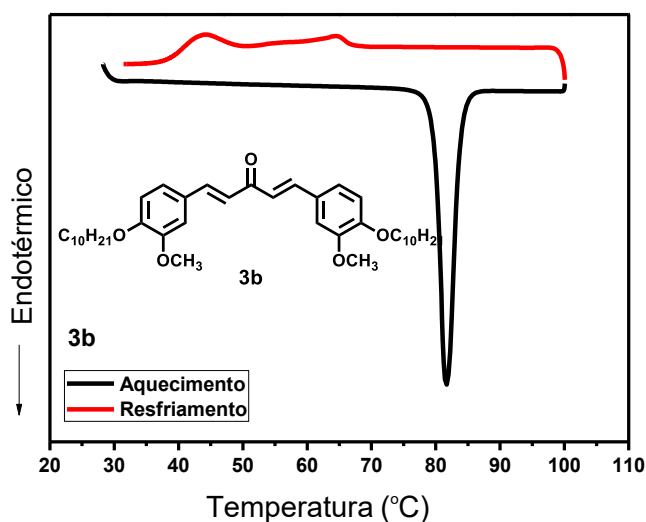


Figura 28 – Termograma do composto **3b** obtido por DSC (aquecimento e resfriamento), segundo ciclo a 10°C/min.

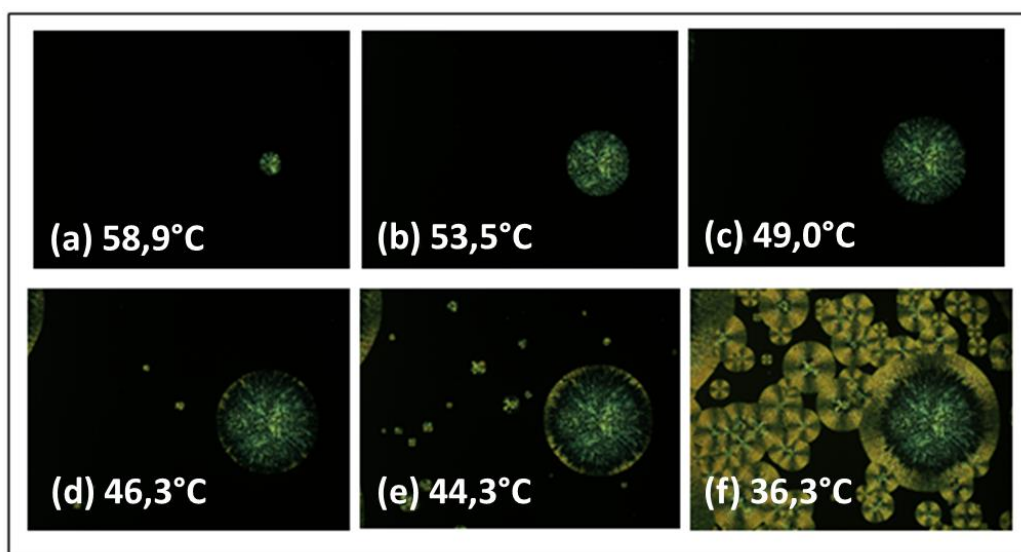


O segundo ciclo confirma que a cristalização é parcial pois, com apenas simples observação no termograma (figura 28), se pode notar que o comprimento do pico de fusão é menor, se comparado ao pico de fusão do primeiro ciclo, indicando que houve quantidade de energia menor para fundir-se no segundo aquecimento. Isto confirma a cristalização parcial como no caso da série de compostos **2a e 2b**.

As fotomicrografias obtidas por MOLP (figura 29) também evidenciam a presença desta mesofase monotrópica entre 65 e 45°C, contudo, devido ao

forte perfil homeotrópico da textura, a exata fase não pôde ser identificada. As três primeiras fotomicrografias (figura 29 a,b e c) mostram um crescimento esferolítico uniforme que pode indicar uma mesofase (Nemática a julgar pelo tipo de textura observada), em torno de 60°C, o que pode explicar a primeira curva de transição que se pode observar no termograma de DSC (figuras 27 e 28). Em seguida, na faixa de 45°C, ocorre o início da cristalização (d) seguida de cristalização quase completa, que pode ser observada nas duas últimas fotomicrografias (e e f). Este experimento foi realizado mais de uma vez e em placas de vidro diferentes. Foi observado, então, o mesmo comportamento da amostra do material. Isto garante que o fato observado não está relacionado a impurezas do vidro.

Figura 29 – Fotomicrografias do composto **3b** obtido por MOLP (resfriamento) a 10°C/min. Suposta mesofase em torno de 60°C (a,b e c), seguido de cristalização em torno de 45°C (d).



É interessante ressaltar que o raciocínio relacionado ao número de átomos de carbono da cadeia alifática e o processo de cristalização da série **2a-c** também se aplica aqui. Foi visto que o composto **3a**, com quatro átomos de carbono na cadeia alifática, não cristaliza no resfriamento, enquanto que com dez átomos de carbono existe certa dificuldade de manter-se amorfo, apresentando no termograma picos de transição no resfriamento. Por fim, o composto **3c**, com doze átomos de carbono na cadeia alifática, cristaliza no resfriamento (figura 30) devido à influência das interações de London que ficam

mais intensas e torna o sistema mais organizado, o que ocasiona na perda de seu caráter amorfo.

Para a série de compostos **4a-c**, não há formação de mesofase (tabela 5) e é observado que ocorre cristalização do material em toda a série (figura 31 e apêndice), diferente do que acontece com os compostos das séries **2a-c** e **3a-c**. Isso acontece, pois o centro rígido (cicloexanona) tem grau de liberdade menor que no caso da acetona. Este menor grau de liberdade impede o giro das ligações entre carbono carbonílico e carbono alfa do grupo cetona em relação aos compostos que contêm acetona no centro e dificulta a formação de um estado amorfo, facilitando o processo de cristalização em todos da série. Contudo é notável que ocorre histerese, o que significa que o material possui algum caráter amorfo.

Figura 30 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto **3c**.

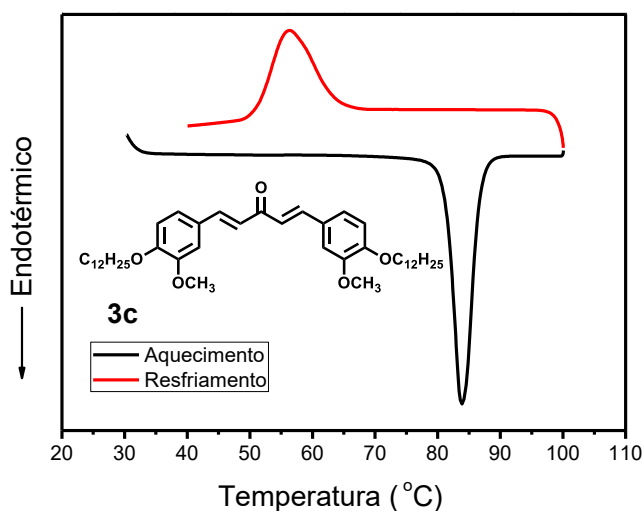
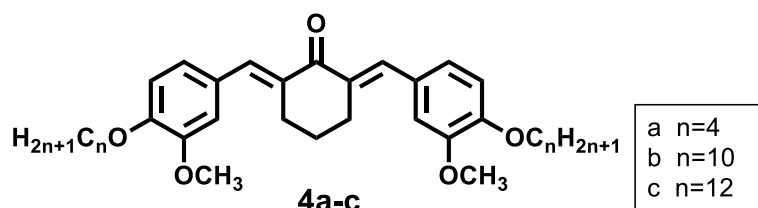


Tabela 5 - Valores de temperatura e energia das transições, obtidos por MOLP (10 °C / min) e DSC (10 °C / min, segundo *scan rate*) dos compostos **4a-c**. **Cr** = Cristal; **Iso** = Isotrópico.



Compostos	Transições de Fase	
	T / °C (ΔH , kJ . mol ⁻¹)	T / °C (ΔH , kJ . mol ⁻¹)
	Aquecimento	Resfriamento
4a	Cr 117,5 (49,7) Iso	Iso 103,8 (47,5) Cr
4b	Cr 82,5 (69,6) Iso	Iso 73 (32,7) Cr
4c	Cr 80,5 (36,7) Iso	Iso 67,9 (33,5) Cr

Para complementar o estudo das propriedades térmicas das moléculas-alvo, foram feitas medidas de análise termogravimétrica (TGA) das moléculas-alvo, a fim de verificar sua estabilidade térmica. Um composto de cada série (**2b**, **3b** e **4a**) foi submetido às análises e os termogramas obtidos indicaram boa estabilidade térmica que esses compostos possuem.

Os valores de temperatura de decomposição e de perda de massa estão organizados na tabela 4 e, associados aos termogramas, serão discutidos no decorrer da seção.

Figura 31 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto **4b**.

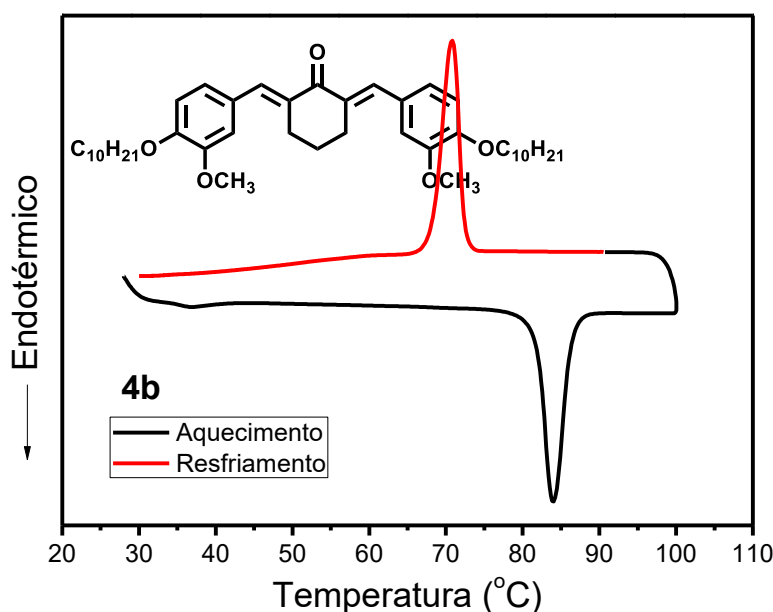
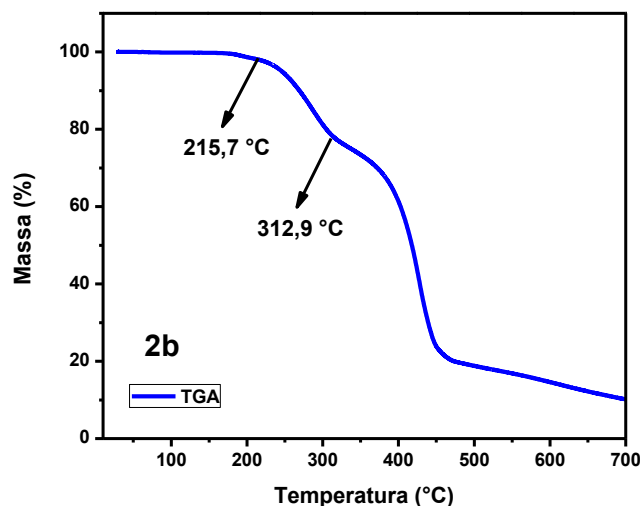


Tabela 6 – Valores de temperatura de decomposição e perda de massa e da estabilidade térmica dos compostos **2b**, **3b** e **4a**. Os compostos dicondensados apresentam maior estabilidade térmica.

Molécula	Temperatura de decomposição (°C)	Perda de massa (%)
2b	215,7 e 312,9	22 e 57
3b	342,9	80
4a	341,3	86

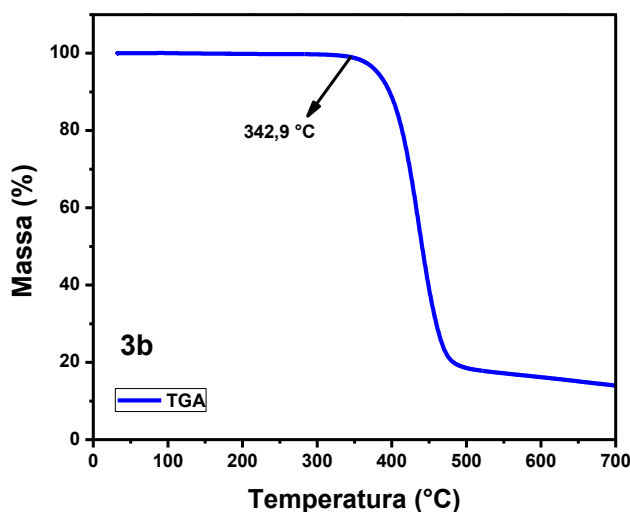
O termograma do composto **2b** (figura 32) apresentou dois eventos de perda de massa. O primeiro, com início em 215,7 °C correspondente a uma perda de massa de 22% e o segundo, com início em 312,9 °C correspondente à perda de 57%. A primeira perda pode estar relacionada à perda da acetona da estrutura, visto que nos compostos a seguir isto não é observado. Em seguida, acima de 312,9 °C, o processo é acelerado, promovendo a decomposição do anel aromático. A decomposição é quase completa em torno de 700 °C, depois que nenhuma perda de massa considerável foi observada.

Figura 32 - Curva de análise termogravimétrica do composto **2b** a 20 °C/min. Dois eventos de perda de massa podem ser observados. Um no início da decomposição em torno de 342,9 °C e outro em 312,9 °C.



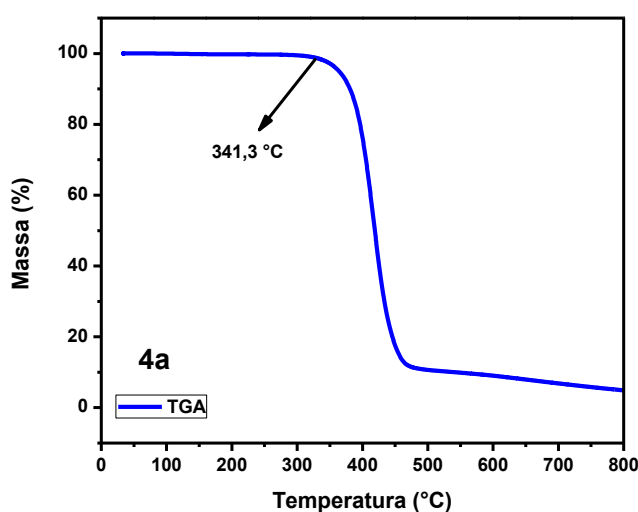
O termograma do composto **3b** (figura 33) mostra que sua estabilidade térmica é maior que a do composto **2b**. Pode-se observar a primeira perda, e acelerada, de massa em 342,9 °C, com 80% de perda. O que torna **3b** mais estável termicamente é o anel aromático adicional presente em sua estrutura⁴⁶. A decomposição é quase completa em torno de 700 °C.

