



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LÍQUIDO-  
CRISTALINAS DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS DERIVADAS  
DO CENTRO *tris*[1,2,4]TRIAZOLO[1,3,5]TRIAZINA.**

**HUGO MARCHI LUCIANO**

Florianópolis  
NOVEMBRO/2016

**Hugo Marchi Luciano**

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LÍQUIDO-CRISTALINAS  
DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS DERIVADAS DO CENTRO  
*tris*[1,2,4]TRIAZOLO[1,3,5]TRIAZINA.**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo**

**Coorientador: Dr. Edivandro Girotto**

Florianópolis  
Novembro/2016

**Hugo Marchi Luciano**

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LÍQUIDO-CRISTALINAS  
DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS DERIVADAS DO CENTRO  
*tris*[1,2,4]TRIAZOLO[1,3,5]TRIAZINA.**

---

Prof. Dr. Luciano Vitali  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Hugo Alejandro Olmedo Gallardo  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr. Maria da Graça Nascimento

---

Prof. Dr. Ricardo Ferreira Affeldt

Florianópolis  
Novembro/2016

## **AGRADECIMENTOS**

Foram cinco anos e meio de muitas batalhas, sofrimentos, tristezas e momentos de solidão. Mas esses momentos se tornam pequenos e insignificantes perto dos momentos de alegria, diversão, conhecimento, confiança, apoio moral, entre outros sentimentos proporcionados por amigos, professores e familiares que me deram forças para seguir em frente.

Agradeço aos professores Hugo Gallardo e Moacir Pizzolatti, por toda a orientação e confiança durante esses anos de graduação, em especial ao professor Hugo Gallardo por ter apostado em mim desde o começo.

Aos membros do LQPN, laboratório onde iniciei minhas atividades de iniciação científica. Em especial ao Leandro Espíndola (Leko), Marcos Perreira (Bira), Ana Paula Ruani e Dalila Venzke.

Aos membros do Laboratório de Cristais Líquidos: Carlos Ratto, Vinicius (Sadia), Edivandro Giroto (em especial por toda ajuda e ensinamentos durante a realização desse trabalho), Saúl, Marli Ferreira, Gabriela, Natan, Artur, Breno, Patricia Tuzimoto, Priscila, Jennifer Kuppas, onde proporcionam um clima de família, tornando o ambiente favorável para se desenvolver uma pesquisa de qualidade, onde todos se ajudam.

Aos membros do grupo Boitata Team: Daniel Hada, Guilherme Schutz, Marco Rodrigues, Marco Antônio, William Augusto, José Mário, por todas as risadas, festas, pela amizade verdadeira e apoio nas horas difíceis.

A toda a minha família. Mesmo a maioria estando longe, sei que estavam e sempre vão estar torcendo por mim. Em especial aos meus pais Roque Antônio e Maria Rosa por todo carinho, confiança, amor e sacrifício. Ao meu irmão Bruno Marchi que sempre esteve comigo desde as horas ruins até as horas de alegria, fazendo o seu papel de irmão mais velho me protegendo e orientando. A minha tia Vera Lúcia por ser minha segunda mãe e sempre me apoiar e ajudar nas necessidades.

A minha mulher, minha namorada, minha amiga, minha cúmplice, minha Rainha Fernanda Marques. Por todo amor, paciência, confiança, cumplicidade, carinho, por ter transformado minha vida, por ter entrado na minha vida no momento em que eu mais precisava, por ter me dado uma família linda (meu enteado Bernardo e o cachorro Buddy).

Sem vocês eu não teria chegado onde cheguei.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	12
2.1 Cristais Líquidos .....	12
2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) .....	13
2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT).....	14
2.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamfíticos .....	15
2.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos.....	16
2.4 <i>tris</i> -[1,2,4]-Triazolo-[1,3,5]-Triazina .....	20
3 OBJETIVOS .....	22
3.1 Objetivo Geral.....	22
3.2 Objetivos específicos.....	22
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 Reagentes e Solventes .....	23
4.2 Equipamentos e Instrumentação.....	23
4.2.1 Ponto de Fusão/ Microscopia de Luz Polarizada (MOLP).....	23
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	23
4.2.3 Espectroscopia de infra-vermelho (IV).....	23
4.2.4 Espectrometria de massas.....	23
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	23
4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	24
4.2.7 Difração de raio X (DRX).....	24
4.3 Procedimento Experimental .....	24
4.3.1 Síntese dos intermediários 3,4-bis(dodeciloxi)fenol, 4-(dodeciloxi)fenol e 4- ((2-etilhexil)oxi)fenol .....	24
4.3.2 Síntese do intermediário ácido 4-(1H-tetrazol-5-il)benzóico.....	30
4.3.3 Síntese dos precursores benzoato 4-(alcoxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il) e benzoato 3,4-(alcoxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il).....	31
4.3.4 Síntese das moléculas finais derivadas do centro <i>tris</i> [1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina .....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
5.1 Planejamento sintético de moléculas discóticas.....	36
5.2 Síntese e Caracterização.....	37

5.2.1 Síntese dos intermediários fenólicos e do ácido 4-tetrazolbenzóico.....	37
5.2.2 Síntese dos derivados feniltetrazol substituídos.....	40
5.2.3 Síntese das moléculas finais derivadas do centro TTT .....	42
5.3 Estudo mesomórfico das moléculas finais .....	49
6 CONCLUSÕES.....	53
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Benzoato de colestera	13
Figura 2 - Possíveis arranjos estruturais de moléculas anfifílicas sob determinadas condições de concentração, temperatura e pressão. (a) moléculas anfifílicas formadoras de mesomorfismo liotrópico; (b) arranjo lamelar, micela e micela reversa; (c) fase hexagonal. <sup>7</sup>	14
Figura 3 - Representação da anisometria molecular em CLT calamíticos. <sup>7</sup>	15
Figura 4 - Arranjo molecular durante as transições de fase em CLT calamíticos. <sup>7</sup>	16
Figura 5 - Representação da anisometria molecular em CLT discóticos. <sup>7</sup>	17
Figura 6 - Arranjo molecular nas possíveis mesofases de CLT discóticos. <sup>7</sup>	17
Figura 7 - (a) formação de banda de condução devido a forte interação $\pi$ -stacking, (b) representação da condução unidimensional em mesofases colunares. <sup>20</sup>	19
Figura 8 - Síntese do heterociclo TTT através do aquecimento de 3,5-diamino-1,2,4-triazol com a possibilidade de formação de dois isômeros.	20
Figura 9 - Síntese do heterociclo TTT a partir da reação de 5-feniltetrazol com cloreto cianúrico.	21
Figura 10 - Moléculas alvo derivadas do centro <i>tris</i> [1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina.	36
Figura 11 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto 13 em CDCl <sub>3</sub> (200MHz).	44
Figura 12 - Região aromática ampliada espectro RMN <sup>1</sup> H (200MHz) composto 13 em CDCl <sub>3</sub> .	44
Figura 13 - Espectro RMN <sup>13</sup> C (400MHz) composto 13 em CDCl <sub>3</sub> .	45
Figura 14 - Espectro de massas composto 13.	45
Figura 15 - Espectro RMN <sup>1</sup> H do composto 14 em CDCl <sub>3</sub> (200MHz).	47
Figura 16 - Ampliação região aromática RMN <sup>1</sup> H (200MHz) composto 14.	47
Figura 17 - Espectro RMN <sup>13</sup> C (400MHz) composto 13 em CDCl <sub>3</sub> .	48
Figura 18 - Espectro de massas do composto 14	48
Figura 19 - Texturas observadas em MOLP durante resfriamento. (a) 216 °C, (b) 215 °C, (c) 214 °C (d) 189 °C.	49
Figura 20 - Termograma composto 14.	50
Figura 21 - Difratoograma á 25°C do composto 14.	51

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Alquilação hidroquinona.....	37
Esquema 2 - Rota de síntese do intermediário 4-((2-etilhexil)oxi)fenol.....	38
Esquema 3 - Rota sintética do intermediário 3,4-bis(dodeciloxi)fenol. ....	39
Esquema 4 - Reação ciclo adição 1,3-dipolar. ....	40
Esquema 5 - Mecanismo ciclo-adição 1,3 dipolar para geração do núcleo tetrazol. .	40
Esquema 6 - Síntese dos derivados fenil tetrazol através da esterificação de steglich .....	41
Esquema 7 - Mecanismo esterificação de Steglich. <sup>37</sup> .....	42
Esquema 8 - Síntese da molécula alvo 13 contendo o centro TTT. ....	43
Esquema 9 - Síntese composto final derivado do centro TTT. ....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

CL	Cristais Líquidos
CLL	Cristais Líquidos liotrópicos
CLT	Cristais Líquidos termotrópicos
N	Mesofase nemática
Sm	Mesofase esmética
N <sub>D</sub>	Mesofase nemática discótica
Col <sub>r</sub>	Mesofase colunar retangular
Col <sub>h</sub>	Mesofase colunar hexagonal
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
TTT	<i>tristriazolotriazina</i>
MeOH	Metanol
mCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico
TFA	Ácido trifluoroacético
DMF	Dimetilformamida
TBAB	Brometo de tetra- <i>n</i> -butilamônio
CCD	Cromatografia em camada delgada
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DCC	N,N'-d ciclohexilcarbodiimida

## RESUMO

Neste trabalho está relatado a síntese, caracterização e o estudo das propriedades térmicas e estruturais de duas novas moléculas discóticas derivadas do centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina, obtidas a partir da reação entre 5-fenil-2H-tetrazol substituídos com cloreto cianúrico. Todas moléculas intermediárias e finais foram caracterizadas por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV e ponto de fusão. As propriedades térmicas das moléculas finais foram determinadas através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), ao passo que a organização estrutural foi determinada através de difração de raio-X (DRX) com temperatura variável. Uma das moléculas apresentou comportamento líquido cristalino, caracterizado como colunar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ), sendo um ótimo resultado para futuras aplicações em semi-condutores orgânicos por apresentar esse comportamento a temperatura ambiente. As propriedades térmicas e estruturais da outra molécula sintetizada, não foram determinadas por esta degradar antes mesmo de entrar no estado de líquido isotrópico, impossibilitando as devidas caracterizações.

*Palavras-chave:* *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina, colunar hexagonal, semi-condutores orgânicos.

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo dos cristais líquidos e de suas propriedades físicas abrange tanto a área acadêmica quanto a área industrial. Aos olhos da academia, o estudo das forças intermoleculares, transições de fases e estabilidade térmica se torna importante para se entender um pouco mais sobre esse estado da matéria que apresenta propriedades que nenhum outro estado exibe. Para a indústria, os cristais líquidos disponibilizam de uma gama enorme de aplicações, tal como displays eletrônicos onde esse estado da matéria ganhou o mercado.

Cristais líquidos discóticos tem recebido muita atenção da área de eletrônica orgânica. Esse tipo de anisometria, aliado a um núcleo central fortemente conjugado atribui a esse tipo de mesógeno a capacidade de formar colunas altamente empacotadas, organizadas e com alta capacidade de transporte de carga. Dessa maneira a síntese de novos compostos que apresentem esse tipo de comportamento e que tenham uma boa estabilidade térmica se torna interessante para uma possível aplicação como semicondutor orgânico.

No planejamento para a síntese de moléculas de cristais líquidos discóticos, a escolha de um centro adequado é inevitável. A inserção de heterociclos como núcleo central para melhorar o transporte de carga e luminescência das moléculas finais, demonstra ser uma alternativa adequada. Dessa maneira, a escolha do centro *tris*(triazolo)triazina é uma boa opção por ser um bom candidato à apresentar mesomorfismo discótico.

O presente trabalho visa a síntese de moléculas candidatas ao mesomorfismo discótico, contendo como núcleo central o heterociclo *tris*(triazolo)triazina, variando o número de cadeias periféricas totais e presença ou não de ramificações a fim de realizar um estudo de correlação entre o número total de cadeias periféricas e a estabilidade das mesofases formadas, bem como a avaliação das temperaturas em que o comportamento líquido cristalino é observado.

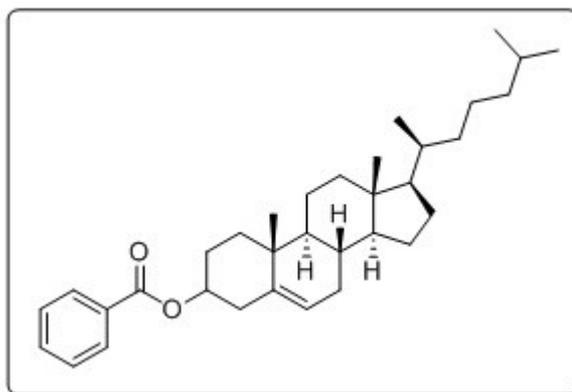
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cristais Líquidos

Os sólidos cristalinos apresentam um ordenamento tridimensional de seus átomos e moléculas em um volume determinado, onde é possível se ver um comportamento orientacional e posicional de longo alcance, característico de um sistema organizado. Esse estado da matéria é frequentemente anisotrópico, ou seja, algumas propriedades físicas irão variar de acordo com a direção do feixe incidido sobre o cristal. Líquidos ao contrário dos sólidos, ausentam-se de qualquer tipo de ordenamento posicional e orientacional de longo alcance, e são classificados como isotrópicos. O estado da matéria conhecido como cristal líquido, é caracterizado por apresentar um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem de curto alcance dos líquidos isotrópicos.<sup>1</sup> Esse estado da matéria inclui compostos que apresentam como característica a combinação da mecânica de um líquido isotrópico (fluidez) e além da organização espacial do sólido, a sua anisotropia óptica.

A descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao botânico Friedrich Reinitzer (1888) que ao estudar derivados do colesterol, observou que o composto benzoato de colesterila (figura 1) apresentava um comportamento até então não observado. Ao aquecer o composto, este fundia primeiramente para um líquido turvo em 145,5°C e posteriormente para um líquido translúcido em 178,5°C.<sup>2</sup> Reinitzer diante daquele fato, enviou amostras para Otto Lehmann conhecido por seu trabalho na concepção e desenvolvimento de um equipamento utilizado até hoje para auxiliar na caracterização dos CLs, um microscópio óptico equipado com luz polarizada.<sup>2,3</sup> Lehmann após análise, concluiu que o líquido turvo apresentava comportamento semelhante ao de cristais, dando origem ao nome cristal líquido.<sup>2</sup>

**Figura 1 - Benzoato de colesterila**

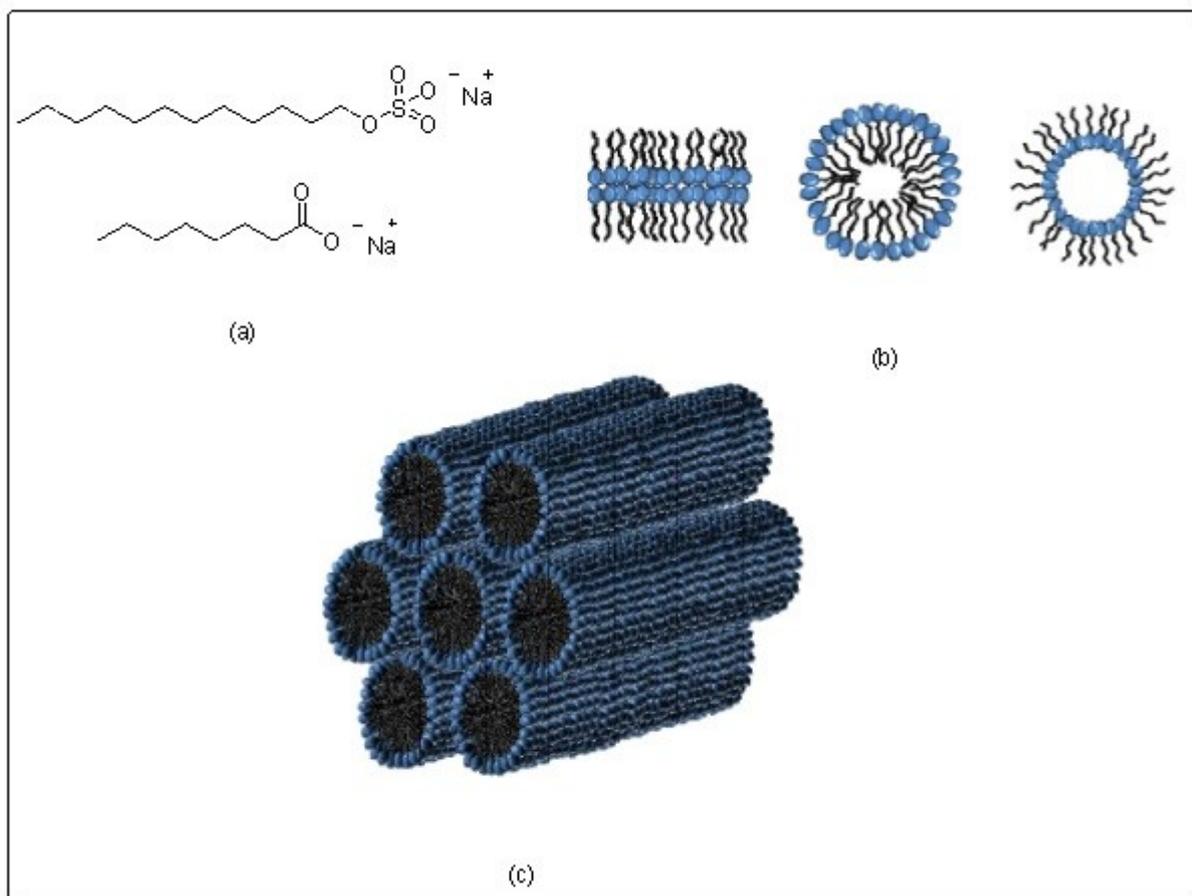


Moléculas que apresentam propriedades líquido cristalinas são denominadas mesógenos, já a fase existente entre os estados é chamada de mesofase. Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar por mais de uma mesofase até atingir o líquido isotrópico.<sup>4</sup> Basicamente existem duas grandes classes de cristais líquidos (CL) classificadas de acordo com os parâmetros físicos mais relevantes na formação da mesofase, são elas os cristais líquidos liotrópicos (CLL) e os cristais líquidos termotrópicos (CLT).<sup>3,5</sup>

