



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

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DO CENTRO 1,3,5-TRIAZINA**

**VINÍCIUS CAPRILES PORT**

Florianópolis  
Novembro/2018

Vinícius Capriles Port

**Síntese e caracterização de novos cristais líquidos derivados do centro  
1,3,5-triazina**

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

**Orientador: Hugo Alejandro Gallardo Olmedo**

**Coorientador: Edivandro Giroto**

Florianópolis  
Novembro 2018

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente ao professor Hugo Gallardo, por todos os ensinamentos, pela amizade, pela orientação e por todas as oportunidades que me foram dadas ao longo do meu tempo no grupo de cristais líquidos.

Aos meus pais, Nelson Port Junior e Amber Capriles Port por terem sempre acreditado em mim, me incentivado a seguir com meus sonhos e meus projetos e por terem sempre dado todo o suporte necessário para esta conquista, tudo isto que fiz é graças a vocês.

Aos grandes amigos que fiz no grupo de cristais líquidos: Japa, Marli, Luciano, Saul, Jenni, Pitty, por toda a ajuda e parceria ao longo destes anos, sendo que agradeço especialmente ao Edivandro Giroto (Didi) por toda a orientação e ajuda que tornou este trabalho possível. Agradeço a todos pelos momentos de alegria que tornaram o trabalho no laboratório sempre muito leve e divertido.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação e levo para a vida, Ratto, Marchi, Colaço, Pole, Samuel, Paula, Breno, Tesche, muito obrigado por todas as risadas, festas e momentos de companheirismo ao longo destes quatro anos.

Aos professores, Giovanni Caramori, Antônio Carlos Jouseff e Edson Minatti pelo impacto no meu pensamento científico ao longo das aulas ministradas, em especial ao professor Jouseff, por toda a dedicação e carinho ao lecionar para as turmas que fiz parte.

A minha companheira, Paola, por todos os momentos de amor, parceria, auxílio e compreensão compartilhados ao longo deste último ano.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos que fizeram parte desta jornada, sem vocês isto não seria possível.

Ao INCT catálise e FAPESC/PRONEX pelos investimentos feitos no laboratório de Síntese de Cristais Líquidos, bem como ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do benzoato de colesterila; Fonte: própria.....	8
Figura 2: Representação de uma molécula anfifílica diferenciando a região polar (em azul) e a cauda hidrofóbica (em preto) com diferentes arranjos estruturais. a) arranjo micelar esférico b) arranjo micelar colunar c) micela reversa d) arranjo lamelar; Fonte: própria.....	9
Figura 3: Exemplo estrutural de um cristal líquido calamítico e representação esquemática da anisometria molecular de CLT calamíticos ; Fonte: própria	10
Figura 4: Estrutura geral de um CLT calamítico; Fonte: própria.....	11
Figura 5: Representação das transições de fase de um CLT calamítico; Fonte: própria.....	11
Figura 6: Exemplo de um cristal líquido discótico e representação esquemática da anisometria molecular de CLT discóticos com o vetor normal; Fonte: própria	12
Figura 7: Representação das transições de fase de um CLT discótico; Fonte: própria.....	13
Figura 8: Representação das mesofases Col <sub>r</sub> , Col <sub>h</sub> e Col <sub>o</sub> ; Fonte: própria.....	13
Figura 9: Representação das mesofases; A - Colunar cúbica contínua, B - Colunar cúbica descontínua Fonte: própria.....	14
Figura 10: Representação esquemática da condução elétrica em uma mesofase colunar hexagonal Fonte: Própria.....	15
Figura 11: Estrutura da 1,3,5-triazina.....	16
Figura 12: Moléculas alvo do projeto.....	17
Figura 13: Comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup> H dos compostos (2) e (3).....	31
Figura 14: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto (4).....	32
Figura 15: Mecanismo proposto para o acoplamento de Sonogashira.....	35
Figura 16: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto (17).....	36
Figura 17: Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do composto (17).....	36
Figura 18: Espectro de massas de alta resolução do composto (17).....	37
Figura 19: Mecanismo proposto para a reação.....	38
Figura 20: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para o composto (16).....	39
Figura 21: Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do composto (16).....	40

Figura 22: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da molécula (14) .....	41
Figura 23: Difrátogramas do composto (17) em quatro temperaturas.....	42
Figura 24: DSC do composto (17).....	43
Figura 25: Micrografias do segundo produto final obtidas pelo resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico.....	44
Figura 26: Micrografia do composto (16) com os polarizadores levemente descruzados .....	45
Figura 27: Representação dos planos de reflexão de uma mesofase colunar hexagonal com seus respectivos índices de Miller e representação dos picos desta mesofase no difratograma F.....	45
Figura 28: Difrátograma do composto (16).....	46
Figura 29: DSC do composto (16).....	48