Figura 33 - Curva de análise termogravimétrica do composto **3b** a 20 °C/min. Temperatura do início da decomposição em torno de 342,9 °C com 80% de perda de massa.



A estabilidade térmica do composto **4b** mostrou-se semelhante ao **3b**, visto que suas estruturas são semelhantes, diferenciando no grupo cetona presente no centro dibenzilidenocetona. O termograma (figura 34) apresentou estabilidade térmica em 341,3 °C, acompanhado de 86% de perda de massa. Perda de massa quase completa foi observada em torno de 700 °C.

Figura 34 - Curva de análise termogravimétrica do composto **4a** a 20 °C/min. Temperatura do início da decomposição em torno de 341,3 °C em 2% de perda de massa.



3.5 PROPRIEDADES ÓTICAS

O estudo das propriedades óticas de quatro dos compostos sintetizados (**2c**, **3c**, **4c** e **4a**) foi realizado por análise de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível em solução de solventes com diferentes polaridades, e concentração de ordem 10^{-6} mol.L⁻¹. Os valores dos comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$), e suas respectivas absortividades molares (ϵ), estão sumarizados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos $\lambda_{\text{máx}}$ e dos ϵ dos compostos **2c**, **3c**, **4c** e **4a**, indicando deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ
	Cicloexano	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Acetonitrila	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Metanol	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
2c	327	2x10 ⁴	329	2x10 ⁴	335	2x10 ⁴
3c	368	2x10 ⁴	369	2x10 ⁴	382	1x10 ⁴
4c	361	4x10 ⁴	366	1x10 ⁴	372	7x10 ³
4a	362	2x10 ⁴	367	3x10 ⁴	376	1x10 ⁴

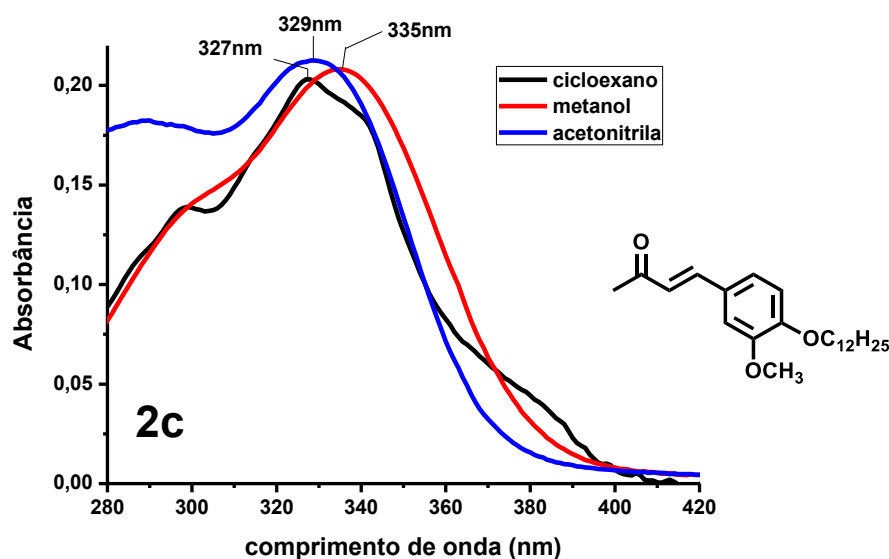
Os compostos apresentaram, em solução, uma intensa banda com máximos de absorção entre 330 e 370 nm e absortividade molar na ordem de 10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹, atribuídos às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$.

Os solventes utilizados para a preparação das soluções foram cicloexano (de baixa polaridade), acetonitrila (polar aprótico) e metanol (polar prótico). Alguns compostos apresentaram baixa solubilidade em alguns dos solventes escolhidos. Este fato será levado em consideração no decorrer desta seção.

Todas as moléculas-alvo submetidas à análise de espectroscopia de ultravioleta em solução apresentaram solvatocromismo (interação com o solvente) e deslocamento dos $\lambda_{\text{máx}}$ para a região do vermelho (deslocamento batocrômico), com o aumento da polaridade do solvente. Bandas relacionadas às transições eletrônicas do tipo $n-\pi^*$ não foram observadas, pois, como pode ser visto nos espectros (figuras 35, 36, 37 e 38), não há deslocamento dos $\lambda_{\text{máx}}$ para a região do azul (deslocamento hipsocrômico) com o aumento da polaridade do solvente. Outro fator importante é o fato de o caráter prótico do solvente, pois a solvatação dos elétrons n deslocaria a banda referente a $n-\pi^*$ para a região do azul.

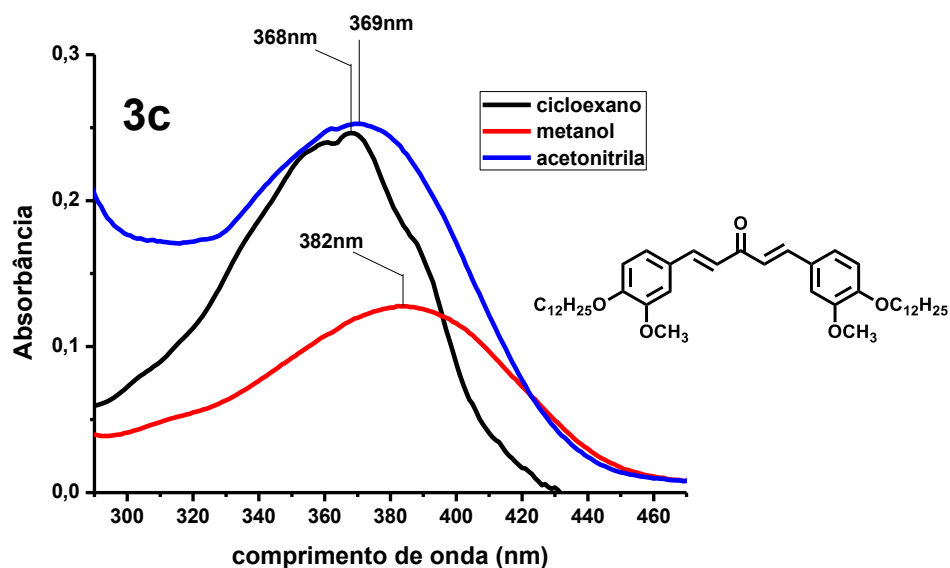
Podemos observar no espectro de absorção para a molécula-alvo **2c** (figura 35) que, à medida que a polaridade do solvente aumenta, há um deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ para a região do vermelho (deslocamento batocrômico), indicando interação do soluto com o solvente (solvatocromismo).

Figura 35 – Espectro do composto **2c** obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L $^{-1}$.



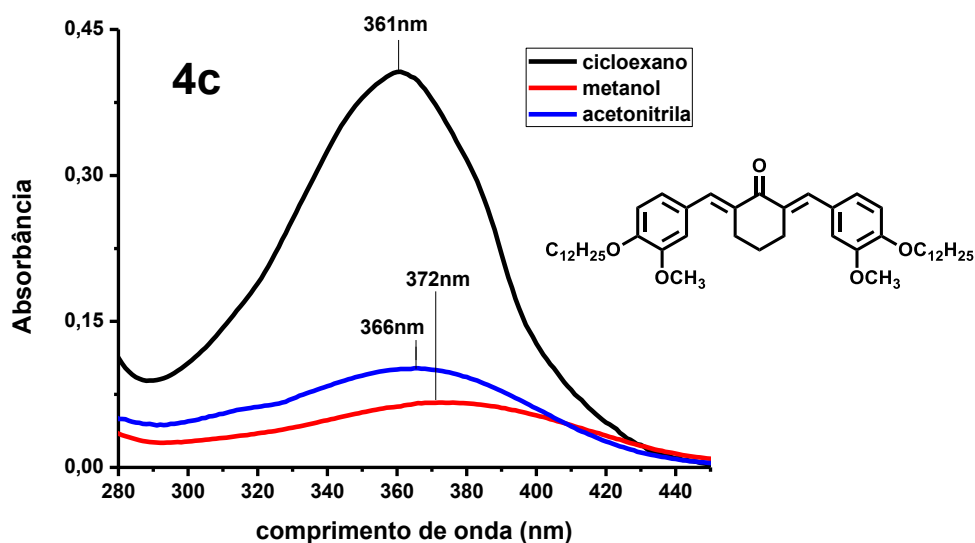
Para o espectro referente ao composto **3c** (figura 36), podemos notar que, em metanol, há uma diminuição significativa na absorvidade molar (ϵ), levando a crer que o solvente (metanol) estivesse de alguma forma interferindo no processo de absorção, devido às transições $n-\pi^*$. Contudo, não podemos afirmar que esta justificativa seja verdadeira, pois a molécula-alvo **3c** se mostrou pouco solúvel em metanol, influenciando no padrão da banda de absorção. Em adição, o espectro deixa claro que há deslocamento batocrômico em solventes próticos, contrário do que seria esperado caso houvesse interferência do solvente. Assim, pode-se afirmar que esta diminuição da absorvidade molar está mais relacionada à solubilidade do composto em metanol.

Figura 36– Espectro do composto **3c** obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L $^{-1}$.



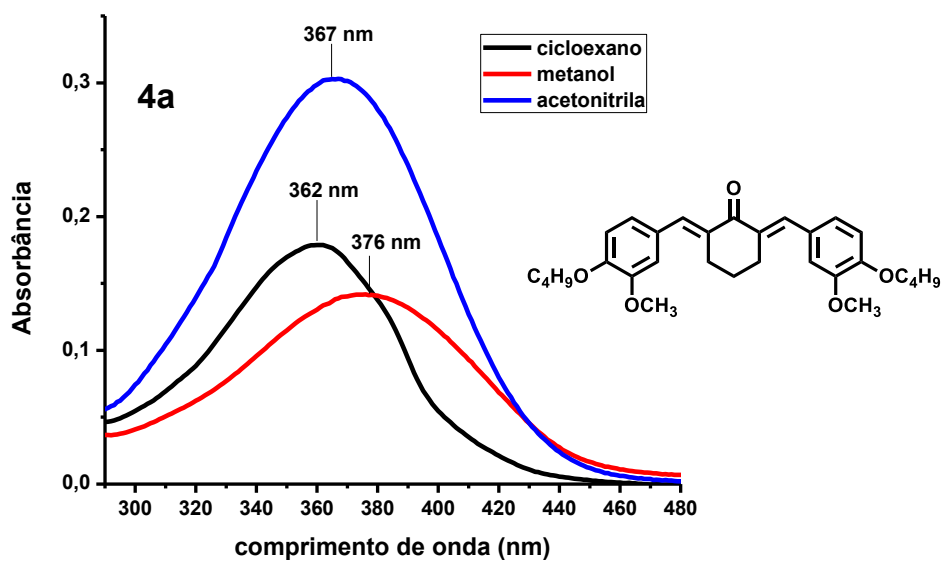
O composto **4c** se comportou de maneira semelhante ao anteriormente discutido. O mesmo se mostrou pouco solúvel em solventes polares, metanol e acetonitrila (figura 37), o que acarretou em bandas com valores de ϵ muito baixos.

Figura 37 – Espectro do composto **4c** obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L $^{-1}$.



Como forma de provar que os valores baixos de absorvidades molares estavam relacionados à solubilidade, foi selecionado um composto (**4a**) da série com menor tamanho de cadeia alquílica, para que pudesse se dissolver melhor nos solventes polares utilizados. Porém, o que se observou é que a molécula-alvo **4a** apresentou boa solubilidade apenas em acetonitrila, e solubilidade relativamente baixa em metanol e cicloexano (figura 38). Contudo, é possível notar que o composto selecionado possui faixas de comprimento de onda máximo idênticas em relação ao composto da mesma série com maior cadeia (**4c**), havendo variação apenas nos valores das absorvidades molares. Isto prova que a diminuição do ϵ nos espectros medidos está mais relacionada com a solubilidade do material do que com fatores radiativos.

Figura 38 – Espectro do composto **4a** obtido por Espectroscopia de Ultravioleta e Visível em solução de concentração 10^{-6} mol.L⁻¹.



CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Três séries de compostos baseados em dibenzilidenocetonas 3,4 dissustituídos foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas de IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C , com um total de doze moléculas, três intermediários não inéditos e nove moléculas finais inéditas.

As propriedades térmicas foram investigadas por MOLP, DSC e TGA. Foi observado, com base nos termogramas de DSC, que à medida que a cadeia alquílica aumentava, mais cristalino os compostos se tornavam e menores eram os pontos de fusão. A série **2a-c** exibiu maior caráter amorfo em relação às duas outras séries. Os tautômeros formados pelo equilíbrio ceto-enólico contribuíram para formação de fase isotrópica no resfriamento. Da série **3a-c**, apenas **3a** apresenta fase isotrópica no resfriamento. Somente **3b** mostrou mesomorfismo. Além de o aumento da cadeia os tornar mais cristalinos no resfriamento, a diminuição do grau de liberdade também exerce grande influência, isto é, a acetona ligada por condensação aos anéis aromáticos possui pouca mobilidade, tornando o centro estrutural mais rígido e organizado, interferindo na formação de mesofase. O termograma de DSC para o composto **3c** apresentou transições comuns de fusão e cristalização. Todos os compostos da série **4a-c** indicaram transições fusão e cristalização, não apresentando perfil líquido-cristalino. Isto se deve ao fato de que o centro da molécula não possui mobilidade, o que torna o centro ainda mais organizado em relação à série anterior. Os termogramas de análise termogravimétrica revelaram que os compostos das séries **3a-c** e **4a-c** possuem boa estabilidade térmica, enquanto que os da série **2a-c** possuíram menor estabilidade térmica, além de apresentarem perfil distinto dos dois anteriormente citados, o qual pode estar relacionado à perda da acetona da estrutura.