## **2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)**

Moléculas formadoras de mesomorfismo liotrópico possuem propriedades anfifílicas, ou seja, apresentam uma região hidrofóbica, geralmente uma cadeia alifática de natureza apolar e outra parte hidrofílica, em sua grande maioria iônica. Essas moléculas anfifílicas juntamente com o solvente, em certas condições de concentração, pressão e temperatura, podem se agregar para formação de micelas, a fim de minimizar as interações das regiões polares e apolares, e em certas condições podem se auto organizar em superestruturas (Figura 2).<sup>6</sup>

**Figura 2** - Possíveis arranjos estruturais de moléculas anfifílicas sob determinadas condições de concentração, temperatura e pressão. (a) moléculas anfifílicas formadoras de mesomorfismo liotrópico; (b) arranjo lamelar, micela e micela reversa; (c) fase hexagonal.<sup>7</sup>



### 2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT)

Cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas que apresentam anisometria, sendo assim a unidade fundamental é a própria molécula e o parâmetro mais relevante para as transições de fase é a temperatura, tal como o primeiro cristal líquido descoberto por Reinitzer.<sup>8</sup>

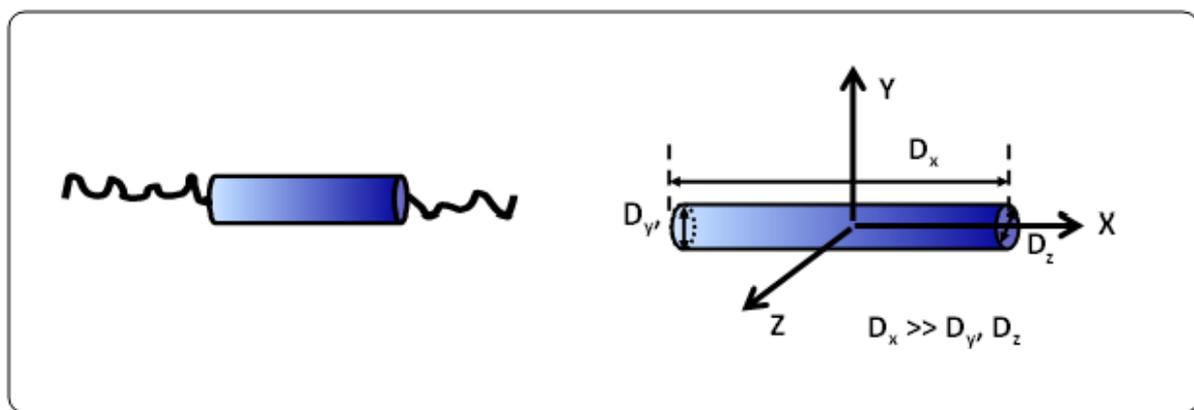
A anisometria presente nessas moléculas subdivide os cristais líquidos termotrópicos em diversos outros subgrupos, onde os mais conhecidos são os cristais líquidos termotrópicos calamíticos e discóticos.<sup>3,8</sup> Entretanto nos últimos anos uma nova classe de cristais líquidos termotrópicos com formas não convencionais vem sendo estudada, podendo apresentar diversas formas como cones, anéis, banana, borboleta, bastão de hockey.<sup>9</sup>

A importância dos cristais líquidos termotrópicos vai muito além dos aspectos básicos de física e química, devido a sua ampla aplicabilidade tecnológica, por exemplo, na fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.<sup>10</sup>

### 2.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos são constituídos por moléculas alongadas, que apresentam como anisometria uma das componentes dos eixos moleculares muito maior que os outros dois ( $D_x \gg D_y, D_z$ ) (Figura 3). As moléculas são em geral constituídas de uma parte rígida central com dois ou mais anéis (aromáticos ou heteroaromáticos), que podem estar ligados entre si por grupos conectores, podendo aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula atribuindo uma forma adequada para a formação da mesofase, além das ramificações terminais que são geralmente cadeias alifáticas (Figura 3).<sup>11</sup>

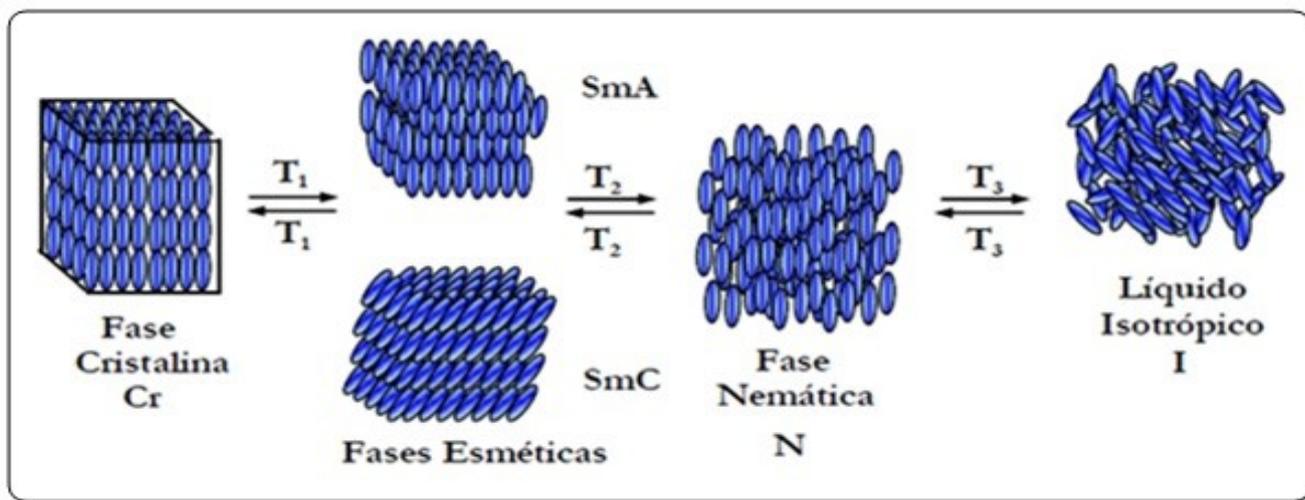
**Figura 3** - Representação da anisometria molecular em CLT calamíticos.<sup>7</sup>



Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos assumem basicamente dois tipos de mesofases, são elas a nemática (N) e a esmética (Sm). A classificação é feita pelo grau de ordem molecular que as moléculas assumem nas mesofases. A mesofase nemática é a menos organizada, sendo caracterizada pela ordem orientacional ao longo dos eixos moleculares e nenhuma ordem posicional, o que dá a essa mesofase a propriedade de baixa viscosidade e alta fluidez.<sup>12</sup>

Na mesofase esmética, além da ordem orientacional, existe a ordem posicional de curto alcance nas moléculas, que começam a formar camadas tornando o sistema mais organizado.<sup>13</sup> Como consequência das maiores interações nesse tipo de mesofase, o sistema apresenta uma maior viscosidade que em uma mesofase nemática. Os diferentes ângulos que o vetor diretor da molécula faz com o vetor normal da camada atribuem um polimorfismo esmético, onde as mais comuns são SmA e SmC.

**Figura 4** - Arranjo molecular durante as transições de fase em CLT calamíticos.<sup>7</sup>

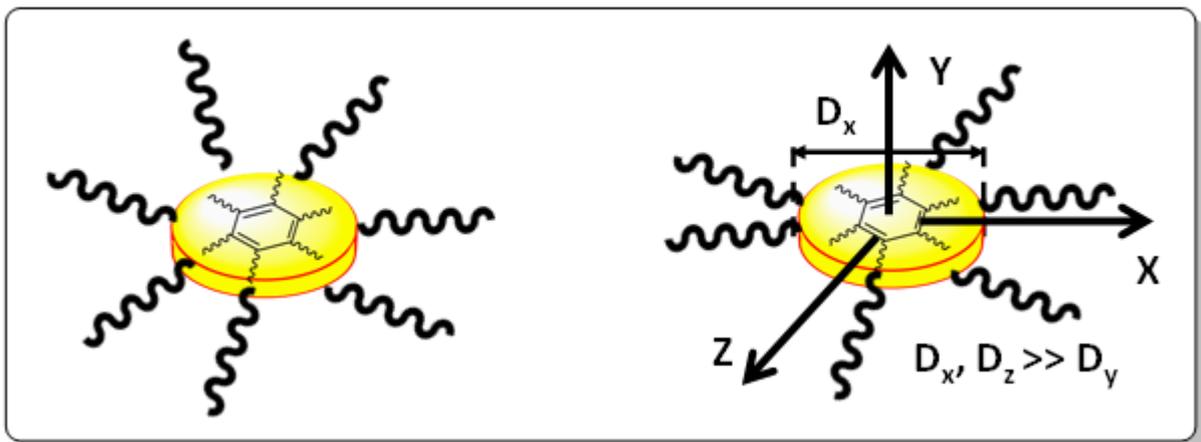


### 2.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Os CLT discóticos foram descobertos 90 anos depois dos calamíticos por Chandrasekhar, apresentando geralmente em suas estruturas compostos derivados do benzeno e trifenileno hexa-substituído.<sup>14</sup>

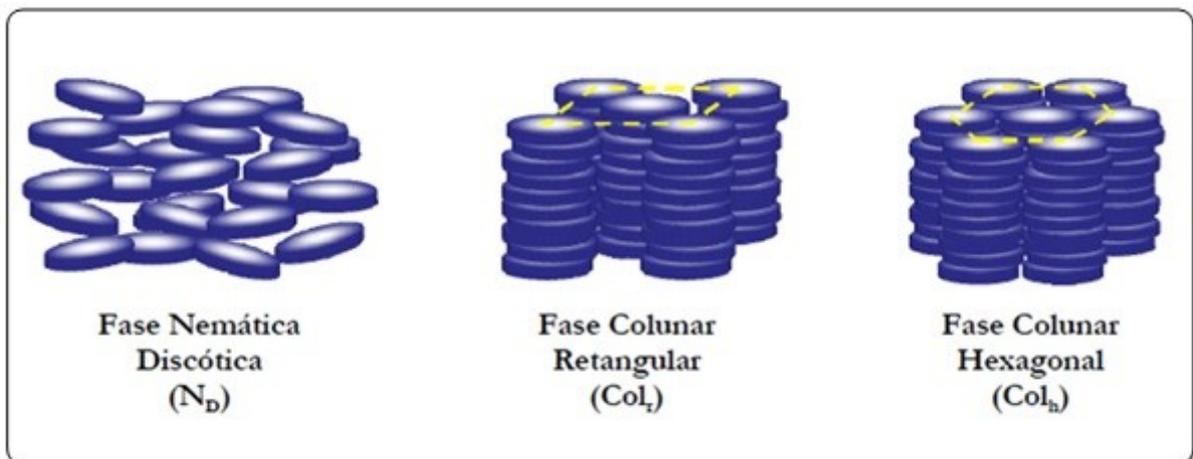
A estrutura geral desses mesógenos discóticos é composta de um centro rígido planar, geralmente grupos aromáticos ou heteroaromáticos rodeados por cadeias laterais normalmente alifáticas que atribuem uma certa flexibilidade ao mesógeno.<sup>15</sup>

**Figura 5** - Representação da anisometria molecular em CLT discóticos.<sup>7</sup>



Das três mesofases mais convencionais dos cristais líquidos termotrópicos discóticos, a mesofase nemática discótica ( $N_D$ ) apresenta um grau de desordem maior que todas as mesofases discóticas, onde as moléculas apresentam apenas uma ordem orientacional dificultando a formação de colunas. Com o surgimento de uma ordem posicional surgem as mesofases colunares, onde a classificação é feita dependendo de como as colunas formadas se arranjam espacialmente.<sup>16</sup> As mais conhecidas são a colunar retangular ( $Col_r$ ) e colunar hexagonal ( $Col_h$ ).

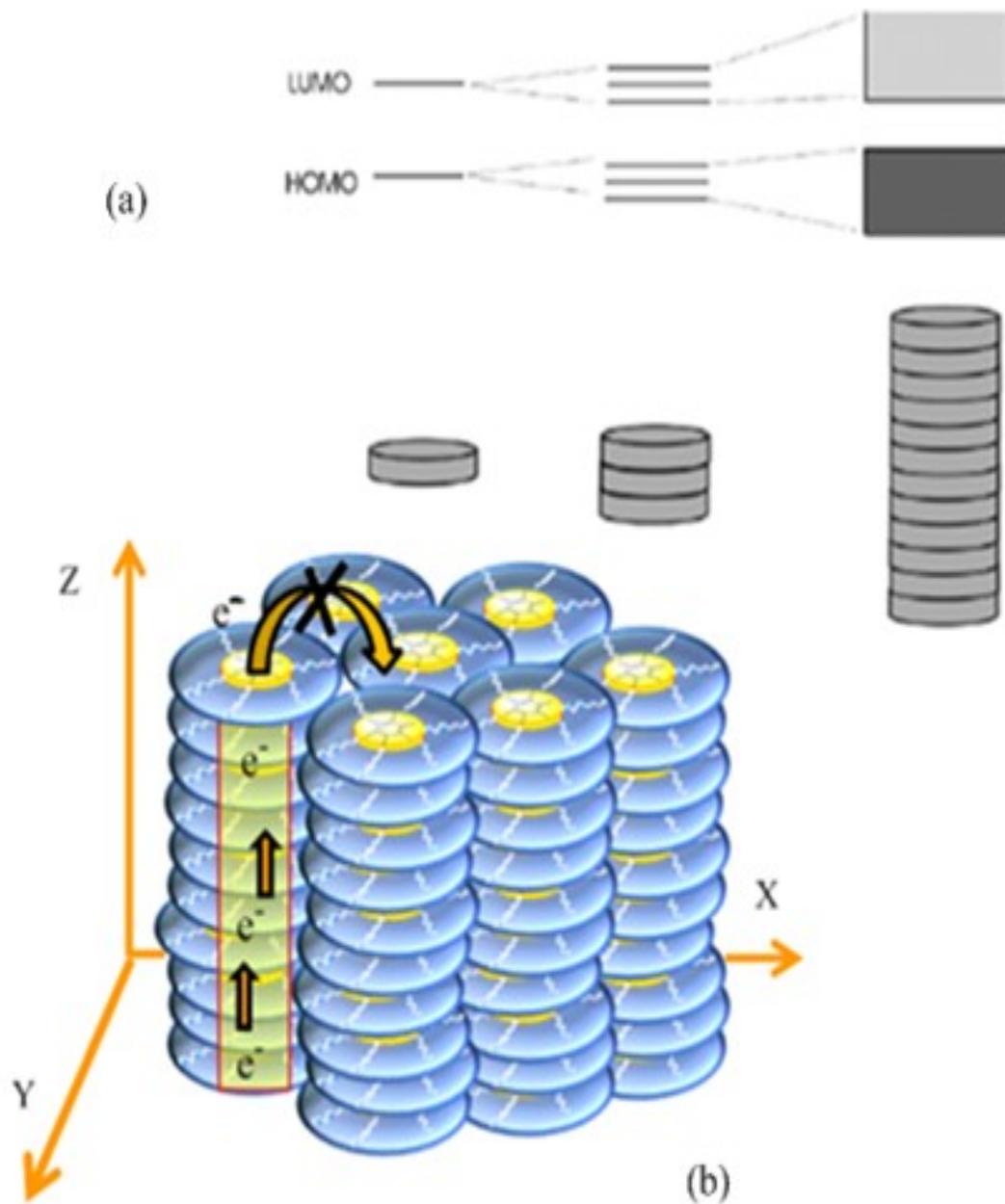
**Figura 6** - Arranjo molecular nas possíveis mesofases de CLT discóticos.<sup>7</sup>



### **2.3.2.1 Mesofases colunares**

A formação de mesofases colunares despertou um interesse muito grande na área da eletrônica orgânica<sup>17-21</sup>, onde o transporte eficiente de carga desses materiais vêm sendo explorado.<sup>22</sup> O tipo de arranjo estrutural dos cristais líquidos termotrópicos disóticos atribuem a esses compostos uma interessante propriedade, a capacidade das moléculas se auto-organizarem em colunas promovendo um ótimo empacotamento através de uma eficiente interação dos orbitais moleculares dos centros rígidos, denominada  $\pi$ -stacking.<sup>21</sup> Essa forte interação dos orbitais moleculares acarreta na aproximação dos orbitais  $\pi$  das moléculas, assim compostos que apresentem esse tipo de mesofase podem ser comparados a verdadeiros nanofios, pois apresentam em sua estrutura um canal condutor (centro aromático) e a camada isolante (cadeias alifáticas) formando assim condutores “quase uni dimensionais”.<sup>23,24</sup> Desta maneira a pesquisa desses mesógenos tem aberto portas para diversas aplicações, principalmente em OLEDs, células fotovoltaicas, e sensores químicos.<sup>25-27</sup>

**Figura 7** - (a) formação de banda de condução devido a forte interação  $\pi$ -stacking, (b) representação da condução unidimensional em mesofases colunares.<sup>20</sup>



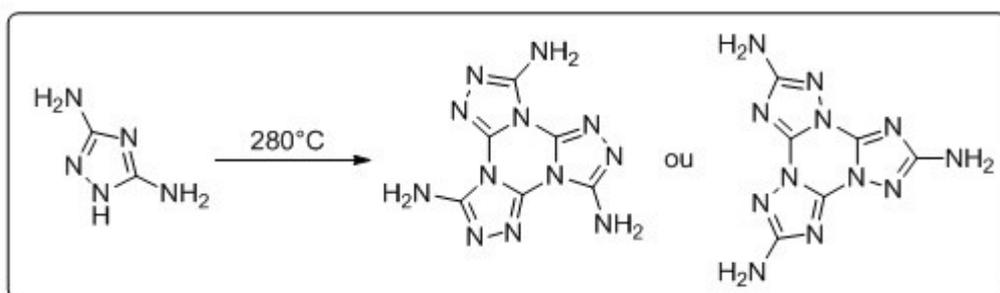
## 2.4 *tris*-[1,2,4]-Triazolo-[1,3,5]-Triazina