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese do centro (3') .....	30
Esquema 2: Rota sintética para a obtenção dos dois intermediários chave (3) e (5) .....	30
Esquema 3: Síntese do intermediário chave (10) derivado do pirogalol .....	33
Esquema 4: Síntese dos derivados do sal de diazônio (9).....	34
Esquema 5: Síntese da molécula final (17).....	34
Esquema 6: Síntese da molécula final (16).....	38
Esquema 7: Esquema sintético para a dialquilação do carbazol.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cristais Líquidos – CL's  
Cristais Líquidos Liotrópicos – CLL  
Cristais Líquidos Termotrópicos – CLT  
Microscópio ótico de luz polarizada – MOLP  
N – Mesofase nemática  
Sm – Mesofase esmética  
N<sub>D</sub> – Mesofase nemática discótica  
Col<sub>r</sub> – Mesofase colunar retangular  
Col<sub>hex</sub> – Mesofase colunar hexagonal  
Col<sub>o</sub> – Mesofase colunar obliqua  
Cub – Mesofase Cúbica  
OLED's – Diodos orgânicos emissores de luz  
DRX – Difractometria de raios X

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Cristais Líquidos</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Cristais Líquidos Liotrópicos</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3</b>	<b>Cristais Líquidos Termotrópicos</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos</b> .....	<b>12</b>
<b>2.4</b>	<b>Núcleo 1,3,5-Triazina</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivos Gerais</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>SESSÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Equipamentos e Instrumentação</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Ponto de Fusão/Microscopia Ótica de Luz polarizada</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Ressonância Magnética Nuclear</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Difração de Raios X</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Espectroscopia de Massas de Alta Resolução</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2</b>	<b>Reagentes e solventes</b> .....	<b>19</b>
<b>4.3</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	<b>19</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Síntese dos intermediários chave</b> .....	<b>19</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Síntese dos grupos periféricos</b> .....	<b>22</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Síntese dos compostos finais</b> .....	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>29</b>
<b>5.1</b>	<b>Planejamento sintético</b> .....	<b>29</b>

<b>5.2</b>	<b>Síntese e caracterização .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Síntese das unidades centrais .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Síntese dos grupos periféricos .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Síntese das moléculas finais.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Estudo mesomórfico das moléculas finais .....</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo da relação estrutura-propriedade de cristais líquidos tem atraído muita atenção ao longo das últimas décadas tanto pela parte acadêmica como pela parte industrial. Do ponto de vista acadêmico, este estudo é interessante pois relaciona propriedades químicas como forças intermoleculares, transições de fase, e arquiteturas moleculares com esse estado da matéria que tem características únicas. Do ponto de vista industrial, compostos com propriedades diferentes são muito interessantes para novas aplicações tecnológicas ou substituir os dispositivos existentes por tecnologias mais avançadas, existindo um grande mercado a ser conquistado com estas tecnologias.

Os cristais líquidos discóticos tem recebido grande atenção para aplicações em semicondutores orgânicos. Isto se deve ao fato de este tipo de arquitetura molecular possuir normalmente em seu centro núcleos aromáticos fortemente conjugados, que se agrupam em colunas bem organizadas capazes de transportarem carga ao longo de uma direção de maneira muito eficiente.

Ao planejar a síntese das moléculas para que estas apresentem mesomorfismo discótico e uma boa condução, a escolha de um centro adequado é essencial. A inserção de um heterociclo para que haja um melhor transporte de carga e luminescência é interessante. Assim, o núcleo 1,3,5-triazina se apresenta como uma boa opção.

Este trabalho visa sintetizar novas moléculas capazes de apresentar mesomorfismo discótico derivadas do núcleo 1,3,5-triazina, variando-se o grupo conector deste núcleo com os grupos laterais e os próprios grupos laterais, a fim de se verificar a influência destes fatores nas propriedades mesomórficas dos materiais.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cristais Líquidos

Cristais Líquidos (CL's) são materiais únicos, eles combinam tanto a ordem dos sólidos como a fluidez de um líquido<sup>1</sup>. Devido a isto, são considerados como uma fase intermediária (chamada *mesofase*) entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino<sup>1</sup>. Estas mesofases refletem os diferentes níveis organizacionais da matéria, sendo um estado termodinamicamente estável<sup>2</sup>.

Uma imensa variedade de compostos orgânicos são conhecidos por apresentarem propriedades líquido-cristalinas (estes compostos são comumente chamados de *mesógenos*). Para que uma molécula apresente este tipo de comportamento é necessário que ela seja anisométrica, ou seja, que possua um de seus eixos moleculares muito diferente dos outros dois. Dependendo da estrutura molecular do sistema, este pode passar por mais de uma mesofase antes de se tornar um líquido isotrópico<sup>3</sup>.