O estudo das propriedades óticas foi realizado em soluções de diferentes polaridades por UV-vis. As moléculas alvo apresentaram forte absorção na região entre 330 nm e 370 nm a qual foi atribuída às transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$.

SESSÃO
EXPERIMENTAL

5 SESSÃO EXPERIMENTAL

5.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro, modelo IR-Prestige 21 da Shimadzu. O equipamento pertence ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetros VARIAN MERCURY operando a 200 MHz para hidrogênio e 50 MHz para carbono 13, que pertencem 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 ^1H foram indicadas segundo as convenções: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), dd (duplo dubleto), t (triplete), m (multiplete). Os sinais dos carbonos foram observados empregando a técnica APT, onde os carbonos não hidrogenados e metilênicos são colocados em fase “para cima” e os carbonos metínicos e metilas em fase “para baixo”.

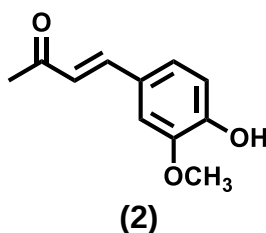
Ponto de fusão, transições térmicas e texturas mesomórficas foram observadas em um microscópio de luz plano polarizada Nikon Digital Sightds-Fi1 acoplado a um sistema de aquecimento Mettler Toledo FP 90. O aparelho pertence ao Departamento de Física da UFPB. As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Shimadzu com um modelo DSC-60. As medidas de estabilidade térmica foram obtidas através de Análise Termogravimétrica (TGA) em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H. Ambos os aparelhos de DSC e TGA pertencem ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da UFPB.

A absorbância dos compostos foi medida em um espectrômetro de absorção UV-Visível Hewlett Packard, modelo 8453, utilizando cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico, pertencente ao Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LAQA) do departamento de química da UFPB.

5.2 SÍNTESES

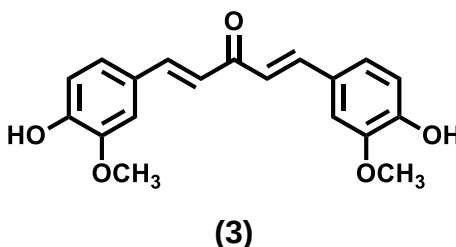
5.2.1 Síntese dos Intermediários Bezilidenocetonas com OH Terminal

(E)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (2)



Foram dissolvidos 3,04 g de vanilina (0,02 mmol) em 12 mL de acetona (0,16 mmol) em um erlenmeyer. A esta solução foram adicionados 9 mL de uma solução aquosa de NaOH 10%. A solução ficou em repouso no erlenmeyer vedado. Após 48 horas, foi adicionado 50 mL de água e, em seguida, 15 mL de solução de HCl 10%, adicionado lentamente. O precipitado amarelo-esverdeado formado foi filtrado e recristalizado em 11 mL de etanol/água (1:1). Rendimento: 2,14g (56%). P.f.: 126-130 °C (lit.⁴³ 126-129 °C). IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 3330; 3001; 2949; 1670; 1635; 1585.

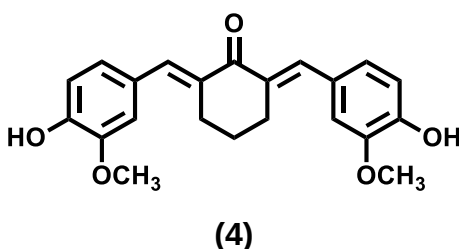
(1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona (3)



Em um erlenmeyer de 150 mL adicionou-se 5 g (0,0329 mmol) de vanilina e 0,477 g (0,0082 mmol) de acetona, e deixou-se em agitação. A mistura foi resfriada em banho de gelo até -10 °C e então foram adicionados 2 mL de HCl concentrado lentamente em 5 min. Depois deixou-se em banho de gelo a -10

°C sob agitação por 1 hora e depois à temperatura ambiente por 2 horas sob agitação. A mistura ficou em repouso durante 5 dias. A mistura foi tratada com água gelada (água-gelo) e o produto (sólido marron) foi filtrado e lavado várias vezes com água gelada. O sólido foi recristalizado em acetonitrila/água (1:1). Rendimento: 1,38 g (52,1%). P.f.: 101-103 °C (lit.⁴² 98-99 °C). IV (KBr pastilha) ν / cm⁻¹: 3244; 2960; 2935; 1643; 1618; 1585.

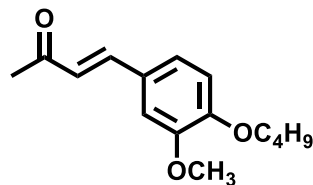
(2E,6E)-2,6-bis(4-hidroxi-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (4)



2 g (13,145 mmol) de Vanilina e 0,645g (6,572 mmol) de cicloexanona foram aquecidos até obter uma solução clara. Em seguida, 1 mL de HCl concentrado foi adicionado lentamente sob agitação, seguido de agitação por mais 2 horas. Depois de permanecer em repouso durante dois dias à temperatura ambiente, formou-se uma mistura escura a qual foi tratada com ácido acético/água gelado (1:1, v/v) e filtrada. O material sólido foi lavado primeiro com etanol gelado, depois com água quente e secado em vácuo. Em seguida, recristalizado em álcool isopropílico/água (1:2, v/v). Sólido amarelo. Rendimento: 1,0115g (42%). P.f.: 178 °C (lit.⁴² 178-179 °C) IV (KBr pastilha) ν / cm⁻¹: 3065; 2951; 2926; 1637; 1577; 1512.

5.2.2 Síntese das Moléculas-alvo

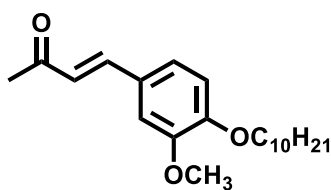
(E)-4-(4-butoxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (**2a**)



(2a)

Para um balão de 50 mL, equipado com condensador, foram transferidos 0,2 g (1,041 mmol) de (*E*)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (**2**), 0,431 g (3,123 mmol) de K_2CO_3 em 5 mL de butanona. Sob agitação e leve aquecimento, foi adicionado à mistura 0,171 g (1,249 mmol) de bromobutano e uma quantidade catalítica de KI, permanecendo sob agitação e refluxo por 24 horas. A reação foi acompanhada por TLC. Finalizada a reação, em um funil de separação, a mistura foi lavada com 50 mL de clorofórmio, 50 mL de água e a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro. A fase orgânica foi extraída e o solvente removido em evaporador rotatório. O sólido branco obtido foi recristalizado com hexano. Rendimento: 0,0855 g (61,3%). P.f.: 78-80 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2957; 2932; 1666; 1641; 1622. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,46 (dd, $J = 16,2, 1,8$ Hz, 1H), 7,16 – 7,03 (m, 2H), 6,92 – 6,83 (m, 1H), 6,60 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H), 4,06 (dd, $J = 7,8, 5,7$ Hz, 2H), 3,89 (d, $J = 2,2$ Hz, 3H), 2,37 (s, 3H), 1,84 (qd, $J = 9,0, 4,5$ Hz, 2H), 1,50 (dt, $J = 13,5, 7,5$ Hz, 2H), 0,98 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 198,5, 151,1, 149,6, 143,7, 127,1, 125,1, 123,1, 112,3, 110,1, 77,8, 77,2, 76,5, 68,7, 56,1, 31,1, 27,3, 19,3, 14,0.

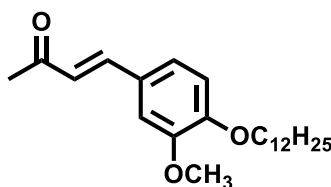
(E)-4-(4-(deciloxi)-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (2b)



(2b)

Foram utilizados 0,5 g (2,601 mmol) de (E)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (**2**), 1,079 g (7,804 mmol) de K₂CO₃, 0,690 g (3,1212 mmol) de bromodecano e uma quantidade catalítica de KI em 10 mL de butanona. A mistura permaneceu sob agitação em refluxo por 24 horas. A mistura foi lavada com diclorometano (50 mL), água (50 mL), solução de NaOH (10%, 50 mL), solução saturada de NaCl (30 mL) e a fase orgânica foi extraída e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. O sólido branco foi recristalizado em hexano. Rendimento: 0,3119 g (36%). P.f.: 54-57 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm⁻¹: 2995; 2918; 2843; 1663; 1638; 1618. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7,46 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 7,27 (s, 1H), 7,10 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,87 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,60 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 4,05 (t, J = 6,8 Hz, 2H), 3,90 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 1,77 (dd, J = 29,2, 11,9 Hz, 3H), 1,27 (s, 16H), 0,88 (t, J = 6,3 Hz, 3H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 198,5, 151,1, 149,6, 143,8, 127,2, 125,2, 123,1, 112,4, 110,1, 69,1, 56,1, 32,0, 29,7, 29,5, 29,4, 29,1, 27,4, 26,0, 22,8, 14,2.

(E)-4-(4-(dodeciloxi)-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (2c)

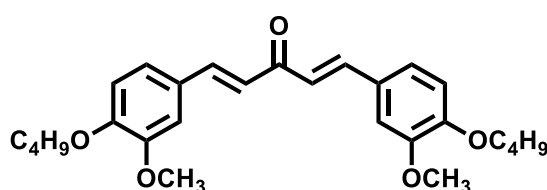


(2c)

Foram adicionados 0,5 g (2,837 mmol) de (E)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona (**2**), 1,176 g (8,512 mmol) de K₂CO₃, 0,848 g (3,40 mmol) de

bromododecano e uma quantidade catalítica de KI em 10 mL de butanona. A mistura foi mantida em agitação sob refluxo durante 24 horas. A mistura foi lavada com diclorometano (30 mL), água (30 mL), solução de NaOH (10%, 30 mL), solução saturada de NaCl (30 mL) e a fase orgânica foi extraída e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. O sólido branco foi recristalizado em hexano. Rendimento: 0,5719 g (61%). P.f.: 61 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 3003; 2914; 2849; 1668; 1638; 1593. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,46 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 7,10 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 6,87 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,60 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 4,05 (t, J = 6,8 Hz, 2H), 3,90 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 1,84 (dd, J = 14,0, 6,9 Hz, 2H), 1,56 – 1,08 (m, 18H), 0,88 (t, J = 6,1 Hz, 3H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 198,6, 151,2, 149,6, 143,8, 127,1, 125,2, 123,1, 112,4, 110,1, 69,1, 56,1, 32,0, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,5, 29,5, 29,1, 27,4, 26,0, 22,8, 14,3.

(1E,4E)-1,5-bis(4-butoxi-3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona (3a)

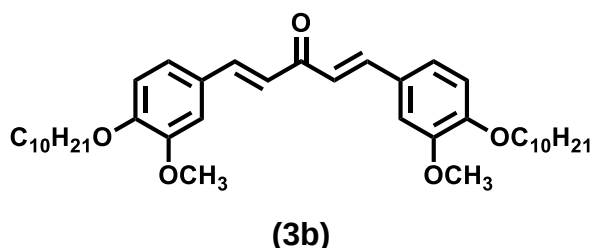


(3a)

Foram adicionados 0,2 g (0,613 mmol) de (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona (**3**), 0,254 g (1,839 mmol) de K_2CO_3 , 0,176 g (1,287 mmol) de bromobutano e uma quantidade catalítica de KI em 3 mL de butanona. O sistema permaneceu em agitação e refluxo por 24 horas. A mistura foi lavada com acetato de etila (50 mL), água (2x 50 mL), solução de HCl (1 mol/L, 50 mL), solução saturada de NaCl (30 mL) e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. Rendimento: 0,27 g (50%). P.f.: 88-89 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2957; 2872; 1670; 1654; 1620. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,35 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 6,83 (d, J = 9,9 Hz, 3H), 6,65 (s, 1H), 6,60 – 6,48 (m, 3H), 3,71 (q, J = 6,7 Hz, 4H), 3,62 – 3,53 (m, 6H), 1,60 – 1,38 (m, 5H), 1,16 (dq, J = 14,2, 7,3 Hz, 4H), 0,65 (t, J = 7,3 Hz, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3)

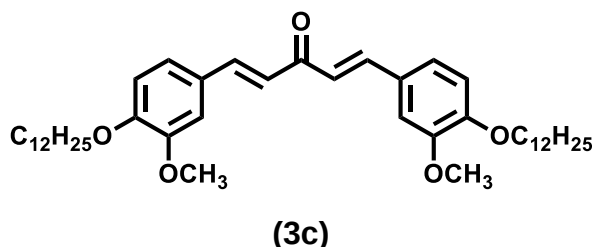
δ 188,8, 151,1, 149,6, 143,2, 127,7, 123,6, 123,2, 112,4, 110,4, 68,8, 56,1, 31,2, 19,3, 14,0.

(1E,4E)-1,5-bis(4-(deciloxi)-3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-one (3b)



Procedimento idêntico ao **2c**, utilizando 0,5 g (1,532 mmol) do composto **3**, 0,635 g (4,596 mmol) de K_2CO_3 , 0,779g (3,524 mmol) de bromodecano em 10 mL de butanona e uma quantidade catalítica de KI. O produto obtido foi recristalizado em diclorometano. Sólido amarelo. Rendimento: 0,412 g (44%). P.f.: 82,6 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2920; 2849; 1653; 1637; 1618. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,69 (d, $J = 15,8$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 10,4$ Hz, 4H), 6,99 (s, 1H), 6,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 3H), 4,06 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 3,93 (s, 6H), 1,85 (dd, $J = 14,3, 6,9$ Hz, 4H), 1,55 – 1,09 (m, 28H), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 188,9, 151,1, 149,6, 127,7, 123,6, 123,2, 112,4, 110,4, 69,1, 56,2, 32,0, 29,7, 29,5, 29,5, 29,2, 26,1, 22,8, 14,3.