Na busca de novos núcleos para a síntese de candidatos a apresentarem mesomorfismo discótico, os heterociclos demonstram ser uma classe interessante para sistemas funcionais onde as propriedades das moléculas podem ser modificadas com a inserção de um heteroátomo. A fim de aumentar as propriedades de transporte de carga e luminescência desses compostos, a incorporação de átomos de nitrogênio nesses sistemas  $\pi$ -conjugados demonstra ser promissora, pois aumenta as interações intermoleculares.<sup>26,28</sup>

Nos últimos anos o interesse na investigação de compostos em forma de estrela com diferentes sistemas de núcleo de alta simetria e extensores  $\pi$ -conjugados vem aumentando, pois possuem uma vasta aplicação em óptica e eletrônica.<sup>28</sup> Essa forma permite uma interação eletrônica avançada devido o sistema  $\pi$ , atribuindo a esses centros a capacidade de apresentar mesomorfismo. Dessa maneira o núcleo *tris*-[1,2,4]triazolo-[1,3,5]-triazina demonstra ser uma alternativa atraente para síntese de núcleos *N*-heterocíclicos. O núcleo TTT apresenta a forma semelhante a uma estrela, mostrando ser bastante eficiente como núcleo gerador de mesomorfismo. Apesar de compostos que apresentam heterociclos em sua estrutura serem grandes candidatos na síntese de compostos com propriedades líquido-cristalinas discótica com eficiente transporte de carga, esse núcleo ainda foi pouco estudado.<sup>26,28,29</sup>

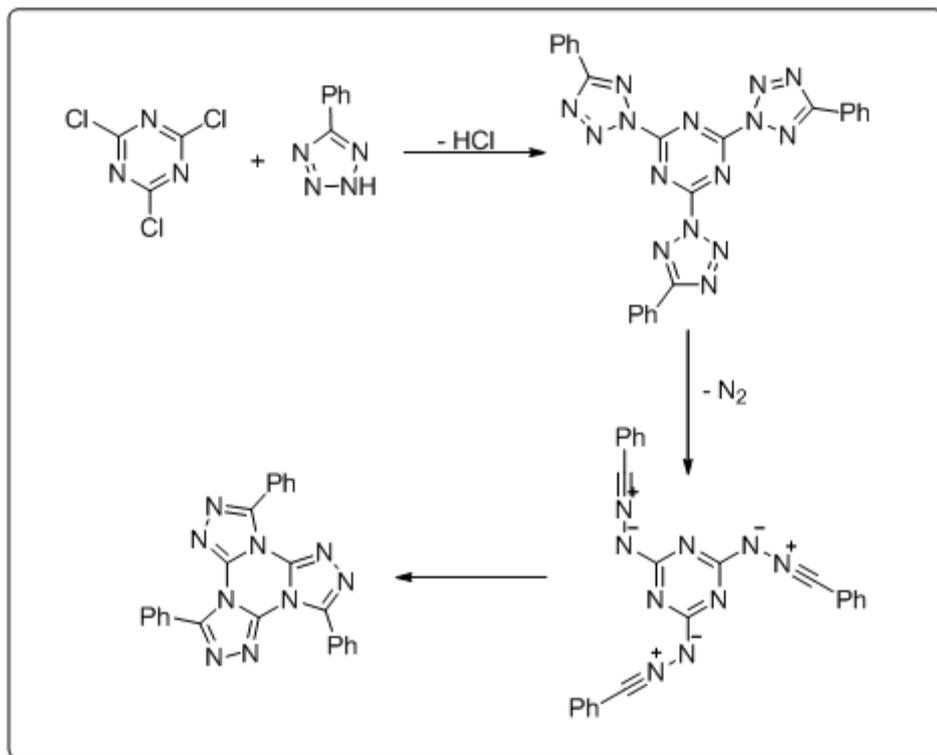
O primeiro composto sintetizado contendo o heterociclo TTT, foi preparado através do aquecimento do 3,5-diamino-1,2,4-triazol no início do século XX.<sup>30</sup> Porém dessa maneira eram obtidos dois isômeros, fato que só foi confirmado em 1953 baseado em estudos das propriedades químicas do composto obtido.<sup>31</sup>

**Figura 8** - Síntese do heterociclo TTT através do aquecimento de 3,5-diamino-1,2,4-triazol com a possibilidade de formação de dois isômeros.



Huisgen foi o responsável anos mais tarde em conseguir sintetizar um único isômero ao reagir feniltetrazol com cloreto cianúrico em tolueno, obtendo o TTT trifenilsubstituído.<sup>32</sup>

**Figura 9** - Síntese do heterociclo TTT a partir da reação de 5-feniltetrazol com cloreto cianúrico.



Recentemente<sup>26,28,29</sup> o interesse na pesquisa em TTTs tem renascido, mostrando que Huisgen desenvolveu uma rota geral para a síntese de moléculas discóticas com alta capacidade de formar mesofases colunares.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Síntese de novos compostos derivados do centro rígido *tris*(triazolo)triazina, candidatos a apresentar mesomorfismo discótico.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Síntese e purificação dos compostos finais e intermediários.

Caracterização dos compostos finais e intermediários através das análises de espectroscopia de infravermelho (IV), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN -<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C).

Estudo das propriedades térmicas dos compostos finais através de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ponto de fusão.

Caracterização das mesofases através do microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) e difração de raio X (XDR).

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Reagentes e Solventes**

Todos os reagentes e solventes empregados nas sínteses e purificações foram adquiridos da Aldrich, Merck, Acros, Nuclear, Vetec e Tedia todos com grau de pureza superior a 98%.

### **4.2 Equipamentos e Instrumentação**

#### **4.2.1 Ponto de Fusão/ Microscopia de Luz Polarizada (MOLP)**

O ponto de fusão dos compostos intermediários e a análise da textura formada devido o comportamento liquido-cristalino das moléculas finais foram realizadas utilizando de um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage com temperatura controlada por um processador Mettler Toledo FP 90.

#### **4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos compostos intermediários e finais foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz, usando TMS como padrão interno. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi clorofórmio deuterado.

#### **4.2.3 Espectroscopia de infra-vermelho (IV)**

Os espectros de IV dos compostos intermediários e finais foram obtidos em um Varian 3100 FT-IR – Excalibur Series, com pastilhas de KBr.

#### **4.2.4 Espectrometria de massas**

Os espectros de massas dos compostos finais foram registrados em espectrômetro de massas quadrupolo modelo CGMS-QP5050A Shimadzu.

#### **4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos compostos alvo que apresentarem comportamento mesomórfico será medida utilizando o equipamento Shimadzu - TGA-50 module e as energias de transição determinadas por calorimetria diferencial de varredura com TA equipment Q2000 module.

#### 4.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC dos compostos que apresentam comportamento líquido-cristalino serão realizadas em um aparelho da marca Shimadzu equipado com um módulo DSC-50.

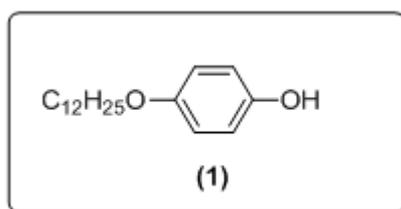
#### 4.2.7 Difração de raio X (DRX)

As análises de Difração de raio X com temperatura variável dos compostos que apresentarem comportamento líquido-cristalino serão realizadas em difratômetro da marca X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

### 4.3 Procedimento Experimental

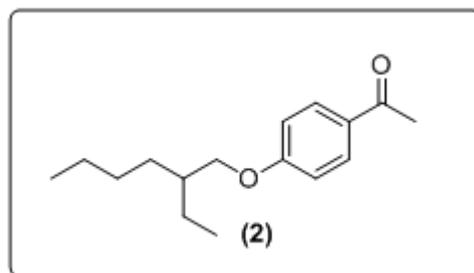
#### 4.3.1 Síntese dos intermediários 3,4-bis(dodeciloxi)fenol, 4-(dodeciloxi)fenol e 4-((2-etilhexil)oxi)fenol

##### 4-(dodeciloxi)fenol



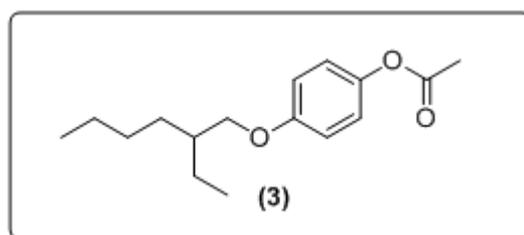
Em um balão de 125 mL equipado com um condensador, foram adicionados 5g de hidroquinona (45 mmol), 3,63 mL de 1-bromododecano (15 mmol), 0,7g de NaOH (16,6 mmol), 60 mL de metanol e 5 mL de água. A mistura foi refluxada por 18 hrs e em seguida o solvente rotaevaporado. O sólido obtido foi transferido para um béquer e adicionado 100 mL de água, seguido da acidificação da solução até pH 1,0 com HCl concentrado. O sólido resultante foi filtrado, macerado em água quente e filtrado novamente para posterior recristalização em hexano, rendendo 3,25g de um sólido marrom claro. Rendimento - 26%, P.f.: 73,2 – 76,1 °C (literatura : 74°C).<sup>34</sup> RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,26 – 1,59 (sinal largo, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 1,75 (qui, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-), 3,89 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,49 (s (largo), 1H, OH), 6,77 (m, 4H, Ar-H). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 14,11; 22,68; 26,04; 29,34; 29,36; 29,41; 29,57; 29,59; 29,62; 29,65; 31,91; 68,71; 115,57; 115,94; 149,26; 153,32. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3375 (O-H), 2955, 2916, 2851, 1517, 1462, 1370, 1299, 1242, 1110, 1038, 821, 768.

### 1-(4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etanona



Em um balão de 3 bocas, equipado com um sistema de refluxo sob fluxo de gás inerte (Ar) foram transferidos 50 mL de metil-etilcetona (Butanona), 4g de 1-(4-hidroxifenil)etanona (29,4 mmol), 10g de carbonato de potássio (72,5 mmol), 0,15g de iodeto de potássio (0,90 mmol), 0,675 mL de brometo de 2-etil-hexila (25,7 mmol) e uma pequena quantidade de TBAB. A suspensão foi agitada e levada a refluxo até total consumo do substrato (acompanhamento com CCD) por aproximadamente 17 horas. Após esse período, a mistura reacional foi filtrada em funil de buchner, e o sólido lavado com butanona quente por 3 vezes. O filtrado foi concentrado em rotaevaporador e o óleo obtido foi purificado através de coluna cromatográfica utilizando de eluente com polaridade crescente hexano/acetato de etila. Foram obtidos assim 1,70 g de um óleo. Rendimento 21%. RMN  $^1\text{H}$  – ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,92 (2t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,25 – 1,5 (m, 9H,  $-\text{CH}_2$ -/ $-\text{CH}$ -), 2,54 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3,88 – 3,91 (d, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ -), 6,89 – 6,94 (2d, 2H, Ar-H), 7,89 – 7,93 (2d, 2H, Ar-H).RMN –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 10,54; 13,50; 22,47; 23,31; 25,73; 28,53; 29,96; 38,70; 70,24; 113,65; 130,02 (4C); 162,86; 196,06. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 2960, 2928, 2873, 2859, 1678, 1601, 1509, 1466, 1419, 1358, 1307, 1256, 1172, 1027, 954, 834.

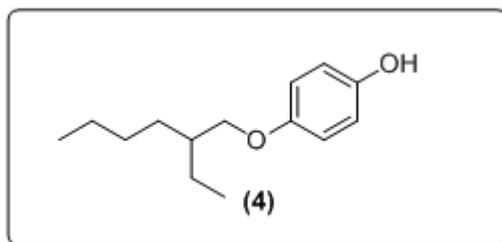
### acetato 4-((2-etilhexil)oxi)fenil



Em um balão de 3 bocas equipado com um funil de adição, previamente flambado sob fluxo de gás inerte (Ar) foram adicionados 1,52g de 1-(4-((2-etilhexil)oxi)fenil)etanona (6,12 mmol) e 30mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco. Com a

completa solubilização do reagente de partida, adicionou-se 1,97g (11,4 mmol) de *m*CPBA e o sistema foi resfriado com banho de gelo/NaCl para que 0,63 mL de ácido trifluoroacético (8,25 mmol) fossem adicionados lentamente através do funil de adição. Posteriormente o banho de gelo foi retirado, o sistema coberto com papel alumínio e mantido sob agitação á temperatura ambiente por um período de 48 hrs. Ao final dessas 48 hrs, foi adicionado ao sistema 30 mL de uma solução de bissulfito de sódio saturada com agitação de mais 30 min, realizando em sequência uma separação de fases por intermédio de um funil de separação , onde a fase aquosa é lavada com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica pós tratamento com NaHCO<sub>3</sub> , solução saturada NaCl e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro , foi rotaevaporada. O óleo obtido foi purificado através de coluna cromatografica com um sistema de eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila rendendo 1,10g de um óleo. Rendimento 68%. RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 0,93 (2t, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,35 – 1,56 (m, 9H, -CH<sub>2</sub>-/-CH-), 2,27 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3,81 – 3,84 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,85 – 7,01 (m, 4H, Ar-H). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 11,22; 14,19; 21,16; 23,17; 24,0; 29,21; 30,66; 39,54; 71,01; 115,18 (2C); 122,32 (2C); 144,12; 157,25; 170,02. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2959, 2928, 2873, 2861, 1764, 1505, 1466, 1368, 1295, 1248, 1215, 1191, 1034, 1011, 905, 836.

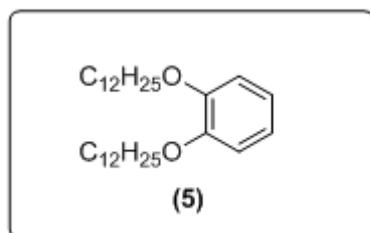
#### 4-((2-etilhexil)oxi)fenol



Em um balão de fundo redondo equipado com um condensador, foram adicionados 0,9g de acetato de 4-((2-etilhexil)oxi)fenil (3,4 mmol) e 30 mL de MeOH. O sistema foi levado a refluxo e 1,5mL de HCl concentrado foram adicionados lentamente. Após 24 hrs o solvente foi rotaevaporado, o óleo obtido dissolvido em CHCl<sub>3</sub> e lavado com 100 mL de água. A fase orgânica seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e concentrada em rotaevaporador. O óleo obtido foi purificado através de coluna cromatográfica com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila, rendendo 700 mg de um óleo amarelo claro. Rendimento : 92,5%. RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>)

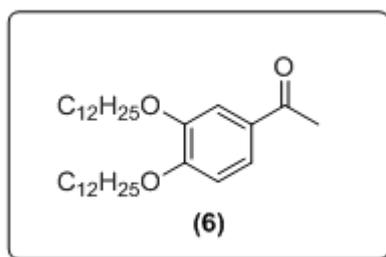
(400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,87 - 0,94 (2t, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 – 1,53 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,63 – 1,74 (m, 1H, -CH-), 3,75 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,99 (s (largo), 1H, OH), 6,7 - 6,8 (m, 4H, Ar-H). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 11,04; 14,03; 23,02; 28,83; 29,05; 30,49; 39,43; 71,42; 115,69 (2C); 115,99 (2C); 149,31; 153,56. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3361, 2959, 2928, 2865, 2859, 1509, 1462, 1378, 1229, 1101, 1036, 826, 768.

### 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno



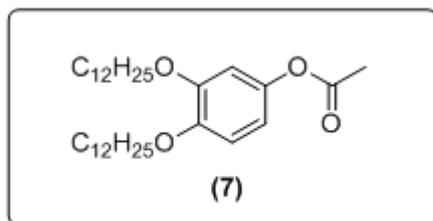
Em um balão de 3 bocas, equipado com um sistema de refluxo sob fluxo de gás inerte (Ar) foram transferidos 50 mL de metil-etilcetona (Butanona), 3g de catecol (27,2 mmol), 15g de carbonato de potássio (108,8 mmol), 0,22g de iodeto de potássio (1,35 mmol) e 14,93 mL de 1-bromododecano (59,8 mmol). A suspensão foi agitada e levada a refluxo até total consumo do substrato (acompanhamento com CCD) por aproximadamente 17 horas. Após esse período, a mistura reacional foi filtrada em funil de buchner, e o sólido lavado com butanona quente por 3 vezes. O filtrado foi concentrado em rotaevaporador seguido da adição de 150 mL de EtOH gelado. Pós precipitação total, o produto foi filtrado, lavado com EtOH gelado rendendo 6,45 g de um sólido branco. Rendimento 54%, P.f.: 45,8 - 46,7 °C (literatura: 47 – 49 °C).<sup>35</sup> RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,88 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,16 – 1,61 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1,81 (qui, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O), 3,99 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O), 6,88 (sinal largo, 4H, H-Ar). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 14,01; 22,63; 26,01; 29,32; 29,38; 29,41; 29,60; 29,62; 29,66; 31,89; 69,43; 114,32; 120,98. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2955, 2920, 2849, 1595, 1509, 1466, 1389, 1258, 1221, 1121, 726.

### 1-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etanona



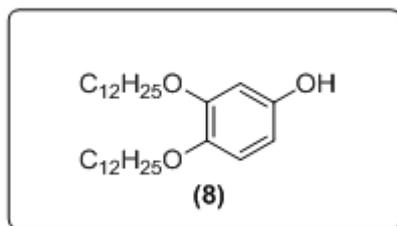
Em um balão de 3 bocas, previamente flambado com gás inerte (Ar) e equipado com um condensador, foram adicionados 6,45g de 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (14,46 mmol) e 35 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco previamente. Resfriou-se a solução á  $-5^\circ\text{C}$  com auxílio de um banho de gelo/acetona/ $\text{NaCl}$  para posterior adição de 2,3g  $\text{AlCl}_3$  (17,42 mmol) lentamente. Agitou-se o sistema durante 10 min para posterior adição de 1,22 mL de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  com auxílio de um funil de adição, gota a gota, cuidando para que a temperatura não ultrapassasse os  $0^\circ\text{C}$ . Posteriormente a adição completa do reagente cloreto de tionila, mantêve-se o sistema sob agitação a essa temperatura por um período de 30 min, em seguida o sistema foi levado à refluxo por 2 hrs. Ao final das 2 hrs a solução foi vertida em 70 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e o meio acidificado com 15 mL de  $\text{HCl}$  concentrado. Posteriormente uma extração líquido-líquido com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foi realizada e a fase orgânica seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentrada em rotaevaporador. O sólido foi recristalizado em  $\text{EtOH}$ , obtendo assim 3,88g de um sólido branco. Rendimento 56%, P. f.:  $64,5 - 66,1^\circ\text{C}$  (literatura :  $65^\circ\text{C}$ ).<sup>36</sup> RMN  $^1\text{H}$  – ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 – 1,38 (sinal largo, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,47 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 2,55 (s, 3H,  $-\text{COCH}_3$ ), 4,06 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,86 (d, 1H, Ar-H), 7,51 (d, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, 1H, Ar-H) .RMN –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 14,35; 22,93; 26,19; 26,23; 26,46; 29,26; 29,38; 29,59; 29,64; 29,83; 29,85; 29,89; 29,93; 32,16; 69,25; 69,45; 111,73; 112,54; 123,41; 130,44; 149,03; 153,73; 197,19. IV ( pastilha de  $\text{KBr}$ )  $\nu_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$  : 2955, 2916, 2849, 1666, 1582, 1519, 1466, 1425, 1274, 1215, 1152, 1078, 870, 803, 724.

### acetato de 3,4-bis(dodeciloxi)fenil



Em um balão de 3 bocas equipado com um funil de adição, previamente flambado sob fluxo de gás inerte (Ar) foram adicionados 3,88g de 1-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etanona (7,95 mmol) e 30mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> previamente seco. Com a completa solubilização do reagente de partida, adicionou-se 2,49g (14,45 mmol) de *m*CPBA e o sistema foi resfriado com banho de gelo/NaCl para que 0,80 mL de ácido trifluoroacético (10,46 mmol) fossem adicionados lentamente através do funil de adição. Posteriormente o banho de gelo foi retirado, o sistema coberto com papel alumínio e mantido sob agitação á temperatura ambiente por um período de 48 hrs. Ao final dessas 48 hrs, foi adicionado ao sistema 30 mL de uma solução de bissulfito de sódio saturada com agitação de mais 30 min, realizando em sequência uma separação de fases por intermédio de um funil de separação , onde a fase aquosa é lavada com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica pós tratamento com NaHCO<sub>3</sub> , solução saturada NaCl e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro , foi rotaevaporada. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatografica com um sistema de eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila rendendo 1,76 g de um sólido branco. Rendimento : 44 %, P.f.: 50,9 – 54 °C (literatura : 54°C).<sup>36</sup> RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 0,88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,23 – 1,36 (sinal largo, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1,45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,27 (s, 3H, -OCOCH<sub>3</sub>), 3,95 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,59 (dd, 1H, Ar-H), 6,61 (d, 1H, Ar-H), 6,84 (d, 1H, Ar-H) . RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 14,36; 22,93; 26,19; 26,23; 26,46; 29,26; 29,39; 29,60; 29,64; 29,84; 29,86; 29,89; 29,93; 32,16; 69,26; 69,46, 111,74; 112,55; 123,42; 130,45; 149,04; 153,75. IV ( pastilha de KBr) ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> : 2955, 2920, 2849, 1609, 1515, 1464, 1378, 1223, 1168, 1129, 1068, 824, 799, 720.

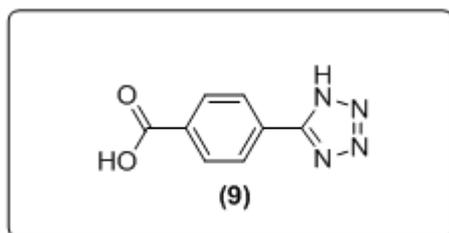
### 3,4-bis(dodeciloxi)fenol



Em um balão de fundo redondo equipado com um condensador, foram adicionados 1,76g de acetato de 3,4-bis(dodeciloxi)fenil (3,51 mmol) e 50 mL de MeOH. O sistema foi levado a refluxo e 1,5mL de HCl concentrado foram adicionados lentamente. Após 24 hrs o solvente foi rotaevaporado, o sólido obtido dissolvido em  $\text{CHCl}_3$  e lavado com 100 mL de água. A fase orgânica seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentrada em rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em hexano, rendendo 990 mg de um sólido branco. Rendimento : 60%, P.f.: 77,3 – 79,5 °C (literatura : 78°C).<sup>36</sup> RMN  $^1\text{H}$  – ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz)  $\delta$  ppm : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 – 1,35 (sinal largo, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,92 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 5,30 (sinal alargado, 1H, Ar-OH), 6,30 (dd, 1H, Ar-H), 6,44 (d, 1H, Ar-H), 6,75 (d, 1H, Ar-H) .RMN –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 14,36; 22,93; 26,28; 29,43; 29,61; 29,66; 29,72; 29,76; 29,88; 29,95; 32,16; 69,21; 71,04; 102,47; 106,33; 116,60; 153,18; 150,69; 150,77 . IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3294, 2955, 2920, 2849, 1609, 1515, 1464, 1386, 1223, 1168, 1129, 1001, 989, 824, 799, 720.

#### 4.3.2 Síntese do intermediário ácido 4-(1H-tetrazol-5-il)benzóico

##### ácido 4-(1H-tetrazol-5-il)benzóico

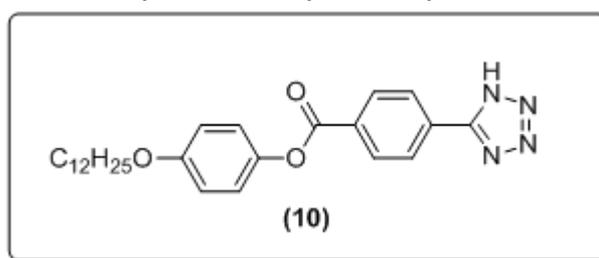


Em um balão de 125 mL equipado com um condensador, foram adicionados 4g de ácido 4-ciano benzóico (27,2 mmol), 6,448g de azida de sódio (99,2 mmol), 5,24g de cloreto de amônio (98,8 mmol) e 60 mL de dimetilformamida. O sistema foi levado a refluxo por um período de 24 hrs. Após esse período a solução foi vertida em 150 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e acidificada com HCl concentrado até ocorrer precipitação total

do produto, seguido da filtração do sólido (lavando com H<sub>2</sub>O). Posteriormente realizou-se uma recristalização em metanol, rendendo 4,61g de um sólido branco. Rendimento : 90%, P.f.: 291,3 – 294,5 °C (literatura ). RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 8,14 – 8,19 ppm (4d, 4H, H-Ar), 13,33 ppm (s, 1H, OH). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 127,59; 128,74; 130,69; 133,43; 167,03. IV ( pastilha de KBr) ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> : 3485, 3347, 3238, 3096, 3016, 2949, 2837, 2761, 2684, 2559, 1815, 1680, 1584, 1572, 1440, 1321, 1264, 1240, 1091, 995, 934, 882, 817, 734, 711, 552, 499.

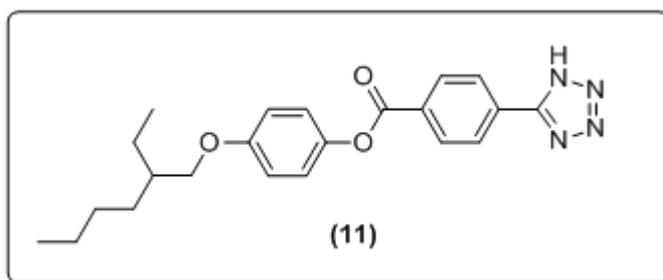
#### 4.3.3 Síntese dos precursores benzoato 4-(alcoxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il) e benzoato 3,4-(alcoxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il)

##### benzoato 4-(dodeciloxi)fenil 4-(1H-tetrazol-5-il)



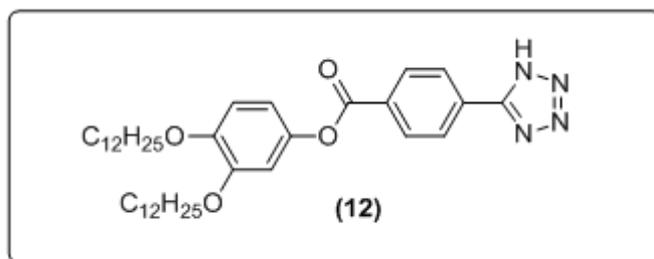
Em um balão de duas bocas equipado com um sistema de gás inerte (Ar), foram adicionados 2,36 g de 4-(dodeciloxi)fenol (8,5 mmol), 1,61g de 4-(1H-tetrazol-5-il)ácido benzóico (8,5 mmol), 0,24g de DMAP (1,96 mmol) e 50 mL de DMF. Após 10 minutos foi adicionado ao sistema 3,47g de DCC (16,8 mmol) mantendo a agitação por um período de 24 hrs. Adicionou-se então 100 mL de água, filtrando a solução em funil de buchner. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila, rendendo 1g de um sólido branco. Rendimento 26%, RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (200 MHz) δ ppm : 0,77 ppm (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,54 ppm (sinal largo, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 ppm (qui, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 3,99 ppm (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,02 – 6,27 ppm (2d, 4H, Ar-H), 8,03 – 8,20 ppm (2d, 4H, Ar-H). IV ( pastilha de KBr) ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> : 3436, 3326, 2955, 2918, 2849, 1731, 1627, 1582, 1511, 1470, 1440, 1303, 1250, 1209, 1078, 882, 817, 736, 689, 669.

### benzoato 4-((2-etilhexil)oxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il)



Em um balão de duas bocas equipado com um sistema de gás inerte (Ar), foram adicionados 2 g de 4-((2-etilhexil)oxi)fenol (9,0 mmol), 1,71g de 4-(1H-tetrazol-5-il)ácido benzóico (9,0 mmol), 0,2g de DMAP (1,6 mmol) e 50 mL de DMF. Após 10 min foi adicionado ao sistema 3,67g de DCC (17,7 mmol) mantendo a agitação por um período de 24 hrs. Adicionou-se então 100 mL de água, filtrando a solução em funil de buchner. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila, rendendo 1,1g de um sólido amarelo. Rendimento 31%, RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (200 MHz) δ ppm : 0,88 ppm (t, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 - 1,54 ppm (sinal largo, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 ppm (m, 1H, -CH-), 3,99 ppm (d, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,54 – 6,80 ppm (2d, 4H, Ar-H), 8,03 – 8,25 ppm (2d, 4H, Ar-H). IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3491, 3377, 3092, 2957, 2926, 2857, 1737, 1628, 1503, 1470, 1270, 1260, 1189, 1091, 1072, 872, 864, 817, 777, 732, 682.

### benzoato 3,4-bis(dodeciloxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il)

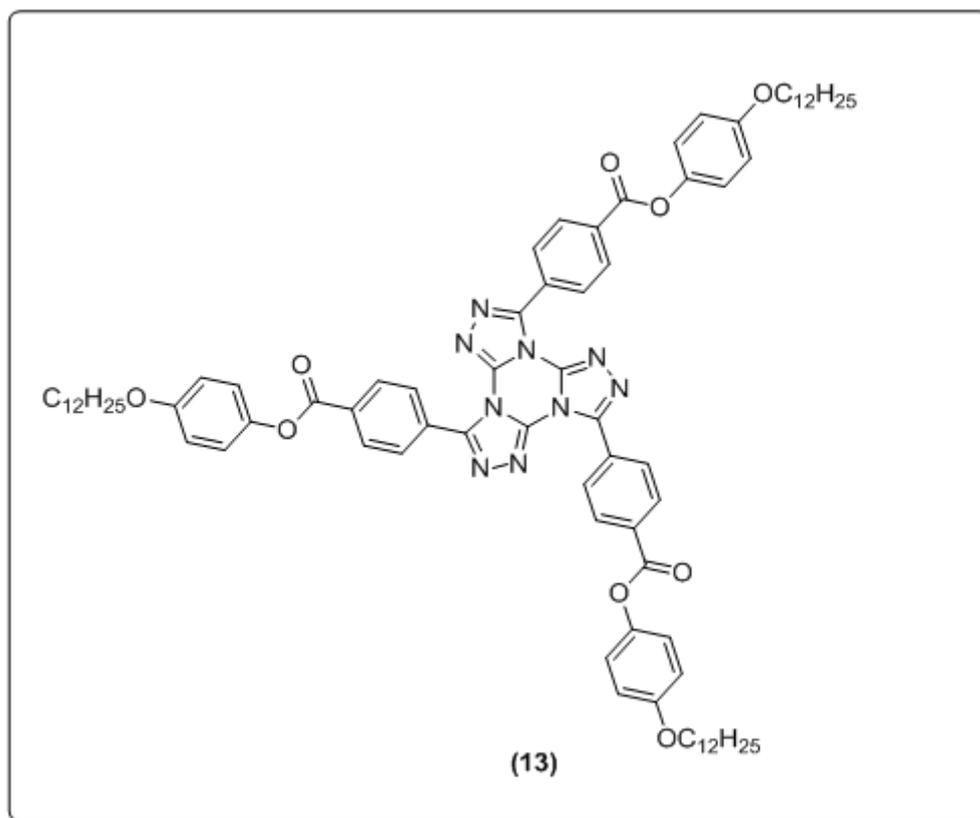


Em um balão de duas bocas equipado com um sistema de gás inerte (Ar), foram adicionados 2,0 g de 3,4-bis(dodeciloxi)fenol (4,32 mmol), 0,82g de 4-(1H-tetrazol-5-il)ácido benzóico (4,32 mmol), 0,12g de DMAP (0,98 mmol) e 50 mL de DMF. Após 10 min foi adicionado ao sistema 1,76g de DCC (8,53 mmol) mantendo a agitação por um período de 24 hrs a temperatura ambiente. Adicionou-se então 100 mL de água, filtrando a solução em funil de buchner. O sólido obtido foi purificado através de coluna cromatográfica com eluente de polaridade crescente

hexano/acetato de etila, rendendo 910 mg de um sólido amarelado. Rendimento 33,2%. RMN  $^1\text{H}$  – ( $\text{CDCl}_3$ ) (200 MHz)  $\delta$  ppm : 0,77 ppm (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,54 ppm (sinal largo, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,78 ppm (qui, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,99 ppm (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,02 – 6,27 ppm (dd+d, 3H, Ar-H), 8,03 – 8,20 ppm (2d, 4H, Ar-H). IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3326, 2949, 2916, 2849, 2720, 2631, 2482, 1737, 1731, 1625, 1580, 1513, 1468, 1433, 1393, 1311, 1266, 1223, 1162, 1081, 1011, 866, 787, 742, 640.

#### 4.3.4 Síntese das moléculas finais derivadas do centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina

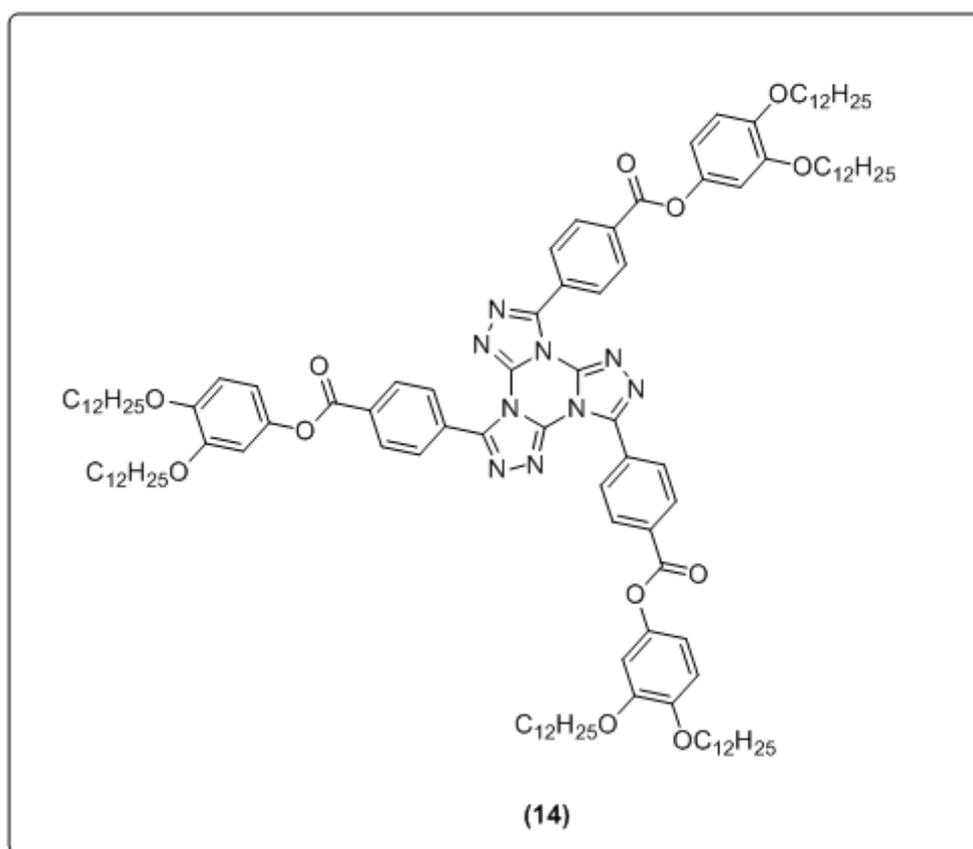
##### *tris*(4-(dodeciloxi)fenil)4,4',4''(*tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina-3,7,11-il)tribenzoato



Em um balão de duas bocas equipado com um sistema de refluxo e gás inerte (Ar), foram adicionados 0,94g de 4-(dodeciloxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il)benzoato (2 mmol), 0,12g de cloreto cianúrico (0,65 mmol), 0,6 mL de piridina e 20 mL de  $\text{CHCl}_3$  seco previamente. O sistema foi levado a refluxo por um período de 24 hrs, para posteriormente a reação ser vertida em 80 mL de uma solução HCl 30%, seguido de uma extração líquido-líquido com  $\text{CHCl}_3$ . A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrada em rotaevaporador. O sólido obtido foi purificado através de coluna

cromatográfica utilizando de clorofórmio/metanol como eluente, rendendo 134 mg de um sólido laranja. Rendimento : 15,4%. RMN <sup>1</sup>H – (CDCl<sub>3</sub>) (400 MHz) δ ppm : 0,98 ppm (t, 9H, -CH<sub>3</sub>), 1,27 ppm (sinal largo, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 1,76 ppm (qui, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 3,97 ppm (t, 6H, CH<sub>2</sub>O), 6,97 – 7,13 ppm (dd+d, 9H, Ar-H), 8,34 – 8,41 ppm (2d, 12H, Ar-H). RMN – <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 14,07; 22,65; 26,01; 29,36; 29,60; 31,88; 68,46; 114,91; 121,89; 129,3; 130,23; 132,80; 140,74; 143,99; 150,06; 157,04; 164,46. IV ( pastilha de KBr) ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> : 3434, 3051, 2922, 2853, 1737, 1595, 1505, 1270, 1246, 1193, 1101, 1074, 1015, 866, 817, 695, 524.