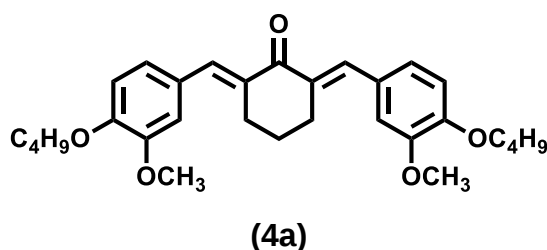
(1E,4E)-1,5-bis(4-(dodeciloxi)-3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona (3c)



Procedimento idêntico ao **3b**. A mistura foi dissolvida em 20 mL de água e, em seguida, 20 mL de diclorometano e a fase orgânica foi separada. A solução foi tratada com HCl 0,1 mol/L (15 mL) e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi extraída e seca com Sulfato de Sódio Anidro. O solvente foi

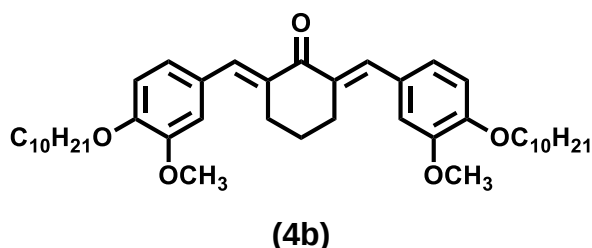
removido em evaporador rotatório. O produto obtido foi recristalizado em etanol. Sólido amarelo. Rendimento: 0,52 g (51%). P.f.: 81 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2920; 2849; 1651; 1620; 1593. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,69 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 10,1 Hz, 4H), 6,92 (dd, J = 13,6, 12,3 Hz, 4H), 4,06 (t, J = 6,8 Hz, 4H), 3,93 (s, 6H), 1,95 – 1,77 (m, 4H), 1,55 – 1,16 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 188,8, 151,1, 149,6, 143,2, 127,7, 123,6, 123,2, 112,4, 110,4, 69,1, 56,2, 32,0, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,5, 29,5, 29,2, 26,1, 22,8, 14,3.

(2E,6E)-2,6-bis(4-butoxi-3-metoxibenzilidene)cicloexanona (4a)



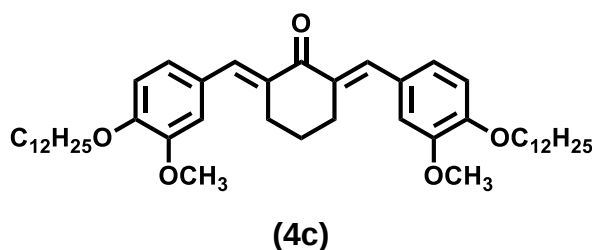
Foram adicionados 0,4 g (1,092 mmol) de (2E,6E)-2,6-bis(4-hidroxi-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (**4**), 0,453 g (3,276 mmol) de K_2CO_3 , 0,314 g (2,2932 mmol) de bromobutano em 5 mL de butanona e KI. O sistema foi deixado sob agitação e refluxo durante 24 horas. A mistura foi lavada com clorofórmio (30 mL), água (30 mL), em seguida seca com sulfato de sódio anidro. O produto obtido foi recristalizado em álcool isopropílico e água (1:2). Sólido amarelo. Rendimento: 0,3024 g (57,8%). P.f.: 122-124 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2953; 2866; 1593; 1512; 1465. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (s, 2H), 7,17 – 6,97 (m, 4H), 6,90 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 4,06 (t, J = 6,7 Hz, 4H), 3,89 (s, 6H), 2,94 (t, J = 5,2 Hz, 4H), 1,96 – 1,70 (m, 6H), 1,61 – 1,39 (m, 4H), 0,98 (t, J = 7,3 Hz, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 190,1, 149,3, 149,0, 137,0, 134,4, 128,8, 124,1, 114,3, 112,2, 77,8, 77,2, 76,5, 68,7, 56,1, 31,2, 28,6, 23,1, 19,3, 14,0.

(2E,6E)-2,6-bis(4-(deciloxi)-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (4b)



Foram adicionados 0,2 g (0,546 mmol) de (2E,6E)-2,6-bis(4-hidroxi-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (**4**), 0,226 g (1,637 mmol) de K_2CO_3 , 0,761 g (3,439 mmol) de bromobutano em 4 mL de butanona e KI. A mistura permaneceu sob agitação e refluxo durante 24 horas. A mistura foi lavada com acetato de etila (20 mL), água (20 mL), água (20 mL), em seguida seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. Sólido amarelo. Rendimento: 0,1232 g (45%). P.f.: 82-84 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2947; 2922; 2853; 1597; 1508; 1472. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (s, 2H), 7,06 (dd, $J = 12,9, 4,8$ Hz, 4H), 6,90 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 4,05 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 3,89 (s, 6H), 2,94 (t, $J = 5,3$ Hz, 4H), 1,84 (dd, $J = 13,9, 7,0$ Hz, 6H), 1,57 – 1,17 (m, 28H), 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 5H), RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 190,2, 149,4, 149,0, 137,0, 134,4, 128,9, 124,1, 114,3, 112,3, 69,1, 56,2, 32,0, 29,7, 29,5, 29,4, 29,2, 28,7, 26,1, 22,8, 14,2.

(2E,6E)-2,6-bis(4-(dodeciloxi)-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (4c)



Foram adicionados 0,5 g (1,365 mmol) de (2E,6E)-2,6-bis(4-hidroxi-3-metoxibenzilideno)cicloexanona (**4**), 0,566 g (4,093 mmol) de K_2CO_3 , 2,143 g (8,597 mmol) de bromobutano em 10 mL de butanona e KI. A mistura foi lavada com clorofórmio (30 mL), água (30 mL), em seguida seca com sulfato de sódio

anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto foi recristalizado em hexano. Sólido amarelo. Rendimento: 0,7502 g (78,2%). P.f.: 79-80 °C. IV (KBr pastilha) ν / cm^{-1} : 2929; 2849; 1595; 1516; 1463. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (s, 2H), 7,16 – 6,97 (m, 4H), 6,90 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 4,05 (t, J = 6,7 Hz, 4H), 3,89 (s, 6H), 2,94 (s, 4H), 1,84 (d, J = 6,5 Hz, 6H), 1,35 (d, J = 36,2 Hz, 36H), 0,86 (d, J = 6,5 Hz, 6H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 190,0, 149,4, 149,0, 137,0, 134,4, 128,9, 124,1, 114,3, 112,3, 69,1, 56,1, 32,0, 29,8, 29,7, 29,7, 29,5, 29,5, 29,2, 28,7, 26,1, 23,2, 22,8, 14,3.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1 RONCALI, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 17, p. 1761-1775, 2007.
- 2 ANDO, R. A. et al. Spectroscopic investigation of conjugated polymers derived from nitroanilines. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 69, n. 2, p. 319-26, 2008.
- 3 NGUYEN, T., MOLINIE, P., DESTRUEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. San Diego: Academic Press., v.10, 2001. p.3-51.
- 4 NISHINAGA, S.; MORI, H.; NISHIHARA, Y. Phenanthrodithiophene–Isoindigo Copolymers: Effect of Side Chains on Their Molecular Order and Solar Cell Performance. **Macromolecules**, v. 48, n. 9, p. 2875-2885, 2015.
- 5 BRÉDAS, J. L. et al. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **PNAS**, v. 99, n. 9, p. 5804 - 5809, 2001.
- 6 REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2. São Paulo: 2004.
- 7 SALZMANN, I. H., GEORG; Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors (review). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 204, p. 208-222, 2015.
- 8 COLLINGS, P. J., HIRD, M. **Introduction to liquid crystals: chemistry and Physics** Great Britain: Taylor & Francis Ltd, 1997.
- 9 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. **Quím. Nova**, v. 37, n. 1, p. 181-185, 2014.
- 10 CHANG, N.-H.; KINOSHITA, M.; NISHIHARA, Y. Liquid Crystals. In: NISHIHARA, Y. (Ed.). **Applied Cross-Coupling Reactions**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, v.80, 2013. p.111-135.
- 11 GOODBY, J. W. Editorial--liquid crystals. **Chem Soc Rev**, v. 36, n. 12, p. 1855-6, Dec 2007.
- 12 DEMUS, D. G., J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H-W.; VILL, V. **Handbook of liquid crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.

- 13 CALUCCI, L.; GEPPI, M.; URBAN, S. Orientational ordering studies of fluorinated thermotropic liquid crystals by NMR spectroscopy. **Magn Reson Chem**, v. 52, n. 10, p. 625-39, Oct 2014.
- 14 DAWSON, N. J. et al. Interfacial trapping in an aged discotic liquid crystal semiconductor. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 8, p. 085502, 2015.
- 15 PARK, J. H. et al. Ultralong Ordered Nanowires from the Concerted Self-Assembly of Discotic Liquid Crystal and Solvent Molecules. **Langmuir**, v. 31, n. 34, p. 9432-40, Sep 1 2015.
- 16 BROWN, G. H. Liquid crystals - the chameleon chemicals. **J. Chem. Educ.**, v. 60, n. 10, p. 900-905, 1986.
- 17 ROWAN, S. J. Metallomesogens. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 44, p. 4830-4832, 2005.
- 18 DEMUS, D. et al. **Handbook of liquid crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- 19 TOMAŠOVIČOVÁ, N. et al. Magnetically induced shift of the isotropic–nematic phase transition temperature in a mixture of bent-core and calamitic liquid crystals doped with magnetic particles. **Liquid Crystals**, v. 42, n. 7, p. 959-963, 2015.
- 20 LUTFOR, M. R. et al. synthesis of banana-shaped liquid crystals for photoswitching properties. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 587, n. 1, p. 41-53, 2013.
- 21 CRISTIANO, R. et al. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. **Liquid Crystals**, v. 33, n. 4, p. 381-390, 2006.
- 22 NAGAVENI, N. G. P., V. Azo substituted V-shaped liquid crystalline compounds: synthesis and mesophase characterisation. **Phase Transit.**, v. 86, n. 12, p. 1227-1240, 2013.
- 23 DEMUS, D.; RICHTER, L. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: VCH, 1978.
- 24 DIERKING, I. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- 25 AHER, R. B. et al. Dibenzylideneacetone analogues as novel Plasmodium falciparum inhibitors. **Bioorg Med Chem Lett**, v. 21, n. 10, p. 3034-6, May 15 2011.

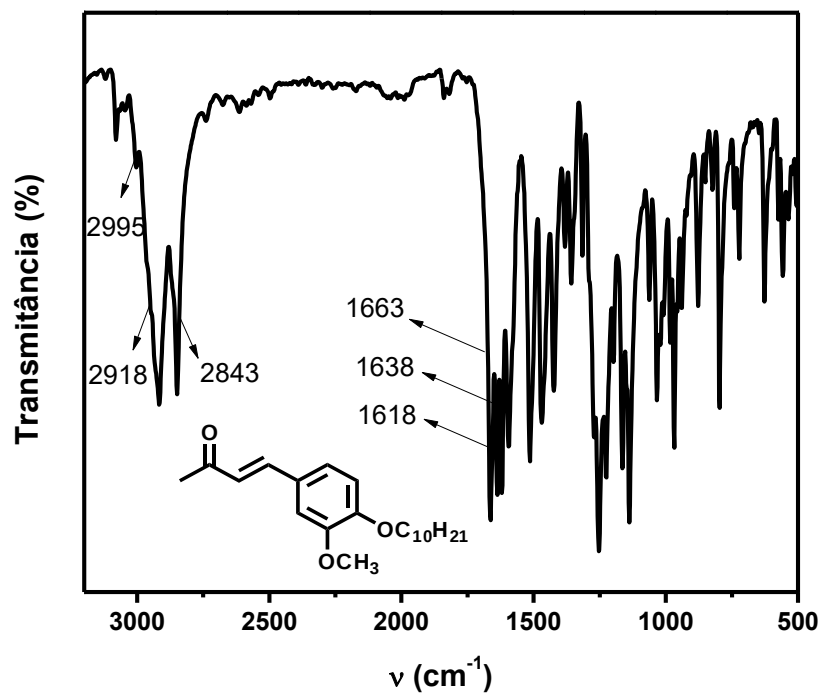
- 26 YAMAKOSHI, H. et al. Structure-activity relationship of C5-curcuminoids and synthesis of their molecular probes thereof. **Bioorg Med Chem**, v. 18, n. 3, p. 1083-92, Feb 2010.
- 27 HUBER, I. et al. Synthesis and antiproliferative activity of cyclic arylidene ketones: a direct comparison of monobenzylidene and dibenzylidene derivatives. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 146, n. 6, p. 973-981, 2015.
- 28 REDDY, N. S. K. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of symmetrically substituted dibenzylideneacetone derivatives. **Chemical Physics Letters**, v. 616-617, p. 142-147, 2014.
- 29 HARVEY, P. D.; ADAR, F.; GRAY, H. D. Spectroscopic properties of binuclear palladium (0) and platinum (0) dibenzylideneacetone complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, p. 1312-1315, 1989.
- 30 HOPE-ROSS, K. A.; HEINEY, P. A.; KADLA, J. F. A new family of bent-core C₂-symmetric liquid crystals. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 88, n. 7, p. 639-645, 2010.
- 31 ALLIPRANDINI FILHO, P. et al. Emission ellipsometry used to probe aggregation of the luminescent 2,1,3-benzothiadiazole dyes and ordering in an E7 liquid crystal matrix. **Phys Chem Chem Phys**, v. 16, n. 7, p. 2892-6, Feb 21 2014.
- 32 ALLIPRANDINI-FILHO, P. et al. Molecular alignment effects on spectroscopic properties 2,1,3-benzothiadiazole guested in liquid-crystalline compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 487, p. 263-267, 2010.
- 33 KAMAL I. ALY; MAHMOUD A. HUSSEIN; SAYED, M. M. Liquid crystalline polymers XII. Main chain thermotropic poly arylidene-ether)s containing 4-tertiary-butyl-cyclohexanone moiety linked with polymethylene spacers. **Liquid Crystals**, v. 40, n. 11, p. 1570-1580, 2013.
- 34 ANDO, R. A.; BORIN, A. C.; SANTOS, P. S. The intramolecular charge transfer in a donor- π -acceptor dianion probed by resonance Raman spectroscopy and quantum chemical calculations. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 9, p. 1158-1161, 2009.
- 35 ANDO, R. A. et al. Resonance Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations of push-pull molecules: 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene and its anion. **J. Phys. Chem. A** v. 111, p. 13452-13456, 2007.
- 36 PROCÓPIO, M. B.; CESAR, A. Polarizabilidades e primeira hiperpolarizabilidades elétricas dipolares de ésteres e-4-amino-trans-1,3-

- butadienil-(1',2'-di-hidroxibenzeno) de boro, alumínio e gálio. **Quím. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1157-1163, 2009.
- 37 VERBIEST, T. et al. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. **J. Mater. Chem.**, v. 7, n. 11, p. 2175-2189, 1997.
- 38 YU, Y. Z.; WONG, K. Y.; GARITO, A. F. Introduction to nonlinear optics. In: NALWA, H. S. e MIYATA, S. (Ed.). **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- 39 ETTER, M. C. et al. **Materials of nonlinear optics: chemical perspectives**. ACS Symposium Series. MARDER, S. R.; JONH, J. E., et al. Washington: Am. Chem. Soc. 455: 447 p. 1991.
- 40 MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 7. Belmont: Cengage Learning, 2011.
- 41 SARDJIMAN, S. S. et al. 1,2-Diphenyl-1,4-pentadiene-3-ones and cyclic analogues as antioxidative agents. Synthesis and structure-activity relationship. **Eur. J. Med. Chem.**, v. 32, p. 625-630, 1997.
- 42 RAMACHANDRA, M. S.; SUBBARAJU, G. V. Synthesis and bioactivity of novel caffeic acid esters from *Zuccagnia punctata*. **Journal of Asian Natural Products Research**, v. 8, n. 8, p. 683-688, 2006.
- 43 PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. Bellingham: Cengage learning, 2010.
- 44 QI LIN et al. A "keto–enol tautomerization"-based response mechanism: a novel approach to stimuli-responsive supramolecular gel. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 12224-12227, 2015.
- 45 SAKTHIVEL, P.; KANNAN, P. Thermotropic liquid crystalline-cum-photocrosslinkable poly(benzylidene arylphosphate ester)s containing the cyclopentanone moiety. **Liquid Crystals**, v. 33, n. 3, p. 341-351, 2006.