***tris(3,4-bis(dodeciloxi)fenil) 4,4',4''-tris([1,2,4]triazolo[1,3,5]triazine-3,7,11-il)tribenzoato***



Em um balão de 250 mL equipado com um sistema de refluxo e gás inerte (Ar) foram adicionados 350 mg de 3,4-bis(dodeciloxi)fenil-4-(1H-tetrazol-5-il)benzoato (0,551 mmol), 33 mg de cloreto cianúrico (0,183 mmol), 300 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro (2,2 mmol) e 100 mL de butanona previamente seca. O sistema foi levado a refluxo por um período de 24 hrs. Posteriormente a reação foi filtrada ainda quente em funil de buchner, lavando com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O solvente foi evaporado em

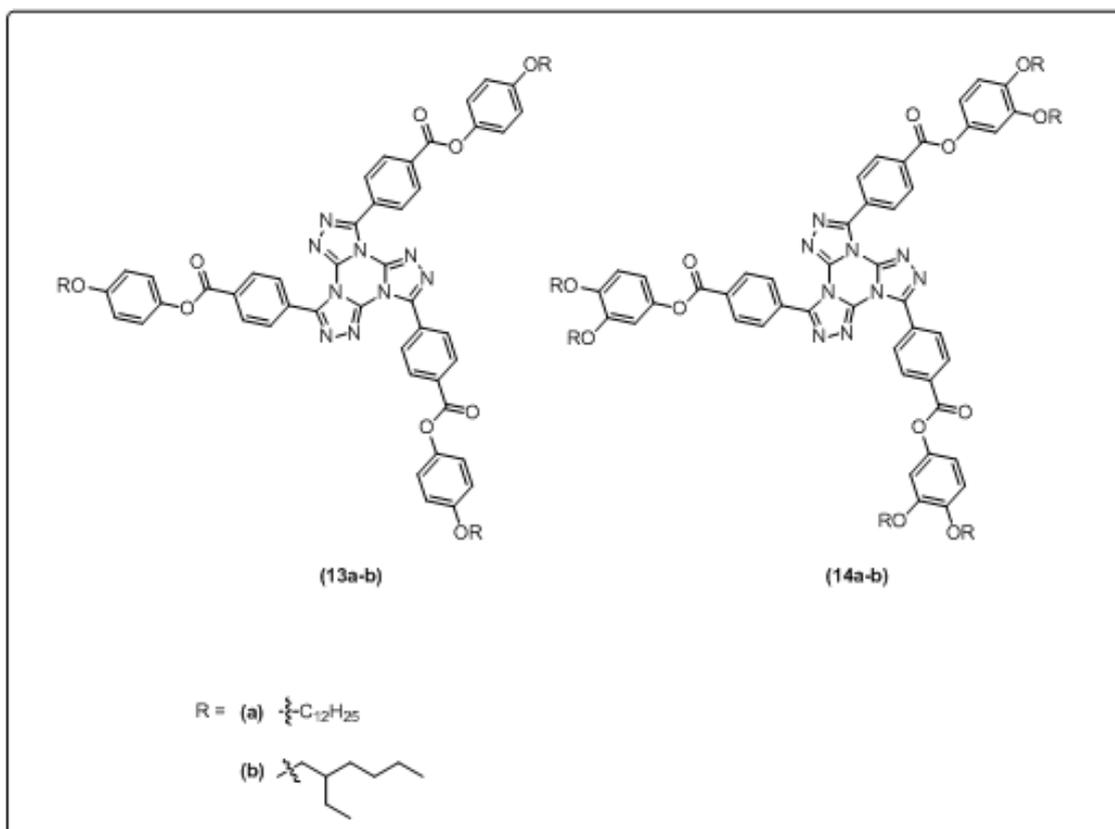
rotaevaporador e o sólido obtido purificado através de coluna cromatográfica utilizando um sistema de eluente com polaridade crescente clorofórmio/acetato de etila, rendendo 150 mg de um sólido amarelo ceroso. Rendimento : 38%. RMN  $^1\text{H}$  – ( $\text{CDCl}_3$ ) (200MHz)  $\delta$  ppm : 0,88 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1,27 – 1,51 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 1,58 – 1,82 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 4,00 (2t, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 6,70 – 6,93 (dd+d, 9H, CH), 8,30 – 8,48 (dd, 12H, CH). RMN –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 14,54; 23,14; 26,50; 26,52; 29,68; 29,82; 29,86; 29,88; 29,91; 30,10; 30,12; 30,17; 32,39; 69,89; 70,51; 108,19; 113,36; 114,94; 128,78; 130,69; 130,85; 133,24; 141,28; 145,05; 147,63; 150,42; 150,49; 164,86. IV ( pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3434, 3051, 2922, 2853, 1737, 1595, 1505, 1270, 1246, 1193, 1101, 1074, 1015, 866, 817, 695, 524.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Planejamento sintético de moléculas discóticas

No planejamento de novas moléculas discóticas que apresentem mesomorfismo do tipo colunar, é necessário levar em conta alguns fatores. Primeiramente essas moléculas foram desenhadas para apresentar anisometria semelhante a de um disco. Em segundo momento fez-se necessário escolher um centro que possui-se um sistema aromático fortemente conjugado. O centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina, foi o escolhido pois além de apresentar esse pré-requisito, apresenta descrito na literatura a capacidade de formar mesofases colunares.<sup>26</sup> Na escolha das cadeias periféricas, o desenho molecular foi feito a fim de conseguir obter moléculas que apresentassem comportamento liquido cristalino a baixas temperaturas. Para isso, a inserção de um numero grande de cadeias alifáticas (3 e 6) aliado a presença de ramificações foi a alternativa adotada. A partir dessas imposições, foi feito o desenho de 4 moléculas alvo (figura 10).

**Figura 10** - Moléculas alvo derivadas do centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina.



## 5.2 Síntese e Caracterização

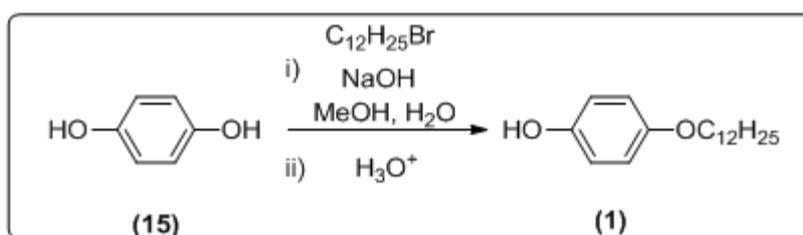
Após o desenho das moléculas alvo, o próximo passo foi traçar a melhor rota sintética para se obter esses compostos. Optou-se assim por uma síntese convergente, onde foram sintetizados três compostos fenólicos (**1**, **4** e **8**) e o composto tetrazólico (**9**) paralelamente, para que assim a partir de uma reação de esterificação fossem obtidos os intermediários chave derivados do feniltetrazol. Posteriormente os três intermediários (**10**, **11** e **12**) reagem com cloreto cianúrico originando as moléculas alvo.

### 5.2.1 Síntese dos intermediários fenólicos e do ácido 4-tetrazolbenzóico

#### 5.2.1.1 4-(dodeciloxi)fenol (**1**)

O intermediário fenólico 4-(dodeciloxi)fenol, foi o derivado mais simples a ser sintetizado, necessitando de apenas uma etapa reacional. A síntese se deu através da mono-alkilação do reagente comercial hidroquinona (**15**) em meio básico (esquema 1).

Esquema 1 - Alquilação hidroquinona

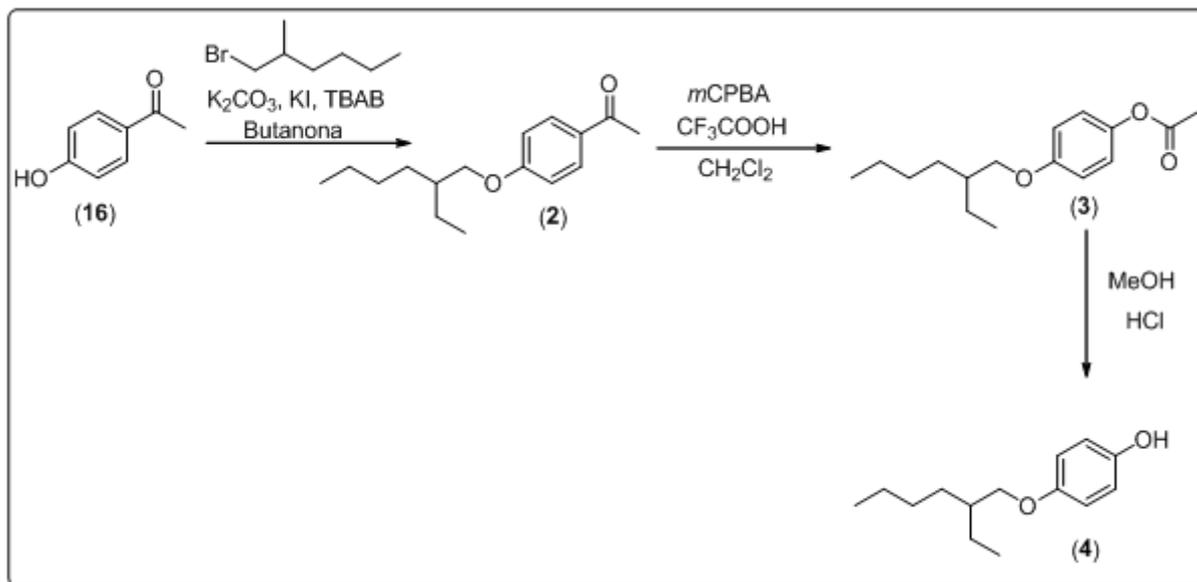


Afim de garantir apenas o produto mono-alkilado, foi adicionado ao meio reacional um excesso do reagente hidroquinona frente ao brometo de alkila. Após recristalização em hexano, obteve-se um rendimento de 26%.

#### 5.2.1.2 4-((2-etilhexil)oxi)fenol (**4**)

Para obter o intermediário 4-((2-etilhexil)oxi)fenol, foi necessário realizar alguns passos como mostrado no esquema 2.

**Esquema 2** - Rota de síntese do intermediário 4-((2-etilhexil)oxi)fenol.

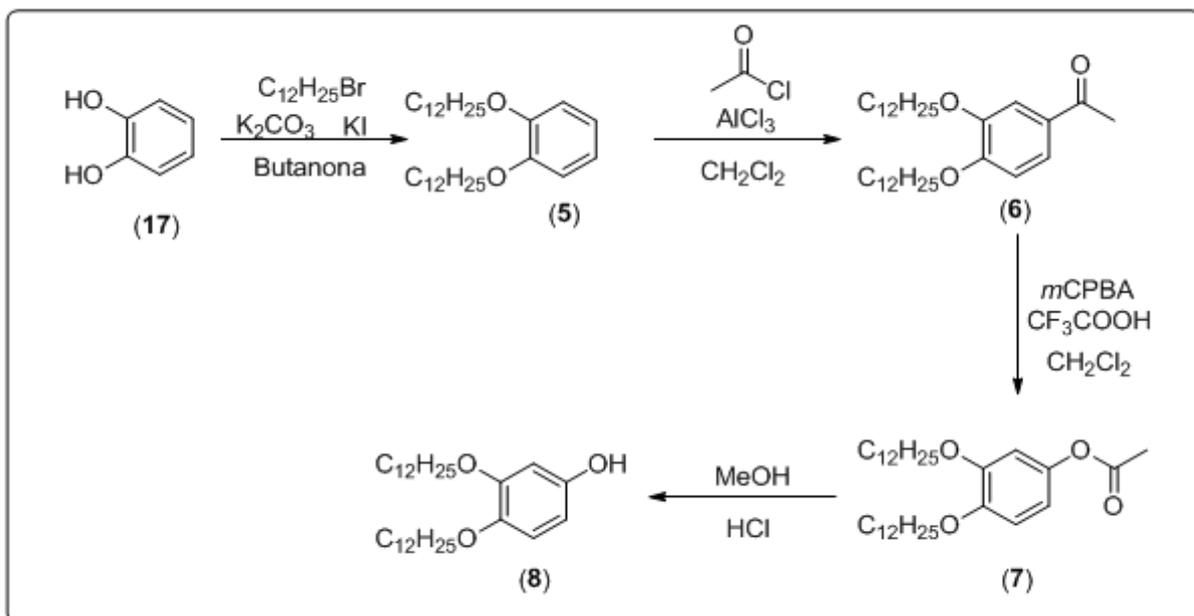


A síntese do composto **4** teve início através da alquilação do reagente comercial 4-hidroxi acetofenona (**16**) na reação de eterificação de Williamson, utilizando quantidades catalíticas de TBAB (rendimento 21%). Na etapa seguinte o composto **2**, obtido através da reação de eterificação sofre oxidação de Baeyer-Villiger para conversão do grupo acila em o-acetila gerando o composto **3** (68%) que em meio fortemente ácido sofre hidrólise gerando o intermediário desejado **4** (92,5%).

### 5.2.1.3 3,4-bis(dodeciloxi)fenol (**8**)

A síntese do intermediário 3,4-bis(dodeciloxi)fenol (**8**) foi realizada em um numero maior de etapas que o intermediário **1** e **4** como demonstrado no esquema 3.

**Esquema 3** - Rota sintética do intermediário 3,4-bis(dodeciloxi)fenol.

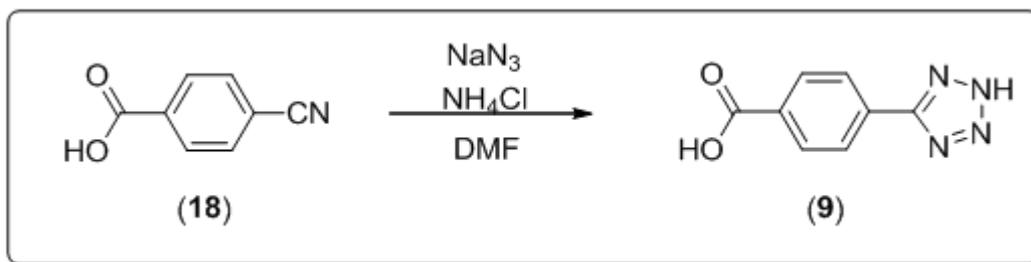


A primeira etapa consistiu na alquilação do reagente comercial catecol (17) por intermédio da eterificação de Williamson. O composto alquilado 5 (54%), sofre na etapa seguinte uma acilação de Friedel-Crafts dando origem ao composto acilado 6 (56%). Posteriormente o composto 6 sofre oxidação de Baeyer-Villiger, onde o grupo acila é convertido em o-acetila, rendimento 44%. O intermediário fenólico 8 (60%) é obtido na etapa seguinte através da hidrólise ácida do composto 7.

#### 5.2.1.4 ácido 4-(1H-tetrazol-5-il)benzoico (9)

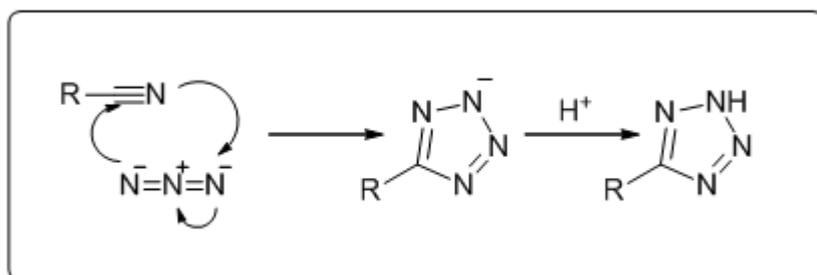
Paralelamente a síntese dos intermediários fenólicos, foi realizada a síntese do composto 9 (esquema 4), que apresenta em sua estrutura o núcleo tetrazol. Esse composto é um intermediário importante, pois a partir dele foram obtidos todos os derivados fenil tetrazol, que posteriormente deram origem as moléculas alvo contendo o núcleo *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina.