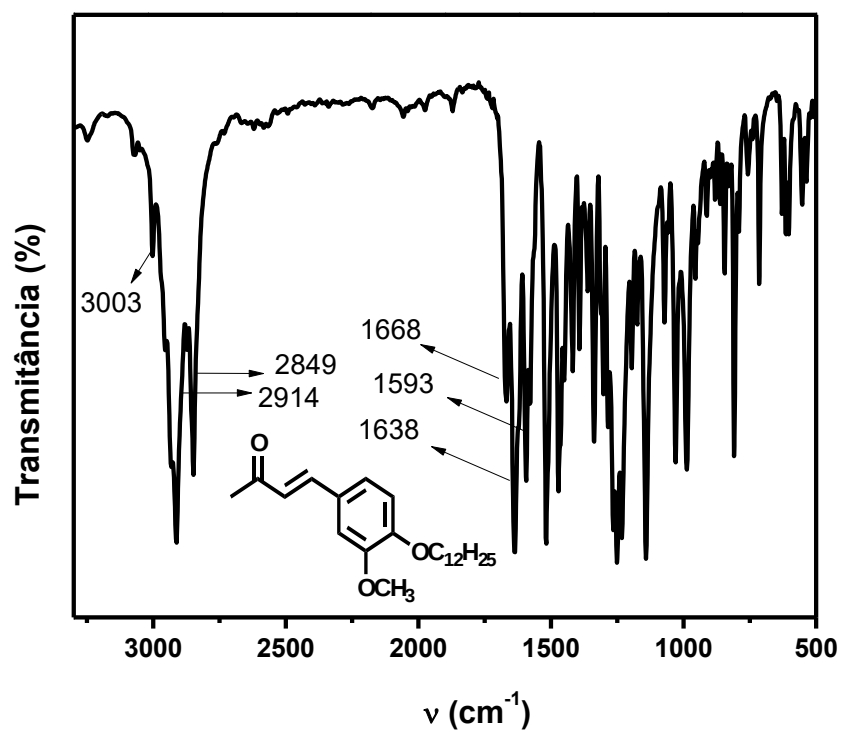
APÊNDICES

APÊNDICES

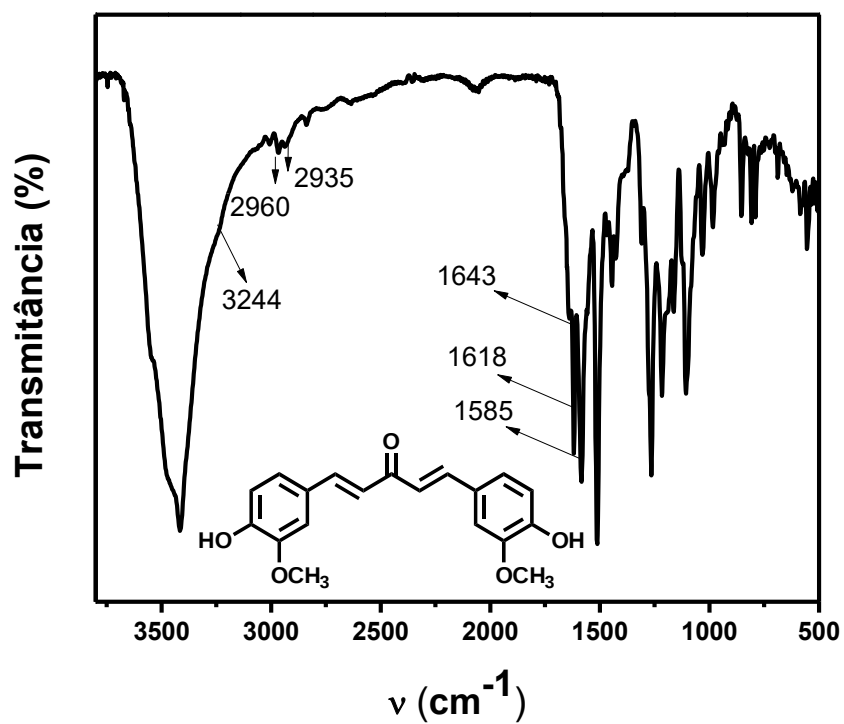
Espectro 3 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2b**.



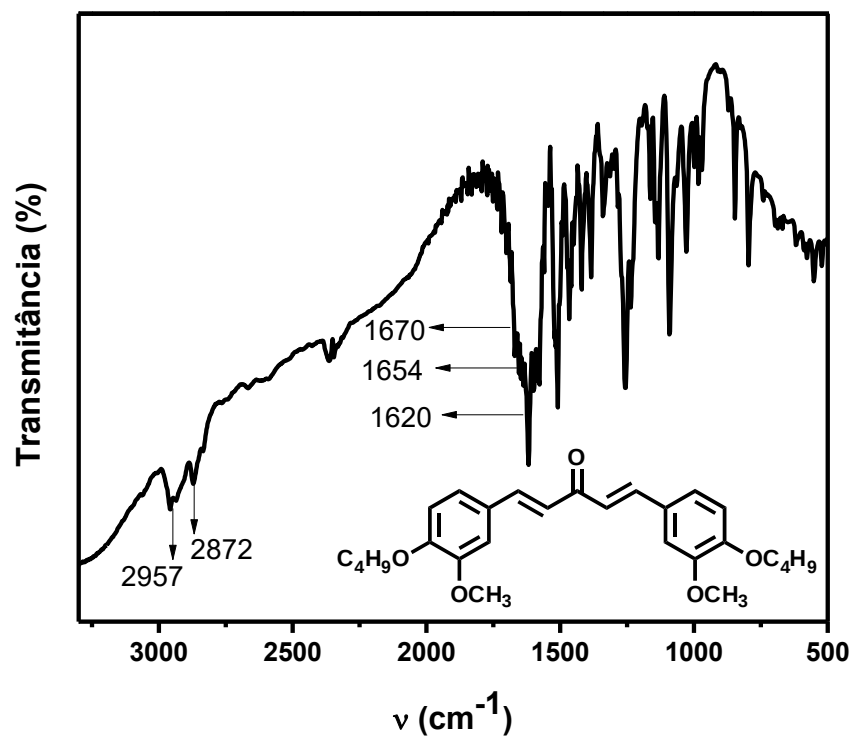
Espectro 4 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **2c**.



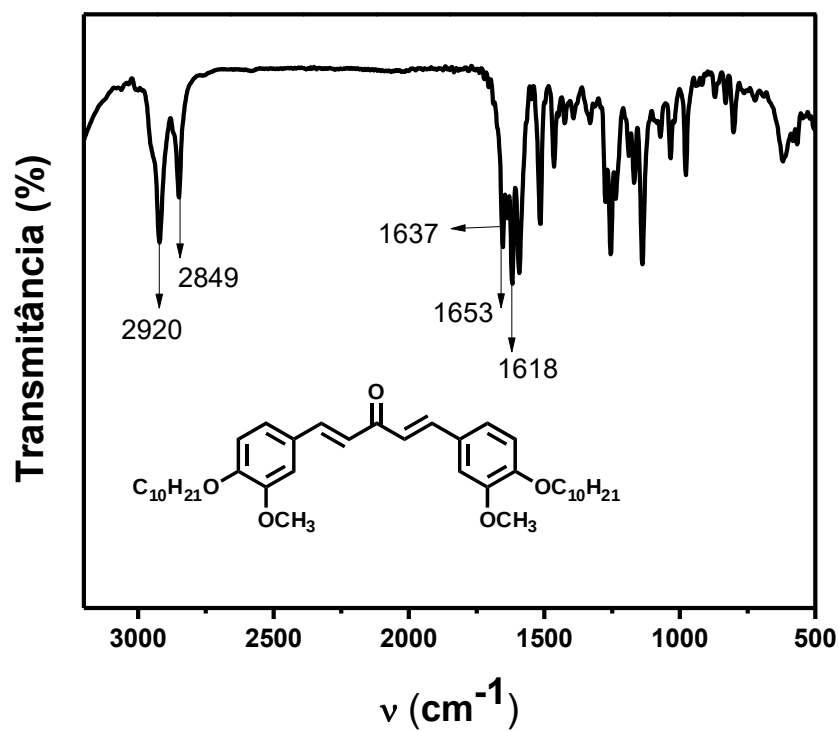
Espectro 5 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3**.



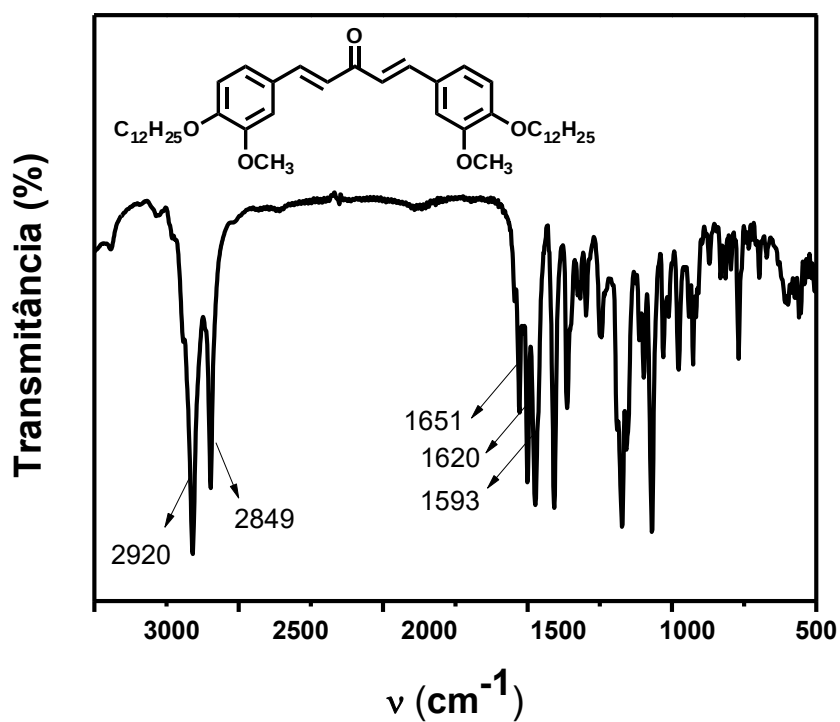
Espectro 6 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3a**.



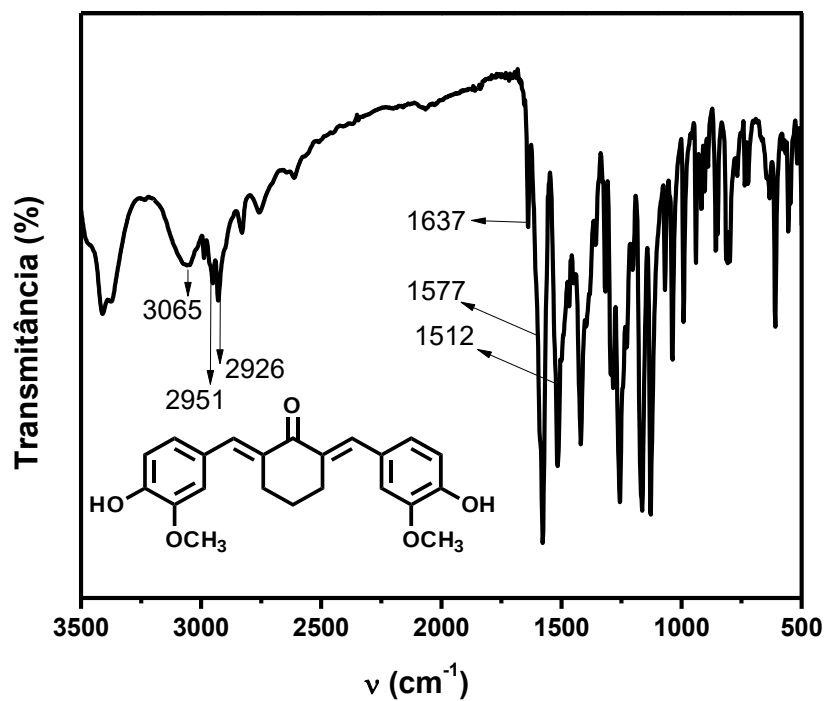
Espectro 7 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3b**.