**Esquema 4** - Reação ciclo adição 1,3-dipolar.



A rota sintética consiste em apenas uma etapa reacional onde o grupo ciano do reagente comercial, 4-ciano ácido benzóico (**18**), é convertido no núcleo tetrazol através de uma reação de ciclo adição 1,3 dipolar, onde a azida de sódio atua como dipolo 1,3 e o grupo nitrila como dipolárfilo segundo o mecanismo no esquema 5 originando o composto **9** (90%).

**Esquema 5** - Mecanismo ciclo-adição 1,3 dipolar para geração do núcleo tetrazol.

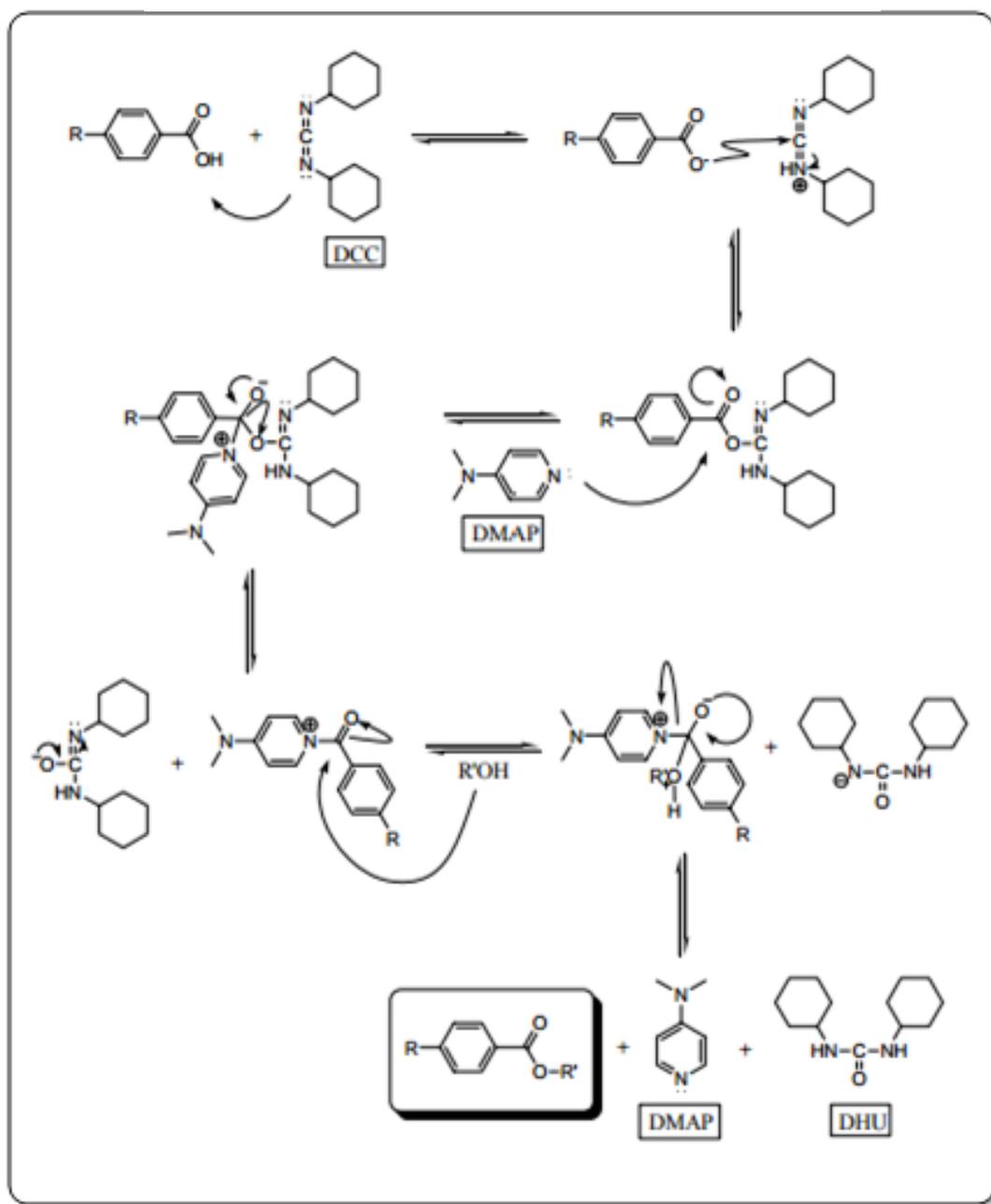


### 5.2.2 Síntese dos derivados feniltetrazol substituídos

A síntese dos intermediários **10**(26%), **11**(31%) e **12**(33,2%) foi realizada a partir de uma esterificação entre os derivados fenólicos (**1**, **4** e **8**) e o ácido **9** baseado no método de Steglich (esquema 6). Essa é uma reação de esterificação alternativa a métodos mais agressivos comumente utilizados por ser suave e normalmente empregada a temperatura ambiente. Através dessa metodologia é possível obter o produto desejável da esterificação sem se preocupar com outros grupos funcionais presente nos substratos.



Esquema 7 - Mecanismo esterificação de Steglich.<sup>37</sup>



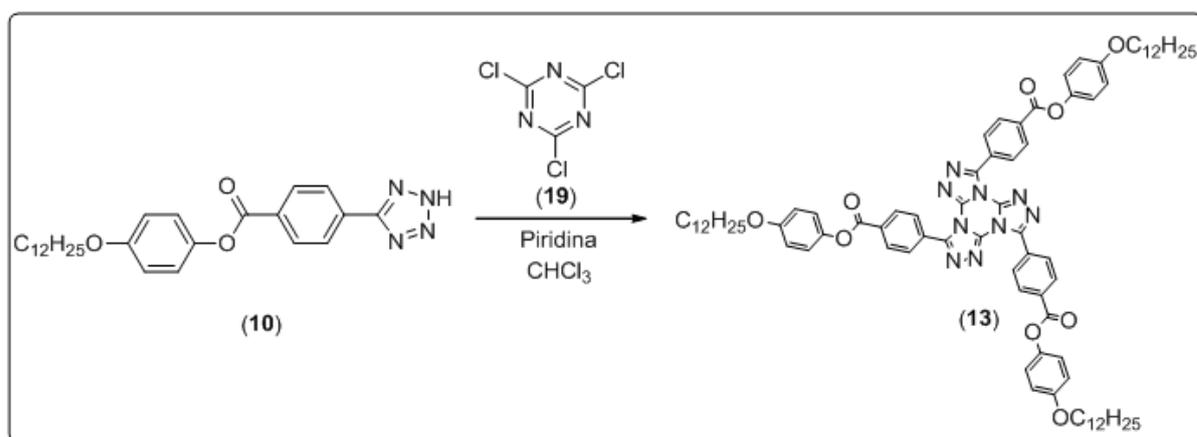
### 5.2.3 Síntese das moléculas finais derivadas do centro TTT

#### 5.2.3.1 *tris(4-(dodeciloxi)fenil)4,4',4''(tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina-3,7,11-il)tribenzoato (13)*

O composto final **13**, derivado do centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina, foi obtido através da reação entre o intermediário **10** com cloreto cianúrico (**19**) e piridina em clorofórmio (esquema 8) segundo o mecanismo proposto por Huisgen na

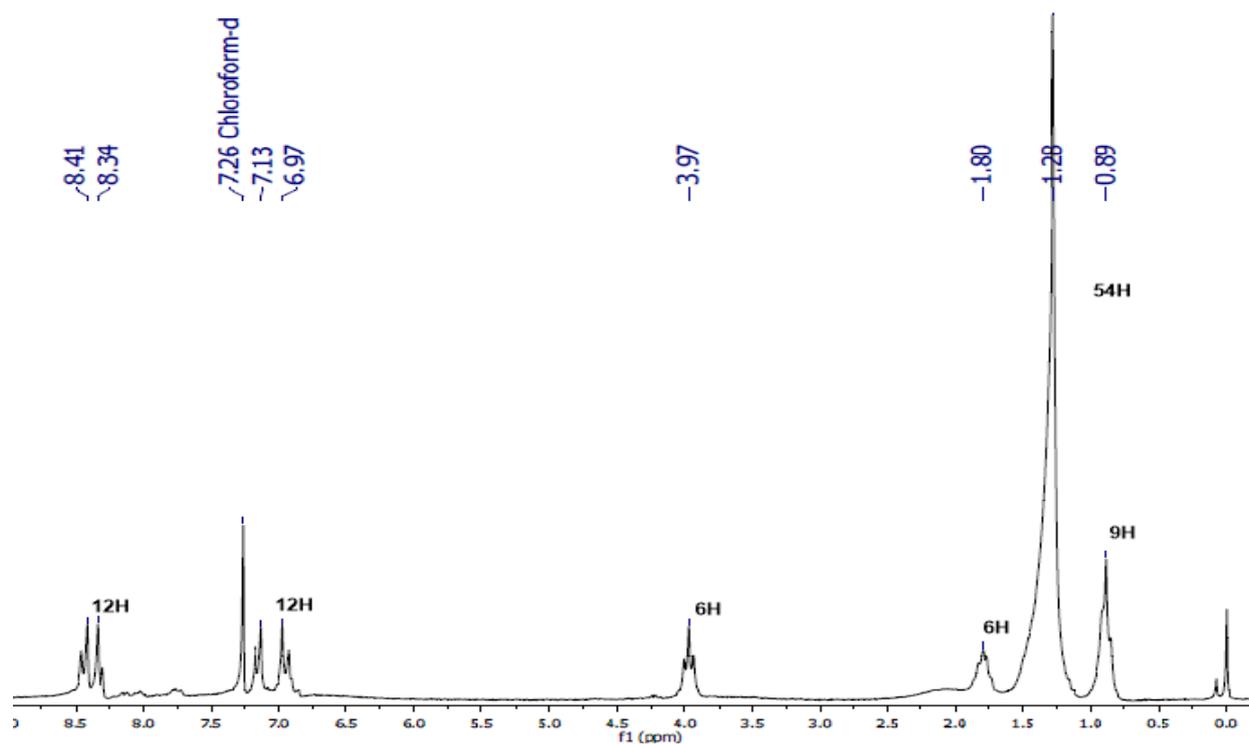
síntese do centro TTT (figura 9). O rendimento da reação foi de 15,4%, porém obteve-se massa suficiente para as devidas caracterizações.

**Esquema 8** - Síntese da molécula alvo 13 contendo o centro TTT.



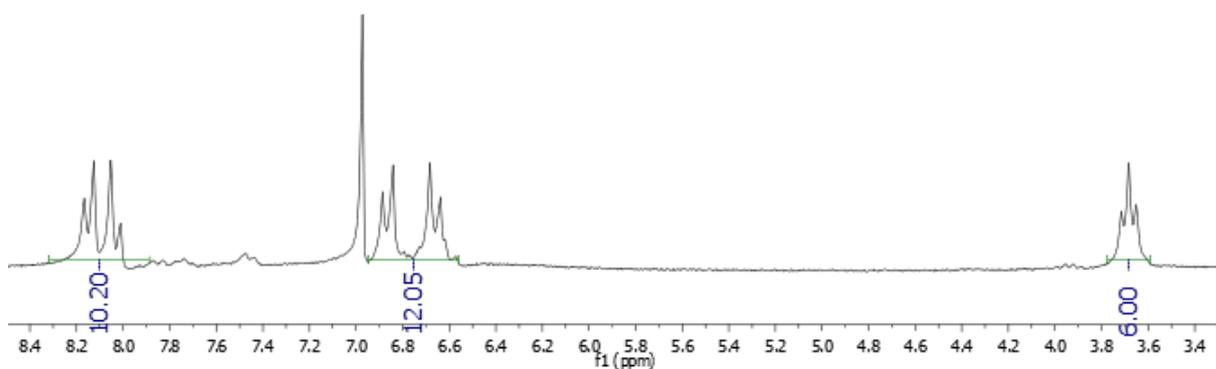
O espectro de hidrogênio e carbono, aliado a espectrometria de massas foram ferramentas que atuaram em conjunto para a devida caracterização do composto **13**. Analisando o espectro de <sup>1</sup>H (figura 11), é possível observar em campo baixo quatro dubletos referentes aos hidrogênios dos sistemas aromáticos em 6,97 – 7,13 e 8,34 – 8,41 ppm (figura 12). Em 0,88 ppm a presença de um tripleto é associada aos hidrogênios das metilas terminais de cada cadeia periférica (9H). O tripleto referente aos hidrogênios do carbono vizinho ao oxigênio aparecem em 3,97 ppm. O restante dos sinais (largo em 1,27 ppm e um quintupletto em 1,76 ppm) dizem respeito ao restante dos hidrogênios das cadeias alifáticas.

**Figura 11** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **13** em  $\text{CDCl}_3$  (200MHz).



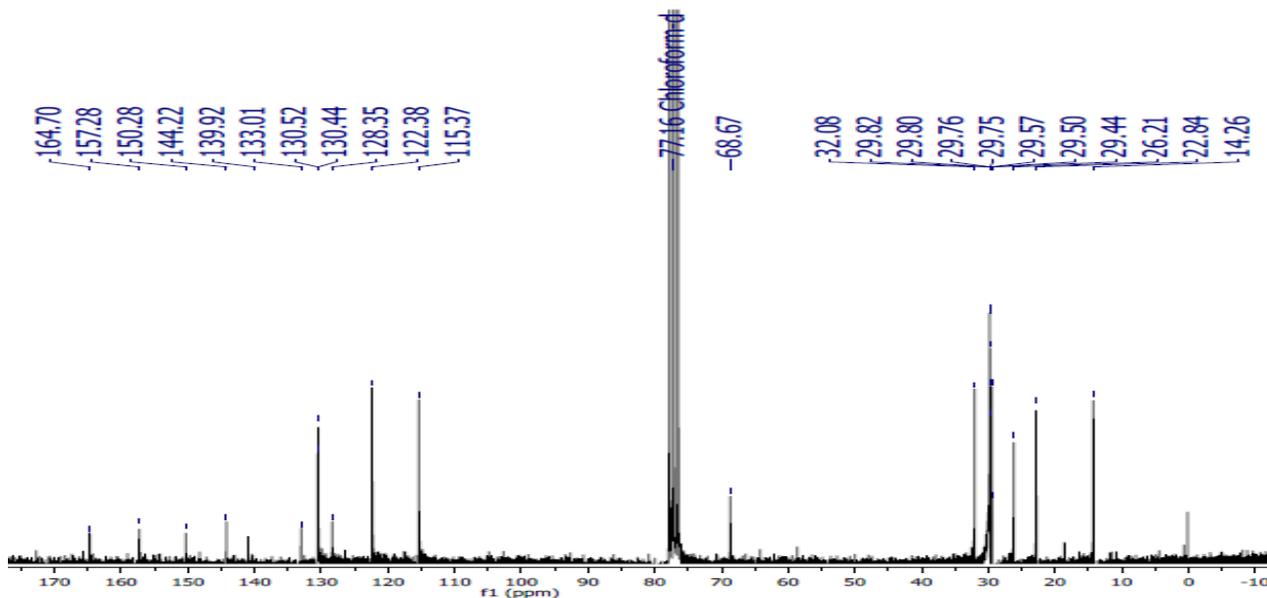
Na figura 12 é possível observar a região de campo baixo do espectro de  $^1\text{H}$  do composto **13**, demonstrando as integrais dos sinais aromáticos baseado no tripleto em 3,97 ppm (6H).

**Figura 12** - Região aromática ampliada espectro RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) composto **13** em  $\text{CDCl}_3$ .



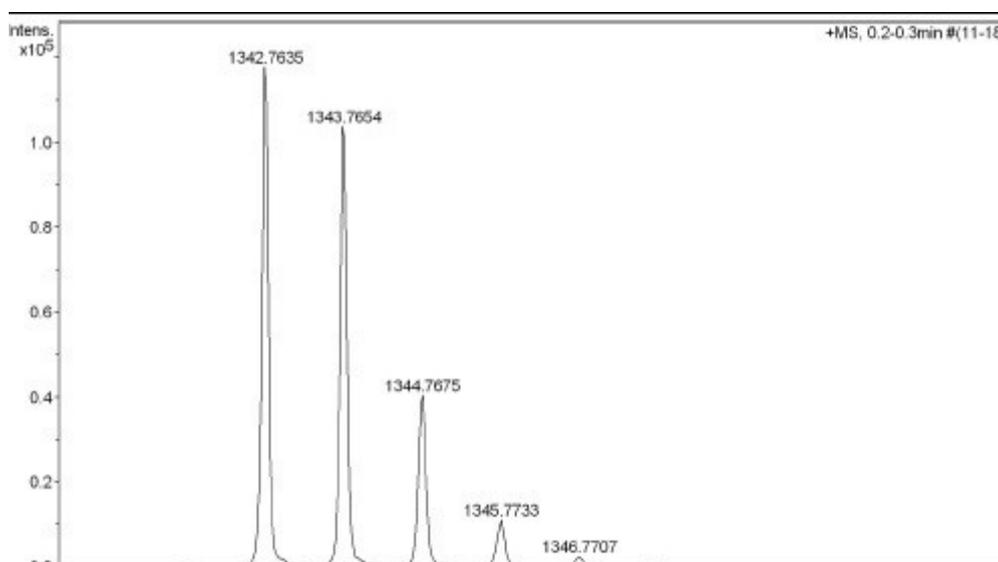
O espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 13) apresentou todos os sinais dos carbonos aromáticos quimicamente diferentes em campo baixo do espectro (11 sinais). É possível observar os carbonos quaternários menos intensos e aqueles mais intensos referentes aos carbonos contendo hidrogênio dos anéis.

**Figura 13** - Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (400MHz) composto **13** em  $\text{CDCl}_3$ .



No espectro de massas do composto **13** (figura 14), a razão massa carga do íon molecular ( $\text{M}+\text{H}$ ) coincide perfeitamente com o valor teórico (1342,76), dando ainda mais confiabilidade na caracterização do composto.