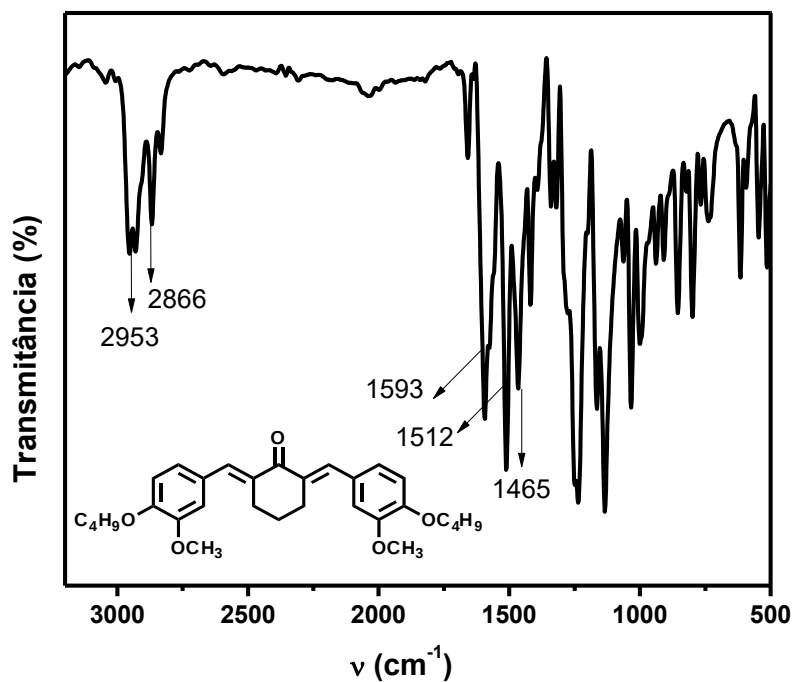
Espectro 8 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **3c**.



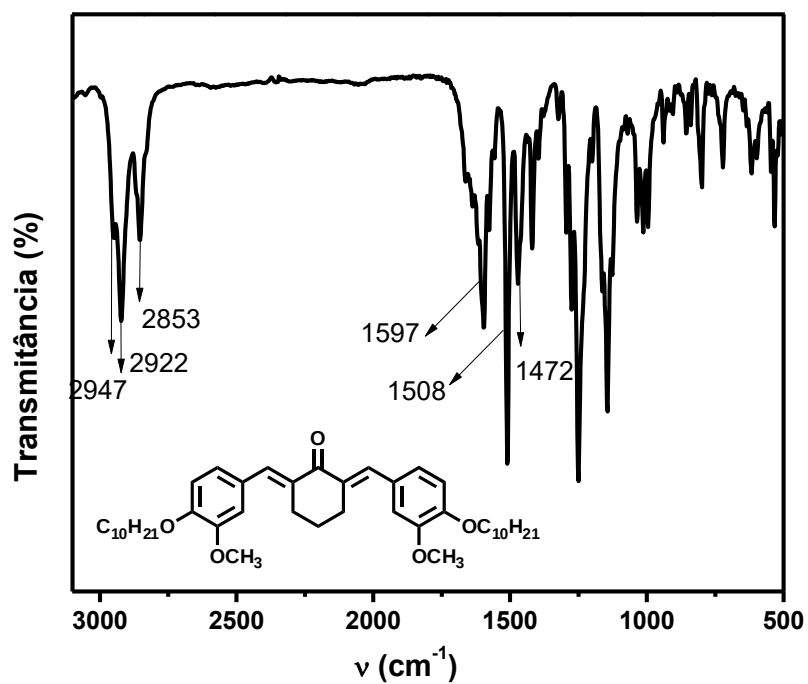
Espectro 9 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4**.



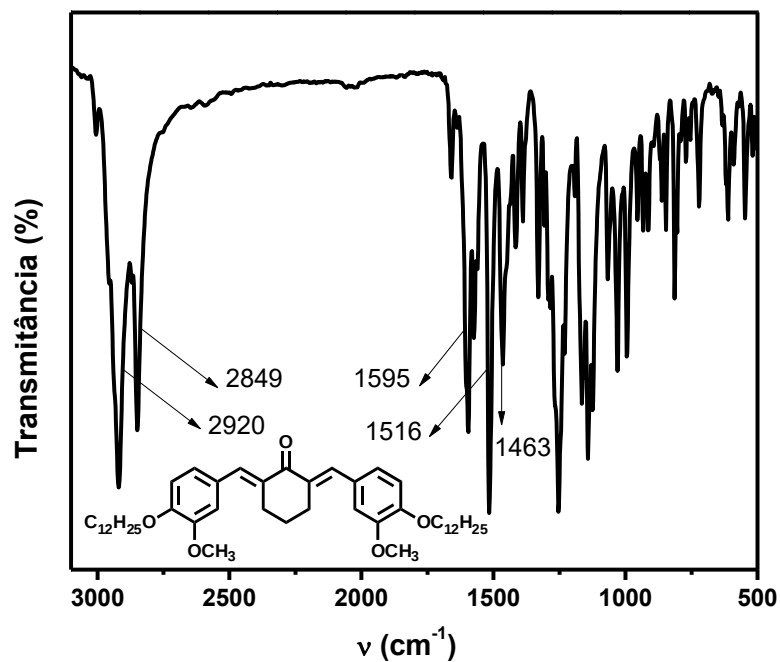
Espectro 10 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4a**.



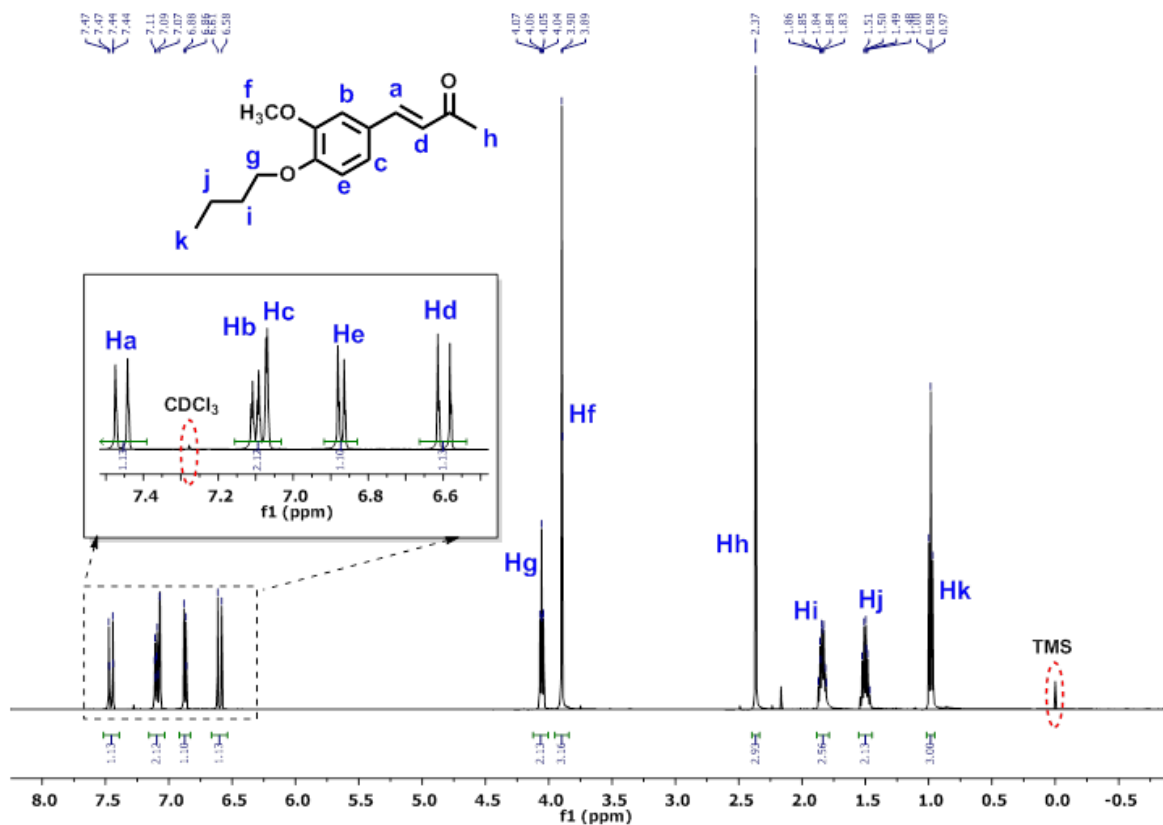
Espectro 11 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4b**.



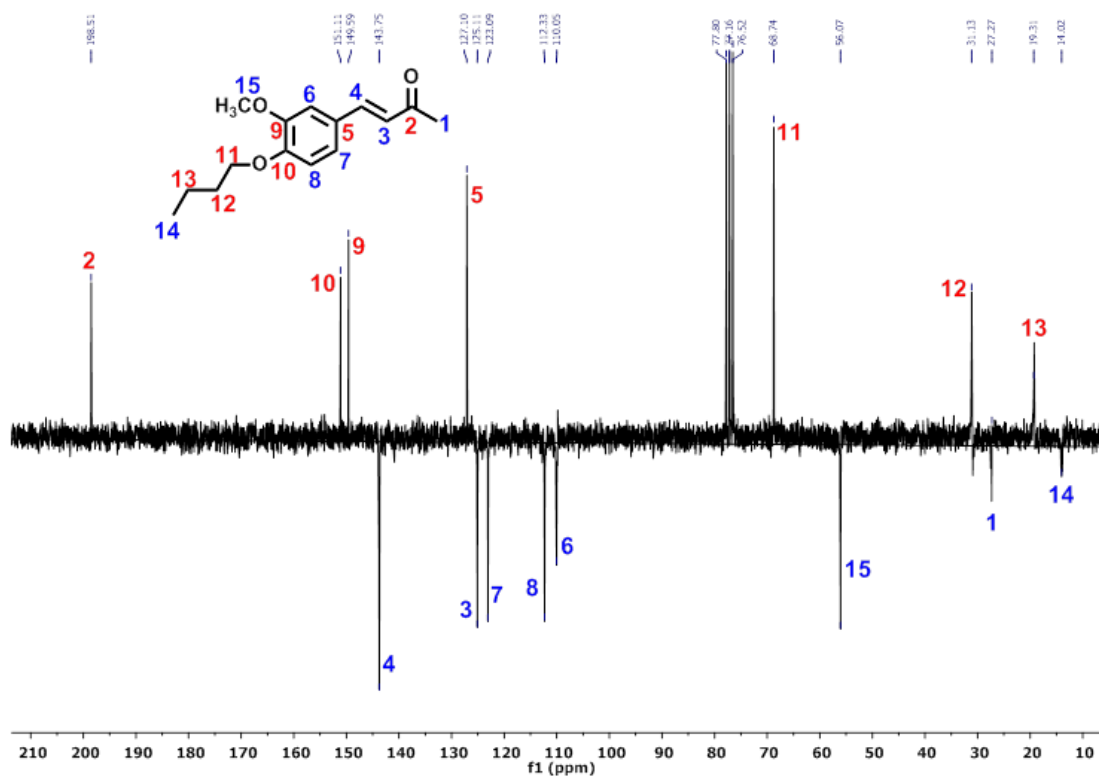
Espectro 12 – Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto **4c**.



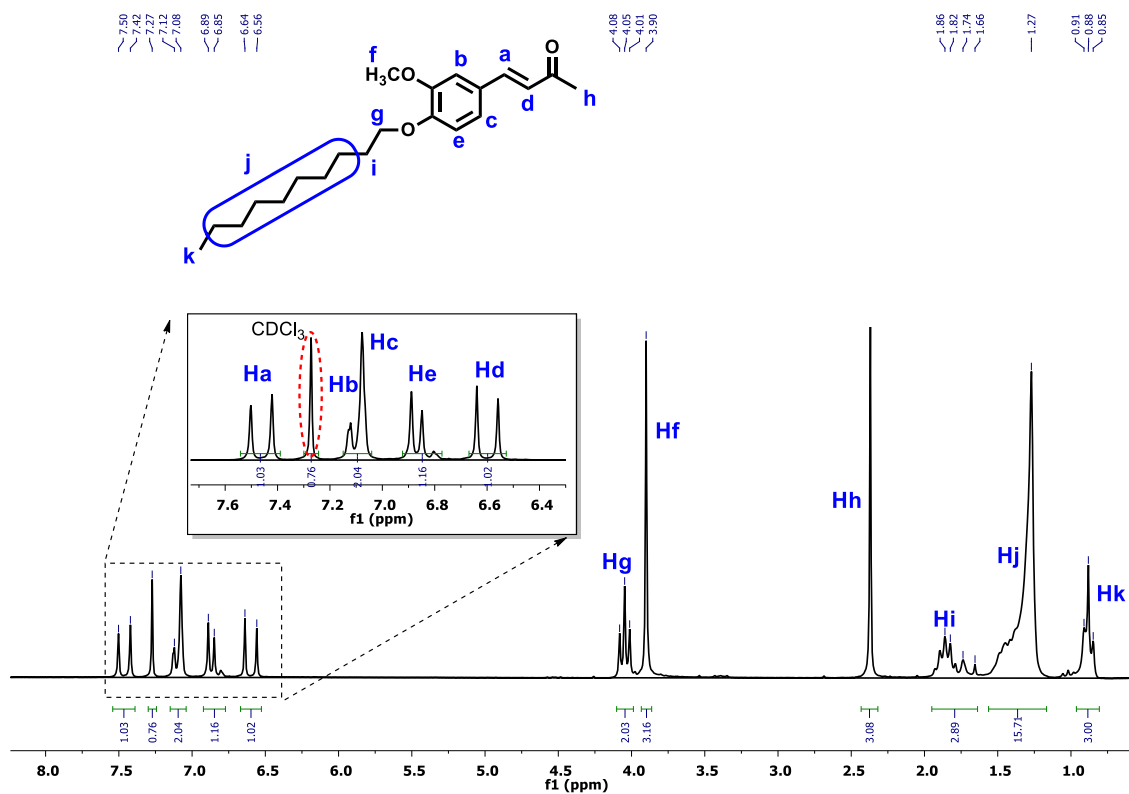
Espectro 13 – Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) em CDCl₃ do composto **2a**.