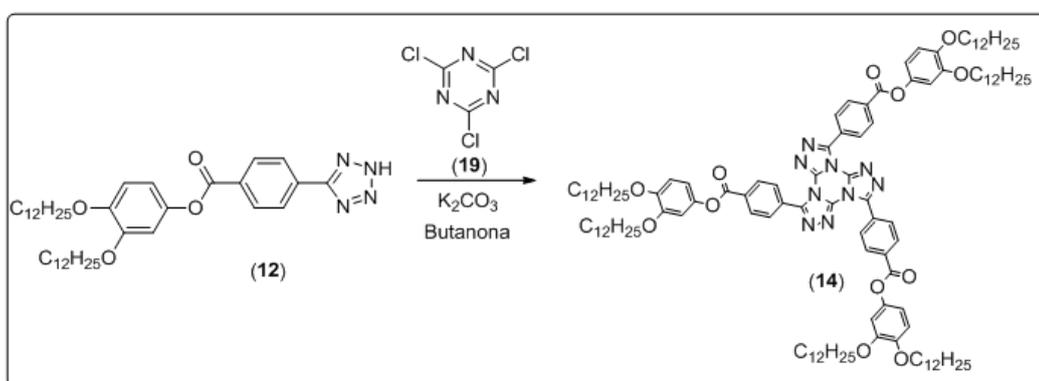
**Figura 14** - Espectro de massas composto **13**.



### 5.2.3.2 *tris(3,4-bis(dodeciloxi)fenil) 4,4',4''-tris([1,2,4]triazolo[1,3,5]triazine-3,7,11-il)tribenzoato (14)*

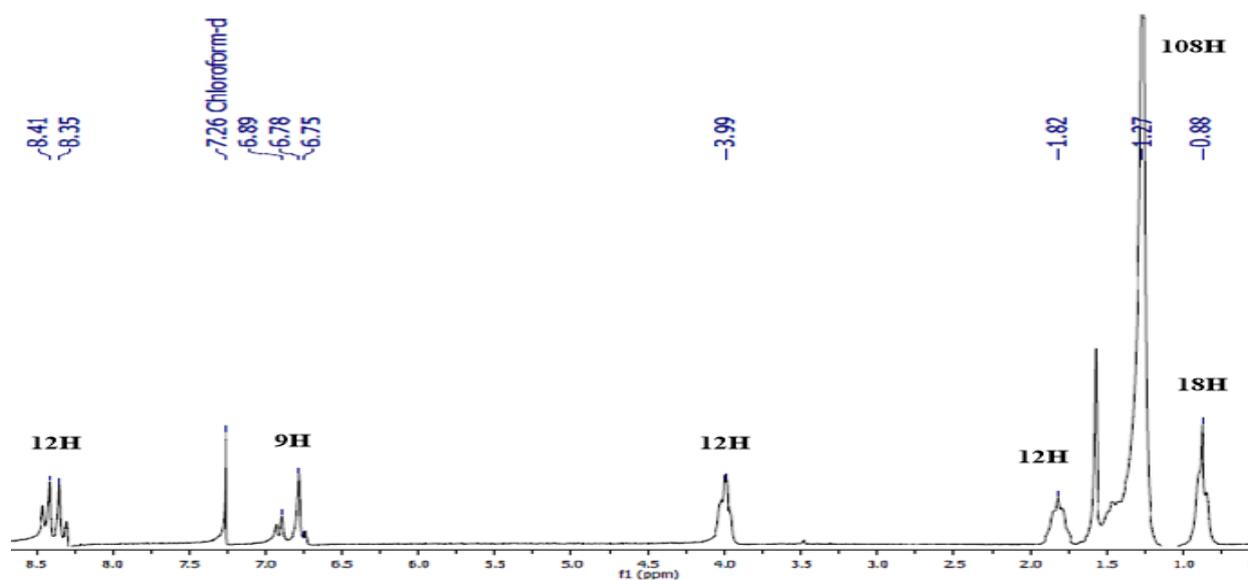
Para a síntese do composto final **14**, fez-se algumas alterações em relação ao composto **13**, baseado-se em dados da literatura, onde há relatos de rendimentos mais satisfatórios para esta reação.<sup>26</sup> Optou-se em utilizar como base  $K_2CO_3$  anidro, e como solvente butanona seca (esquema 9). O resultado obtido foi satisfatório, rendimento de 38%.

**Esquema 9** - Síntese composto final derivado do centro TTT.



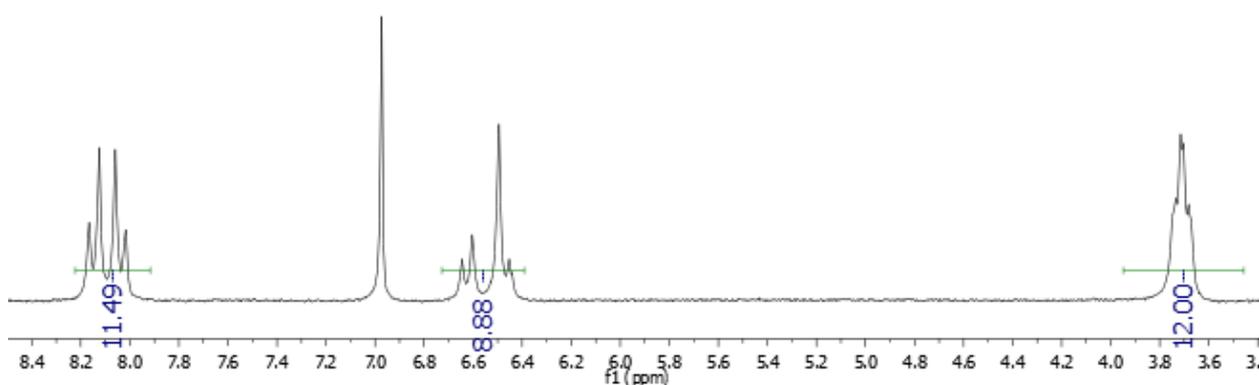
Analogamente ao composto **13**, as devidas caracterizações foram feitas. O espectro de hidrogênio (figura 15) mostra em campo baixo do espectro os sinais referentes aos hidrogênios do sistema aromático. Em 6,78 – 6,89 ppm observa-se um duplo dubleto sobreposto com um singlete o que indica a substituição 3,4 do anel. Em 8,35 – 8,41 ppm aparece outro duplo dubleto do anel com substituições em para. Em 0,88 ppm aparece um tripleto referente aos hidrogênios dos grupos metila terminais e em 3,99 ppm um tripleto dos hidrogênios vizinhos ao oxigênio. Os outros sinais dizem respeito ao restante dos hidrogênios das cadeias alifáticas.

**Figura 15** - Espectro RMN  $^1\text{H}$  do composto **14** em  $\text{CDCl}_3$  (200MHz).



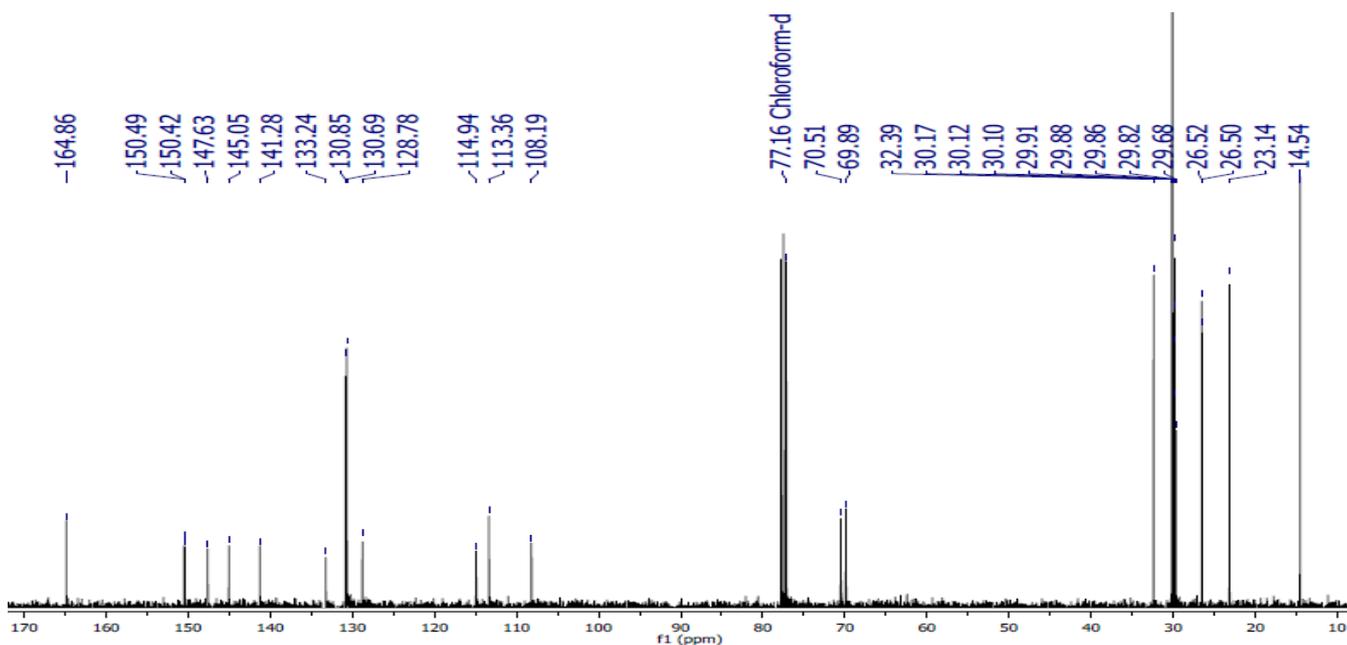
Ao fazer as integrais relativas, baseando-se no tripleto em 3,99 ppm dos hidrogênios vizinhos ao átomo de oxigênio (12H), obteve-se os valores de integrais 11,5 e 8,8 para os sistemas aromáticos (figura 16), aproximadamente o valor esperado (12 e 9 respectivamente). Este fato colabora com o resultado positivo na síntese do composto desejado **14**.

**Figura 16** - Ampliação região aromática RMN  $^1\text{H}$  (200MHz) composto **14**.



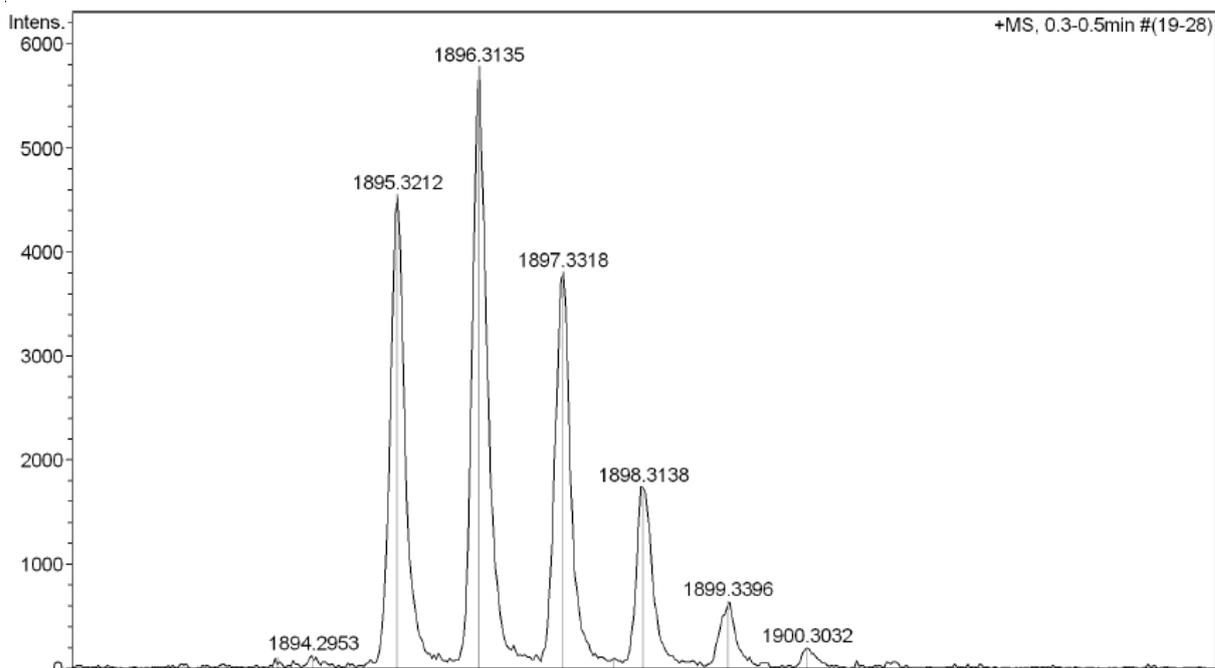
O espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 17) apresentou todos os sinais dos carbonos aromáticos quimicamente diferentes em campo baixo do espectro (13 sinais). Também foi possível observar os carbonos quaternários menos intensos e aqueles mais intensos referentes aos carbonos contendo hidrogênio dos anéis.

**Figura 17** - Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (400MHz) composto 13 em  $\text{CDCl}_3$ .



No espectro de massas do composto **14** (figura 18), a razão massa carga do íon molecular ( $\text{M}+\text{H}$ ) coincide quase que perfeitamente com o valor teórico (1895,32), dando ainda mais confiabilidade na caracterização do composto.

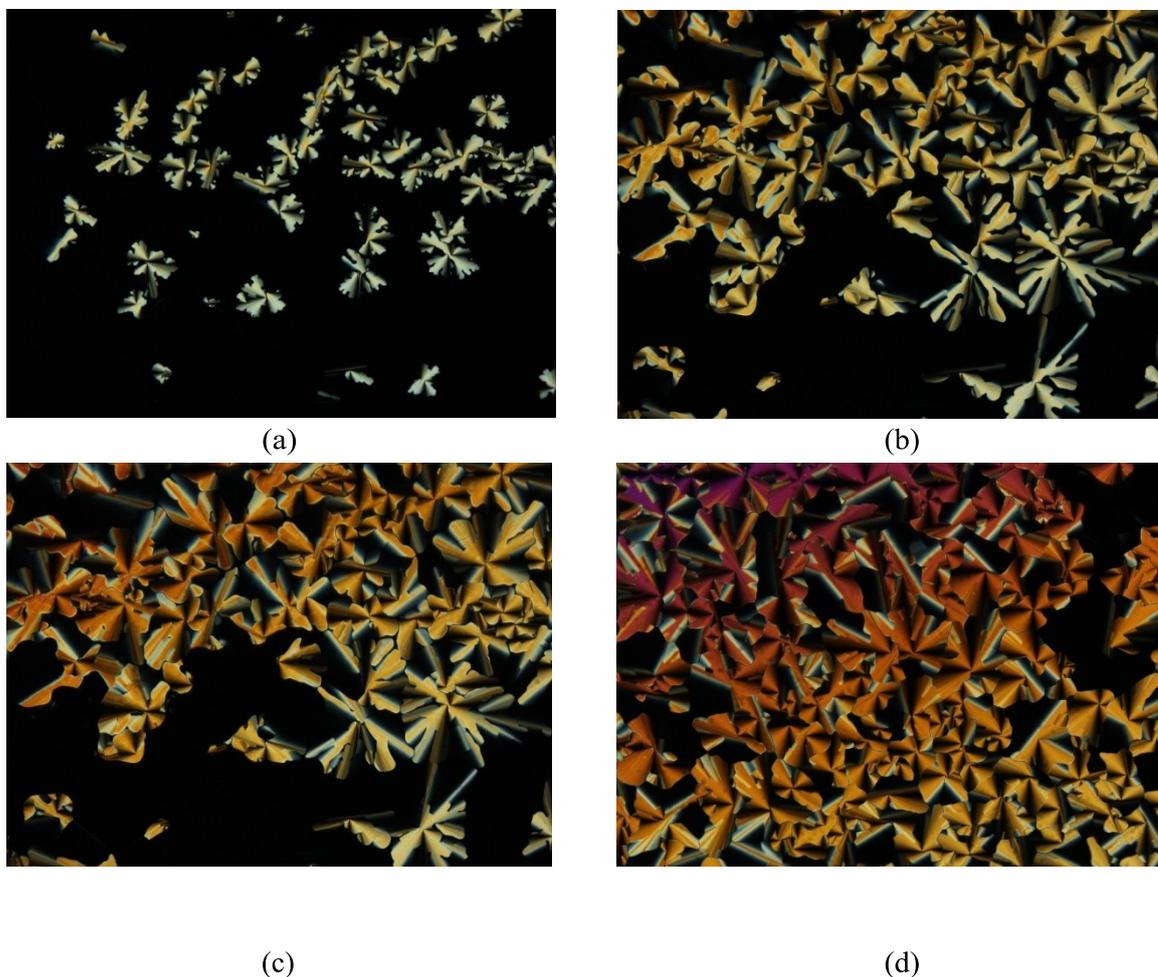
**Figura 18** - Espectro de massas do composto 14