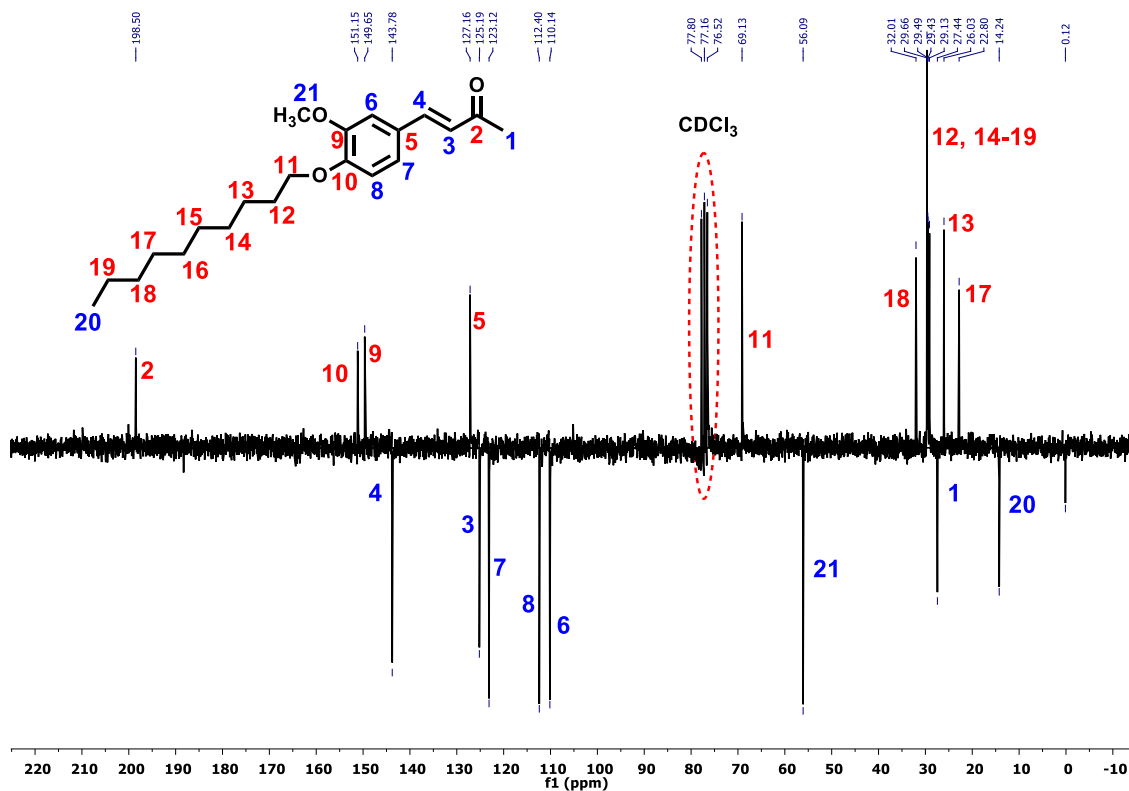
Espectro 14 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **2a**.



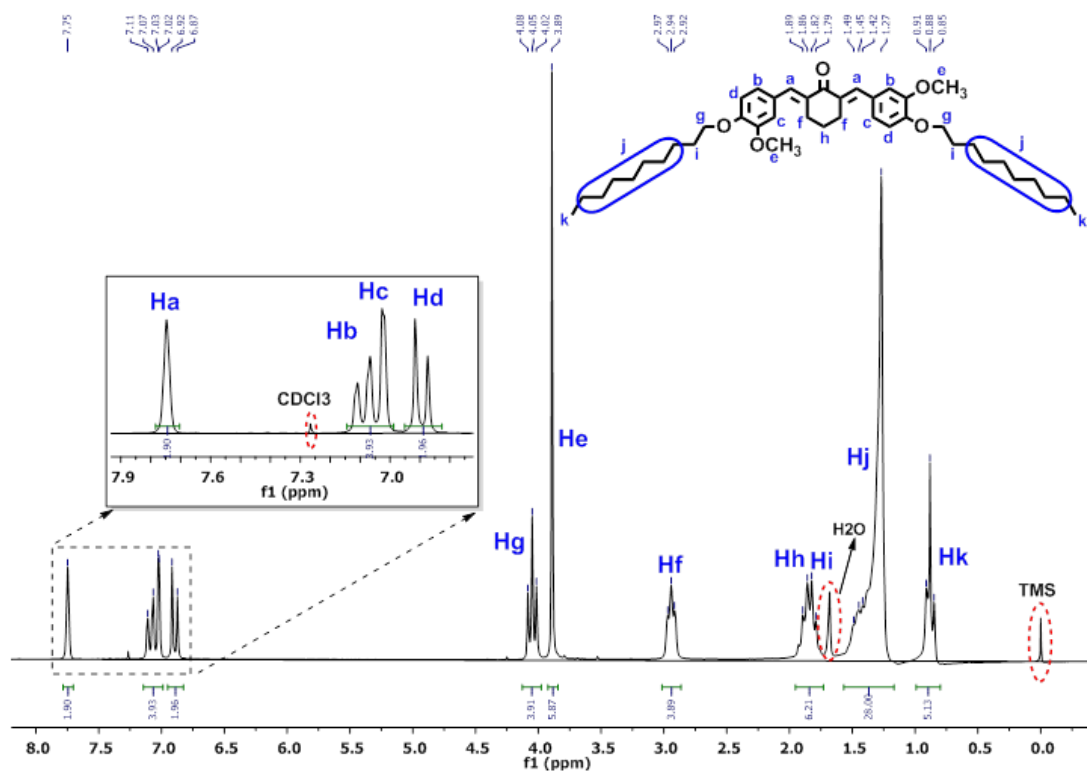
Espectro 15 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **2b**.



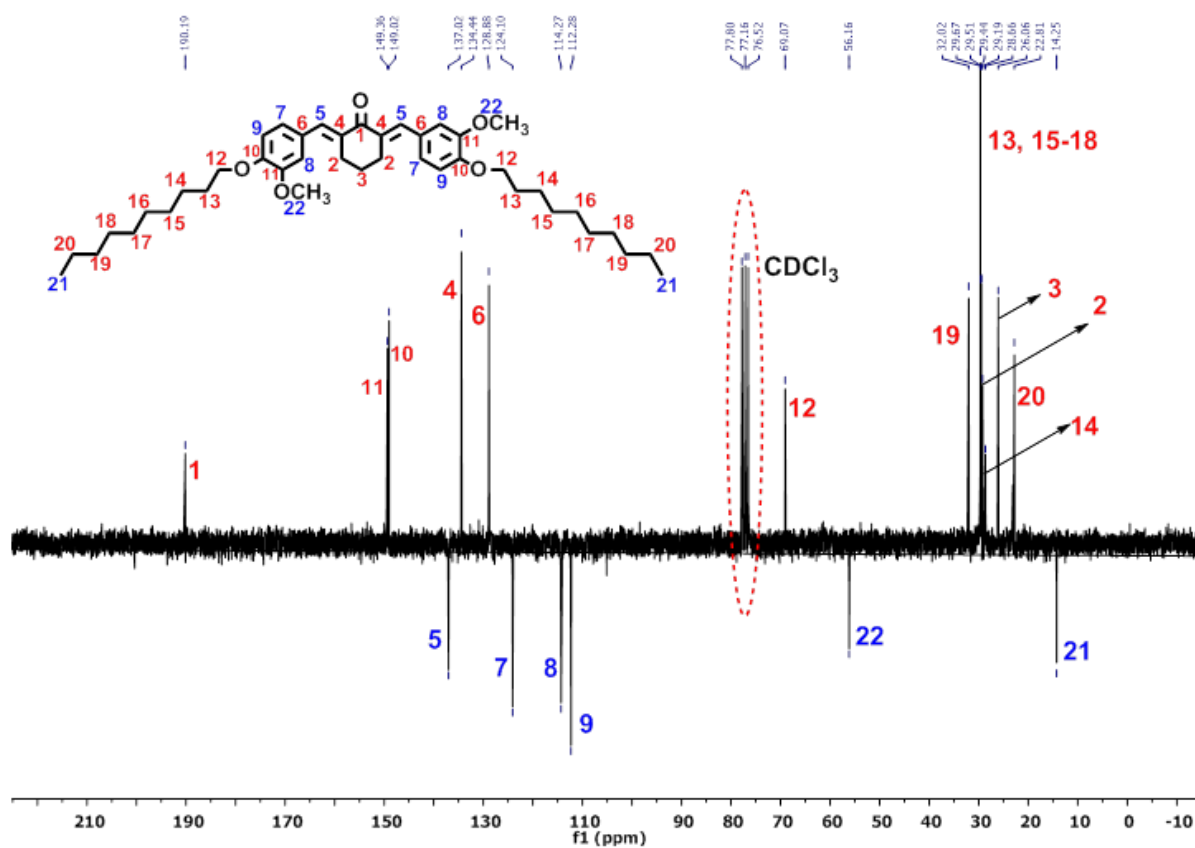
Espectro 16 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **2b**.



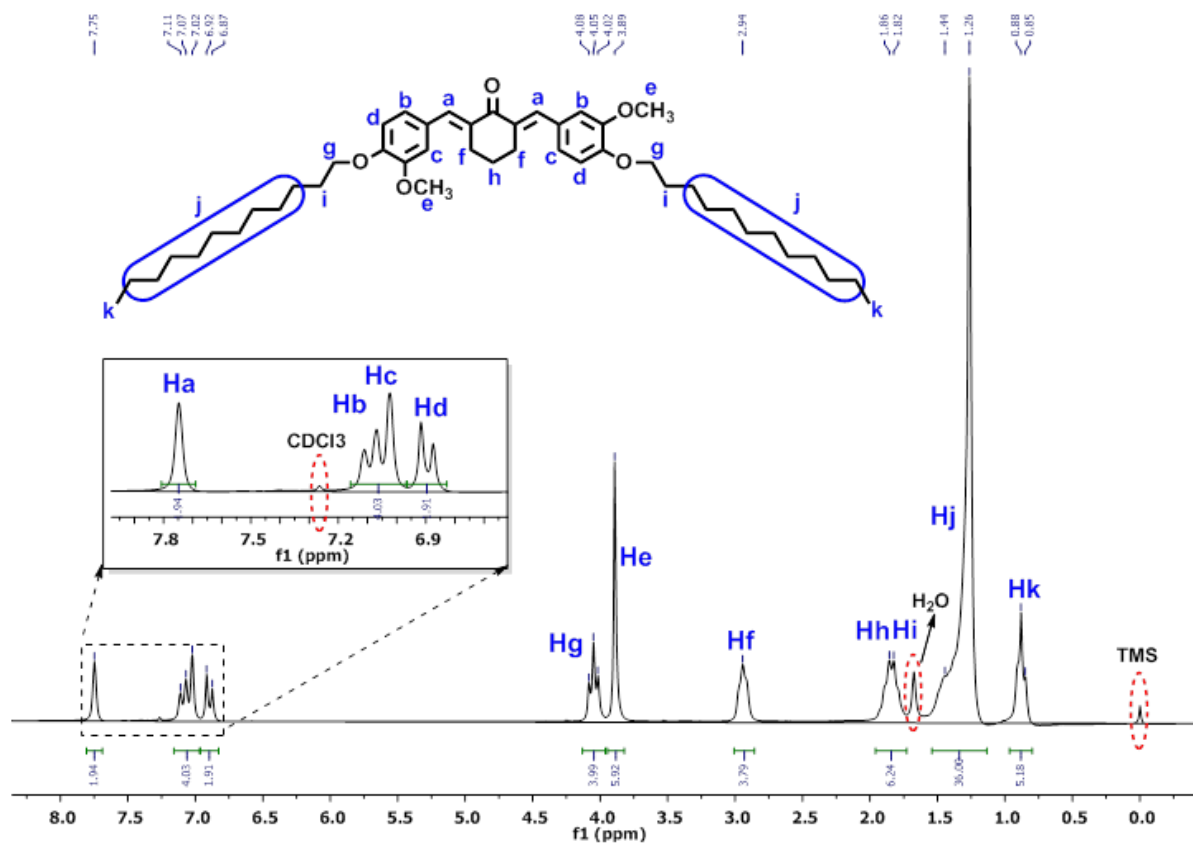
Espectro 17 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **4b**.



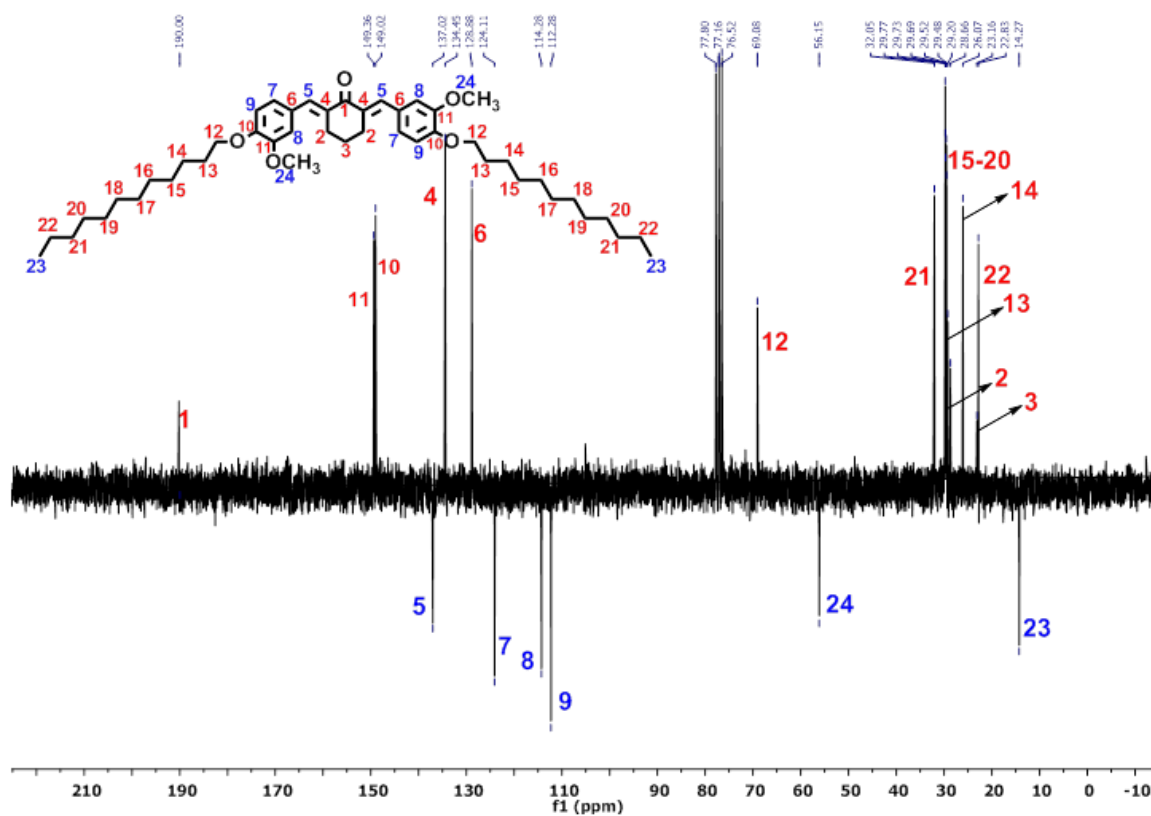
Espectro 18 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **4b**.



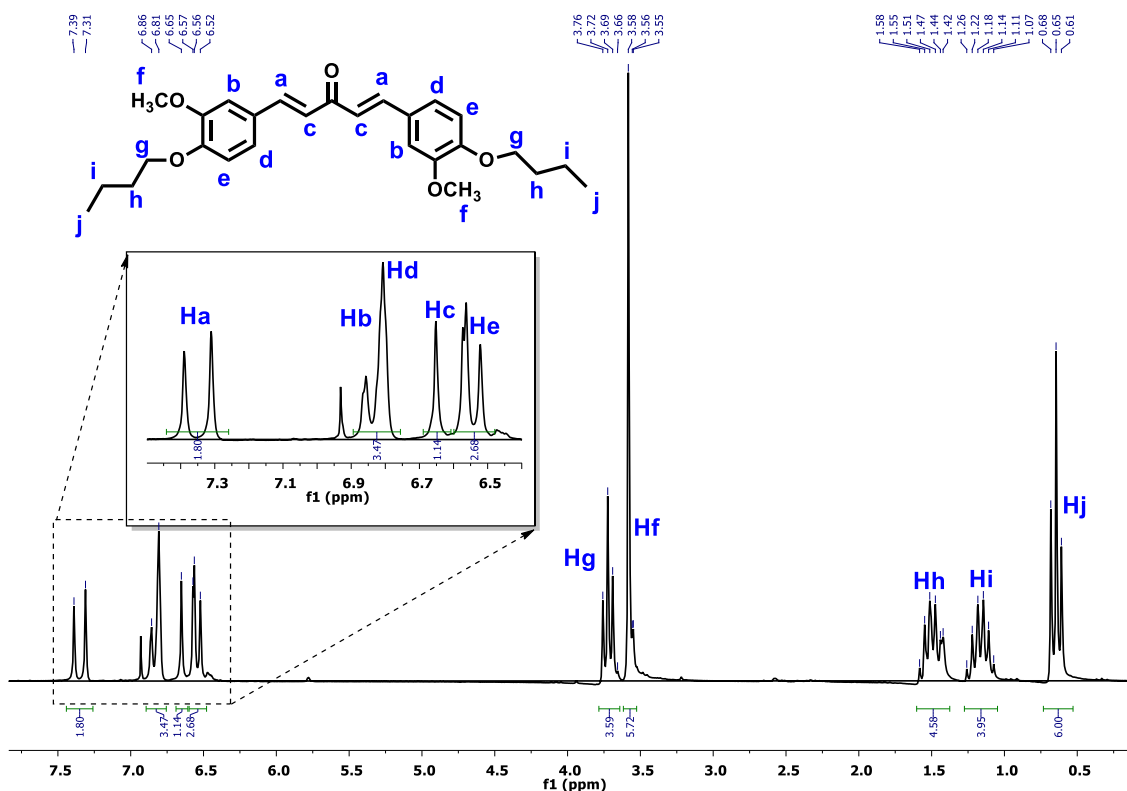
Espectro 19 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **4c**.



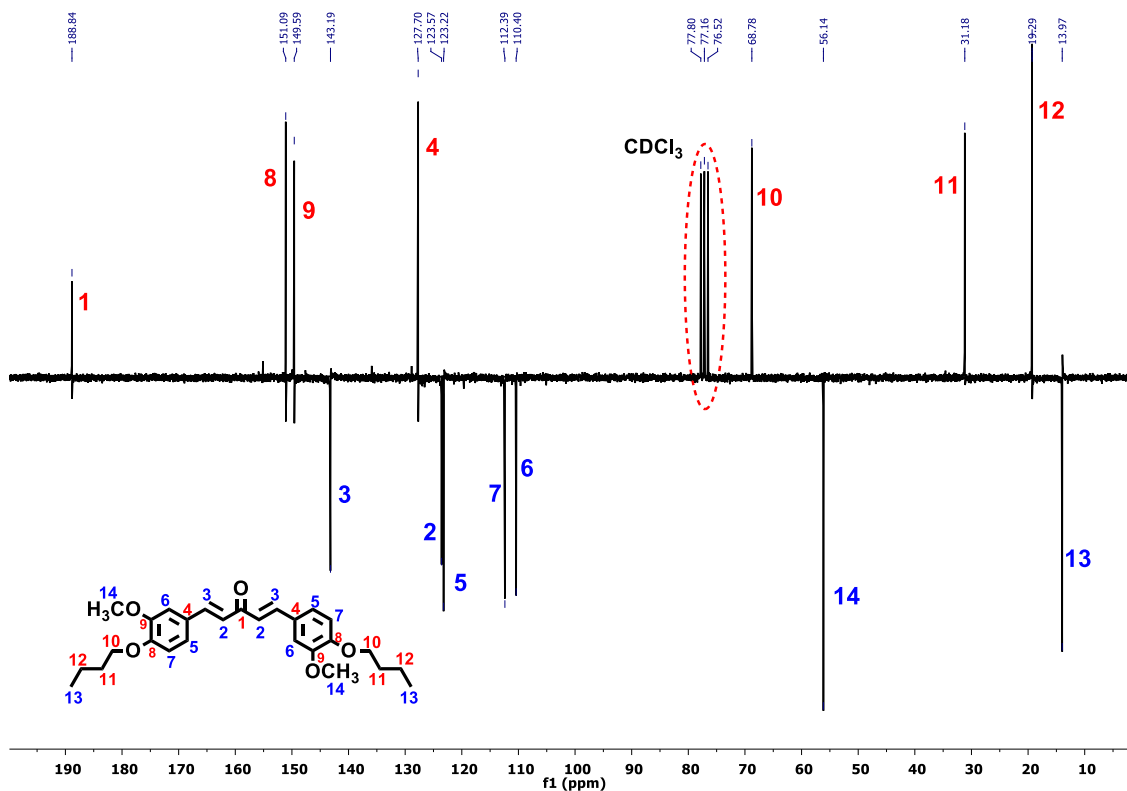
Espectro 20 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **4c**.



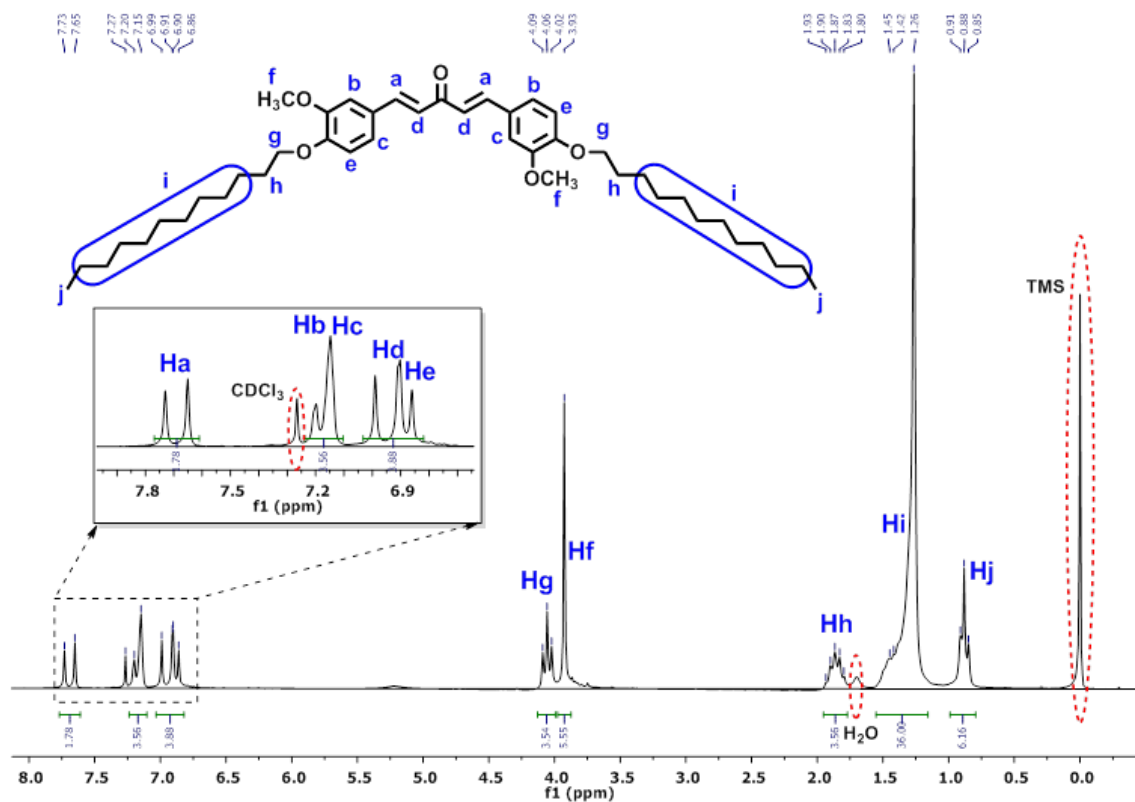
Espectro 21 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3a**.



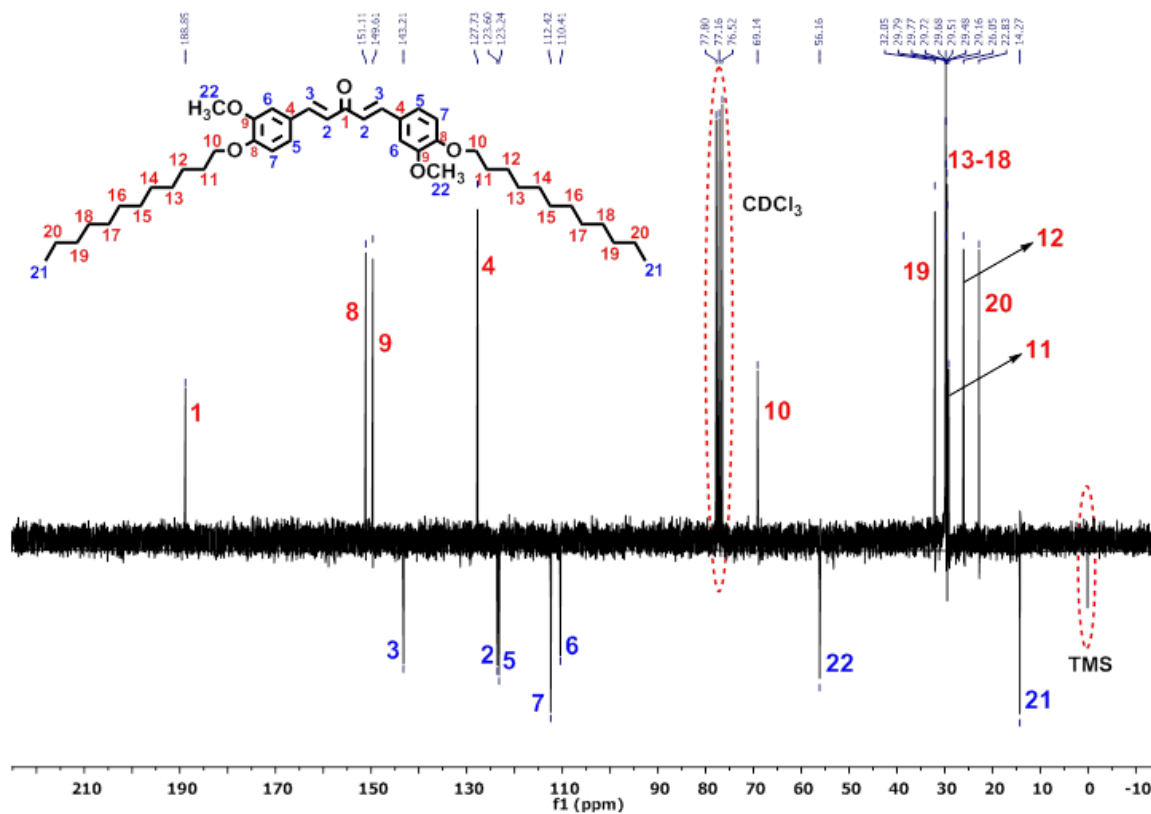
Espectro 22 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3a**.



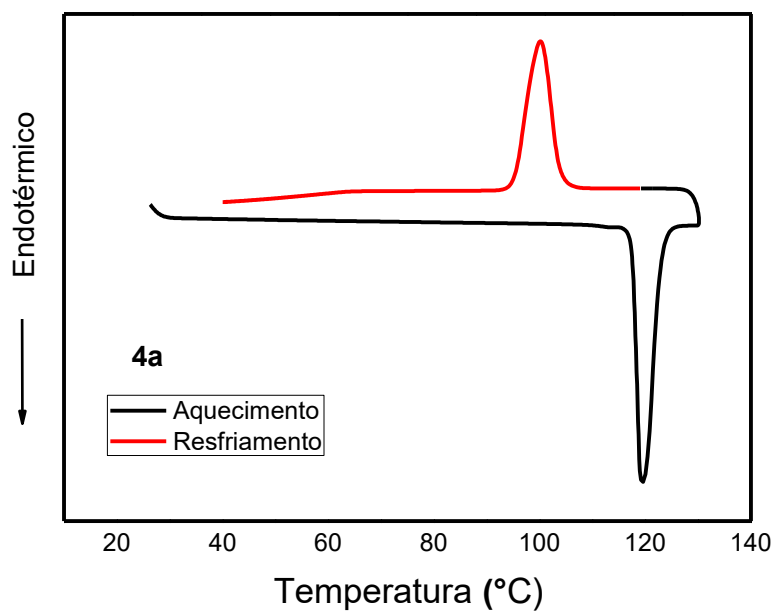
Espectro 23 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CDCl_3 do composto **3c**.



Espectro 24 – Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do composto **3c**.



Termograma 1 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto **4a**.



Termograma 2 – Termograma de DSC a 10°C/min no 2º ciclo do composto **4c**.