### 5.3 Estudo mesomórfico das moléculas finais

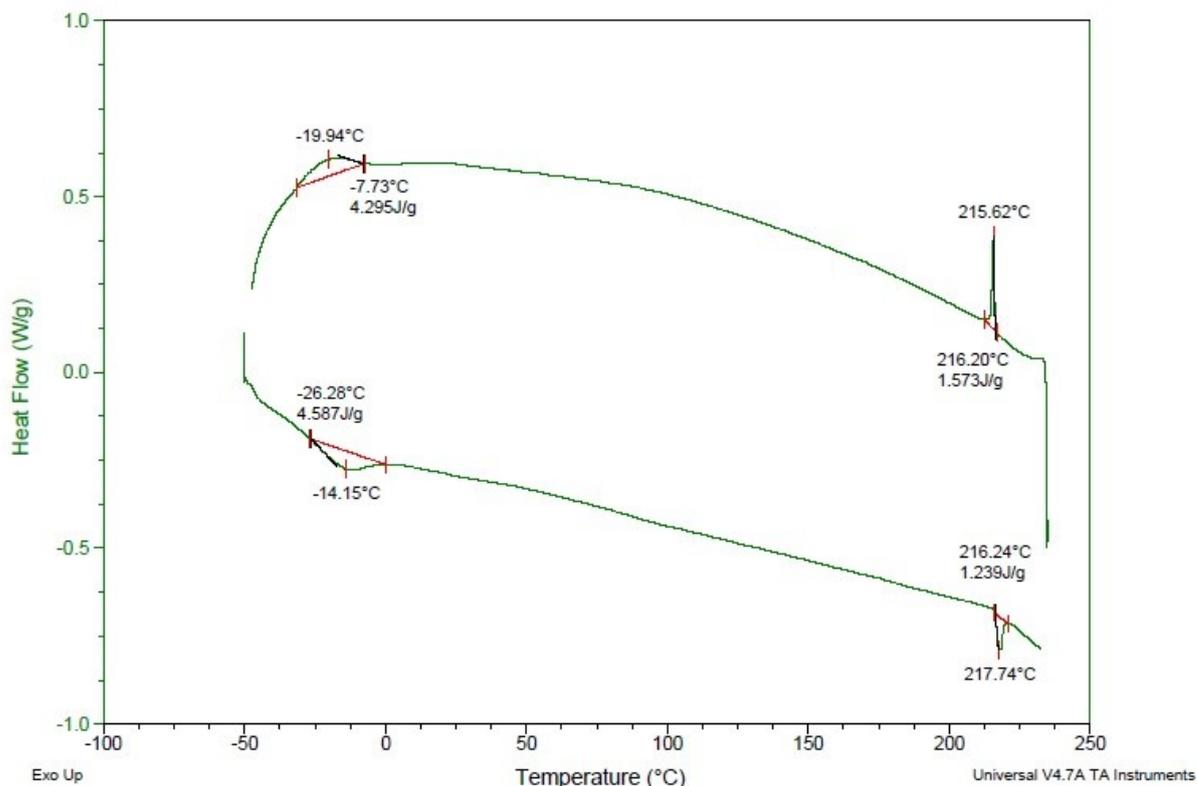
O composto **14** exibiu comportamento líquido-cristalino, o qual foi possível observar através da análise de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) indicando de acordo com a textura a presença de uma mesofase do tipo colunar (figura 19). Logo no início da análise, foi possível observar um comportamento líquido-cristalino com textura indefinida, dessa maneira o composto foi levado ao estado de líquido isotrópico e com o resfriamento lento, foi possível observar o crescimento dos domínios característicos de mesofase colunar.

**Figura 19** - Texturas observadas em MOLP durante resfriamento. (a) 216 °C, (b) 215 °C, (c) 214 °C (d) 189 °C.



A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) forneceu as temperaturas e energias de transição de fases do composto **14**. Analisando o termograma (figura 20), observa-se uma transição cristal-mesofase cerca de  $-15^{\circ}\text{C}$  com uma energia de transição de  $8.695\text{ kJ/mol}$ , durante o resfriamento essa transição (mesofase-cristal) é observada em  $-19^{\circ}\text{C}$  ( $8.141\text{ kJ/mol}$ ). Essa energia corresponde a uma energia inferior a esperada para esse tipo de transição. Porém é justificável pela alta organização encontrada na mesofase, assemelhando-se a organização do cristal. Em  $217^{\circ}\text{C}$  (aquecimento) observa-se uma transição do tipo mesofase - líquido isotrópico ( $2.348\text{ kJ/mol}$ ), no resfriamento a transição líquido isotrópico – mesofase ocorre em  $215^{\circ}\text{C}$  ( $2.981\text{ kJ/mol}$ ). O comportamento enantiotrópico é observado para o composto **14**, ou seja, o mesomorfismo é observado tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Ainda é possível observar o comportamento líquido cristalino a temperatura ambiente.

**Figura 20** - Termograma composto **14**.

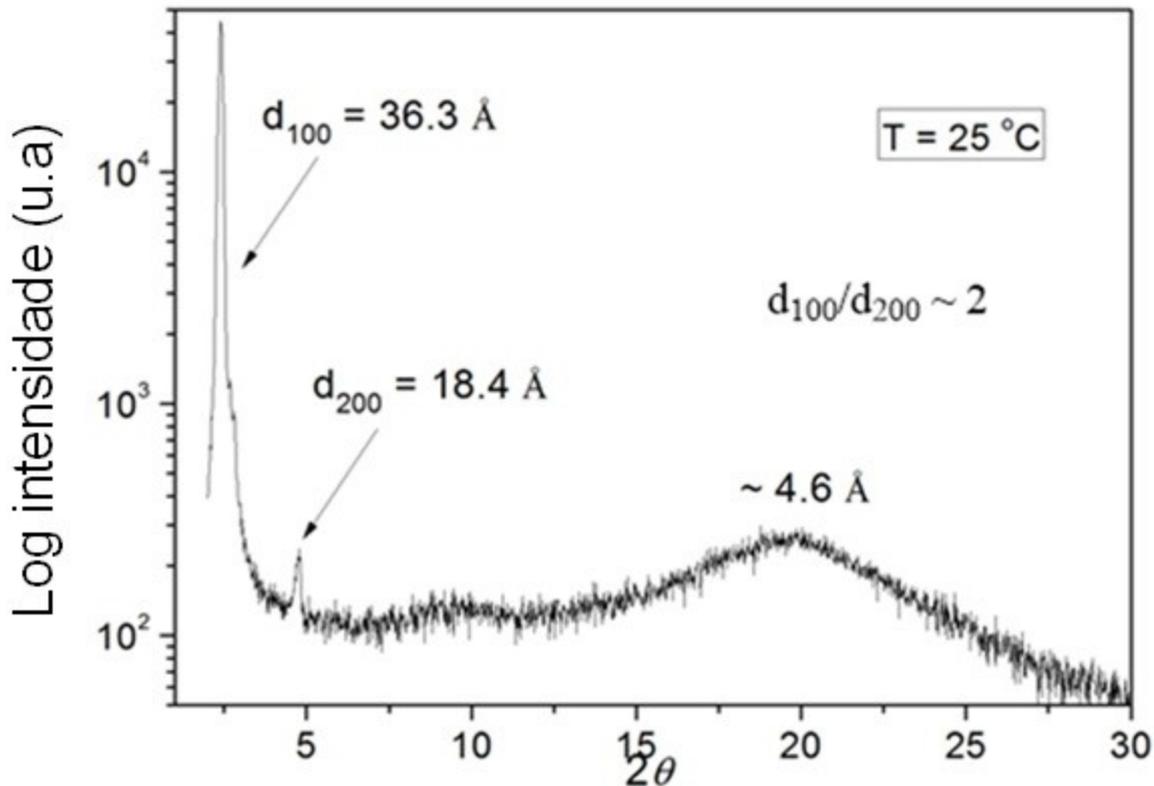


A fim de obter informações sobre a organização molecular da mesofase em questão, foi realizado uma análise de difratometria de raio - X. Além de nos dar

informação sobre o tipo de arranjo molecular, essa técnica nos auxiliou a confirmar o comportamento líquido-cristalino a temperatura ambiente.

O difratograma do composto **14** (figura 21) mostrou padrões de difração típicos que podem ser atribuídos a mesofase colunar de um composto discótico. É possível observar um pico intenso de reflexão em baixo ângulo atribuído a reflexão (100). Ainda é possível observar um outro pico menos intenso atribuído ao plano 200. A razão entre os picos  $d_{100}/d_{200} \sim 2$ , mesma razão encontrada para os materiais  $Col_h$ .<sup>38</sup> A reflexão encontrada em torno de 4,6 Å está relacionada a organização periódica das cadeias periféricas. Não foi possível observar a reflexão atribuída ao espaçamento entre os discos vizinhos dentro de uma mesma coluna (relacionada a interação  $\pi$ -stacking)<sup>35</sup>. Esse fato indica que as mesofases não estão ordenadas com periodicidade ao longo das estruturas hexagonais. Todos as reflexões observadas dão suporte para a atribuição de mesofase colunar hexagonal.

**Figura 21** - Difratograma á 25°C do composto **14**.



O parâmetro de cela unitária ( $a = 40,91 \text{ \AA}$ ) foi calculado de acordo com a literatura.<sup>39</sup> O diâmetro molecular do composto **14** foi estimado usando o software ChemBio3D ( $60,16 \text{ \AA}$ ). O valor encontrado através do software é muito maior que o calculado, este comportamento indica que pode estar ocorrendo interdigitação das cadeias alifáticas entre as colunas, ou que as cadeias não estão em sua conformação estendidas.

O composto **13** não exibiu comportamento líquido cristalino ao ser analisado em MOLP. Este composto iniciou o processo de degradação antes de entrar no estado de líquido isotrópico, dessa maneira não foi possível realizar nenhuma das análises.

## 6 CONCLUSÕES

Duas novas moléculas discóticas derivadas do centro *tris*[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina foram obtidas através da reação entre intermediários contendo o núcleo tetrazólico (feniltetrazol substituídos) e cloreto cianúrico. Duas metodologias distintas foram empregadas para a síntese dessas moléculas. Aquela em que o solvente foi butanona e a base  $K_2CO_3$  se mostrou mais eficaz. Todos os compostos intermediários e finais foram devidamente caracterizados pelas técnicas de IV, RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$  e ponto de fusão. As propriedades térmicas da molécula que apresentou comportamento líquido cristalino foram investigadas através de DSC e MOLP. A organização molecular durante a mesofase foi determinada por difratometria de raio X com temperatura variável.

Apenas uma das duas moléculas sintetizadas pode ter as propriedades térmicas investigadas. Essa apresentou comportamento líquido cristalino enantiotrópico, observado através do termograma. A partir da observação da textura em MOLP e do difratograma de raio X, pode-se concluir que a organização molecular presente na mesofase é a colunar hexagonal ( $Col_h$ ). A análise do difratograma e do termograma, permitiu concluir ainda que a molécula sintetizada é cristal líquido a temperatura ambiente, sendo um ótimo resultado para futuras aplicações em semi-condutores orgânicos.

As propriedades térmicas da outra molécula obtida neste trabalho não puderam ser investigadas, pois esta possui um ponto de fusão superior a sua temperatura de degradação, impossibilitando assim o devido estudo térmico.

O presente trabalho ainda não está finalizado, restando duas moléculas para que a série seja completada e os estudos de correlação entre o número de cadeias periféricas, presença de ramificação vs. estabilidade da mesofase seja devidamente realizado. Os resultados são promissores, pois ambas moléculas a serem sintetizadas apresentam ramificações nas cadeias periféricas dos discos, o que ocasiona a diminuição da temperatura de fusão e conseqüentemente a temperatura onde há o comportamento líquido-cristalino (se houver), este último é o maior interesse hoje na síntese de cristais líquidos discóticos (comportamento mesomórfico a temperatura ambiente).

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Gray, G. W.; Winsor, P. A. **Liquid crystals and plastic crystals : Vol 1 Preparation, constitution and applications**; Wiley: [S.I.], 1974.
- 2- REINITZER, F. **Contributions to the knowledge of cholesterol**. *Liquid Crystals*, 5, 7-18, 1989.
- 3- GRAY, G. W., **Introduction and Historical Development, in Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 1, 1, p 1-16.
- 4- PIKIN, S.; BLINOV, L.; **Cristales Líquidos. Física al alcance de todos**. *Mir Moscu*, Moscou, 1982.
- 5- LEHMANN, O. "Über fließende krystalle". **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 8, 462-472, 1889.
- 6- GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., **Guide to the Nomenclature and Classification of Liquid Crystals, in Handbook of Liquid Crystals Set**. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008, 17-23.
- 7- Westphal, E. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos Discóticos foto-isomerizáveis**. 2009. Dissertação ( Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- 8- CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N.V. **Liquid Crystals**. **Annual Review of Materials Science**, 10, 133-155, 1980.
- 9- DEMUS, D.; RICHTER, L., **Textures of Liquid Crystals**. 1978, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 10- Bechtold, I. H. (2005). **Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27(3), 333–342.

- 11- Rowan, S. J. (2005). **"Metallomesogens."** *Angewandte Chemie International Edition* 44(31): 4830-4832.
- 12- COLLINGS, P. H., M., ***Introduction to liquid crystal Chemistry and Physics.*** 1997, Great Britains: Taylor & Francis Ltd
- 13- Gray, G. W. and J. W. G. Goodby (1984). **Smectic liquid crystals: textures and structures**, L. Hill.
- 14- Chandrasekhar, S., D. Demus, et al. (2008). **Columnar, Discotic Nematic and Lamellar Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties.** Handbook of Liquid Crystals Set, Wiley-VCH Verlag GmbH: 749-780.
- 15- Chandrasekhar, S., B. K. Sadashiva, et al. (1977). **"Liquid crystals of disc-like molecules."** *Pramana* 9(5): 471-480.
- 16- Kumar, S. (2006). **"Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects."** *Chemical Society Reviews* 35(1): 83-109.
- 17- SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y.H. **Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors.** *Chemical Society Reviews*, 36, 1902-1929, 2007.
- 18- ZHANG, Y.; JESPERSEN, K.G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J.A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S.R. **Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials.** *Langmuir*, 19, 6534-6536, 2003.
- 19- SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. **Self-organized discotic liquid crystals for highefficiency organic photovoltaics.** *Science*, 293, 1119-1122 , 2001.

- 20- LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. **Discotic Liquid Crystal: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics**. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 4832-4887, 2007.
- 21- KUMAR, S. **Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects**. *Chemical Society Reviews*, 35, 83-109, 2006.
- 22- ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. **Fast Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal**. *Nature*, 371, 141-143, 1994.
- 23- YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. **One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids**. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 994-995, 2004.
- 24- VAN NOSTRUM, C.F. **Self-Assembled Wires and Channels**. *Advanced Materials*, 8, 1027-1030, 1996.
- 25- SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y.H. **Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors**. *Chemical Society Reviews*, 36, 1902-1929, 2007.
- 26- CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A.J.; BECHTOLD, I.H.; CAMPOS, C.E.M.; LONGO, R.L. **Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals**. *Chemical Communications*, 5134-5136, 2008.
- 27- SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. **Self-organized discotic liquid crystals for high efficiency organic photovoltaics**. *Science*, 293, 1119-1122, 2001.
- 28- GLANG, S.; RIETH, T.; BORCHMANN, D.; FORTUNATI, I.; SIGNORINI, R.; DETERT, H. **"Arylethynyl-Substituted Tristriazolotriazines: Synthesis,**

- Optical Properties, and Thermotropic Behavior".** European Journal of Organic Chemistry, 2014(15), 3116-3126, 2014.
- 29- CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N.; VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. **"Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine"**. Langmuir, 28(31), 11590-11598, 2012.
- 30- HOFMANN, K. A.; EHRHART, O. **"Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid"**. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 45(2), 2731-2740, 1912.
- 31- KAISER, D. W.; PETERS, G. A.; WYSTRACH, V. P. **"Chemistry of Dicyandiamide. V. Structures of Guanazo- and Pyro-Guanazoles, and Reaction of Dicyandiamide with 3-Amino-5-Substituted-1,2,4, 4H-Triazoles"**. The Journal of Organic Chemistry, 18(11), 1610-1615, 1953.
- 32- HUISGEN, R.; STURM, H. J.; SEIDEL, M. **"Ringöffnungen der Azole, V. Weitere Reaktionen der Tetrazole mit elektrophilen Agenzien"**. Chemische Berichte, 94(6), 1555-1562, 1961.
- 33- WILLIAMSON, A. **Theory of Aetherification**, Philosophical Magazine, v. 3, n. 37, p. 350-356, 1850.
- 34- BIALECKA-FLORJANCZYK, E. A Simple Method for the Preparation of Substituted Phenoxyacrylic Acid Phenyl Esters. **Synthetic Communications**, 30, 4417-4424, 2000.
- 35- YELAMAGGAD, C. V., ACHALKUMAR, A. S., RAO, D. S. S. and PRASAD, S. K., **A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris(N-salicylideneaniline)s Existing in C<sub>3h</sub> and C<sub>s</sub> Keto-Enamine Forms**. J. Org. Chem. 2007, 72, 8308-8318.
- 36- GÜROL, I.; AHSEN, V. **Synthesis, Mesomorphism, and Spectroscopic Characterization of New Schiff Bases and Their Cu(II), Pd(II) Complexes**. Molecular Crystals & Liquid Crystals, 442, 103-118, 2005.

- 37- Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. Chem. Int. Ed.* 17, 522 (1978).
- 38- PEREZ, A., SERRANO, J. L., SIERRA, T., BALLESTEROS, A., DE, S. D., TERMINE, R., PANDEY, U. K. and GOLEMME, A., **A linear conjugated core for functional columnar liquid crystals.** *New J. Chem.* 2012, 36, 830-842.
- 39- K. Binnemans, J. Sleven, S. De Feyter, F. C. De Schryver, B. Donnio, and D. Guillon. **Structure and Mesomorphic Behavior of Alkoxy-Substituted Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Complexes.** *Chem. Mater.* 2003, 15, 3930.
- 40- M. J. Sienkowska, H. Monobe, P. Kaszynski and Y. Shimizu. **Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole.** *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1392.
- 41-K. Venkatesan, P. H. J. Kouwer, S. Yagi, P. Müller and T. M. Swager. **Columnar mesophases from half-discoid platinum cyclometalated metallomesogens** *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 400.
- 42- S. K. Prasad, D. S. Shankar Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, **X-Ray studies on the columnar structures of discotic liquid crystals,** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, 396, 121.
- 43- ECCHER, J., FARIA, G. C., BOCK, H., VON, S. H. and BECHTOLD, I. H., **Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Ahead of Print.