A primeira observação de um cristal líquido foi feita pelo botânico Friederich Reinitzer em 1888, que ao trabalhar com um derivado do colesterol (Figura 1) observou que este apresentava “dois pontos de fusão”. Este comportamento se mantinha com o aumento e decréscimo da temperatura<sup>4</sup>.

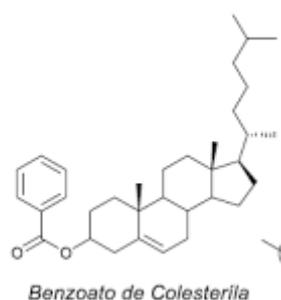


Figura 1: Estrutura do benzoato de colesterila; Fonte: própria

Intrigado com sua observação, ele a compartilha com o físico Otto Lehmann, que trabalhava com microscopia óptica com luz polarizada: “Em 145,5°C ocorre a fusão, transformando-se em líquido turvo, porém completamente fluido em 178,5°C”. Lehmann ao observar uma amostra cedida por Reinitzer observou que o líquido turvo

apresentava comportamento semelhante ao de cristais, dando origem ao nome cristais líquidos<sup>4</sup>.

Em um cristal líquido, suas propriedades mesomórficas surgem devido a suas interações de curto alcance de suas unidades estruturais e são as responsáveis pelo grau de ordem do sistema, sendo caracterizadas pelo grau de liberdade que as moléculas apresentam. Assim, as transições de fase ocorrem pela alteração na ordem posicional e orientacional das moléculas aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade<sup>5</sup>. Os CL's são divididos em duas grandes classes, Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) e os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT), onde a diferença reside na unidade geradora de mesomorfismo<sup>6</sup>.

## 2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Nos CLL, a unidade geradora de mesomorfismo é uma micela, sendo esta originada por uma molécula anfifílica normalmente estruturada com uma região hidrofóbica advinda de uma cadeia hidrocarbônica apolar, e uma região hidrofílica normalmente iônica. As micelas podem se agrupar em diversas estruturas, sendo estes arranjos (Figura 2) dependentes da concentração relativa dos componentes e da temperatura do sistema<sup>7</sup>.

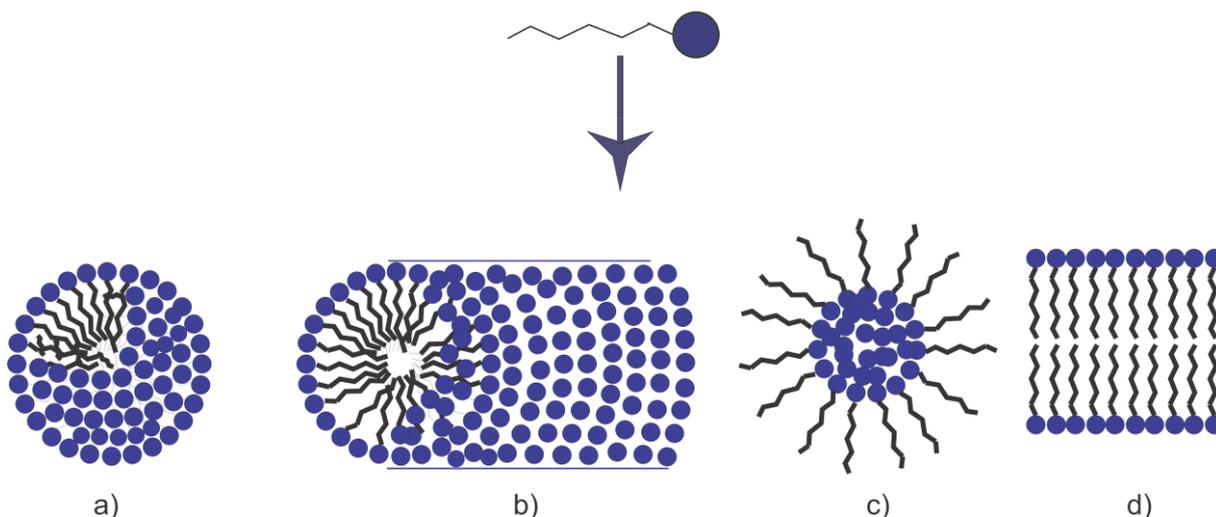


Figura 2: Representação de uma molécula anfifílica diferenciando a região polar (em azul) e a cauda hidrofóbica (em preto) com diferentes arranjos estruturais. a) arranjo micelar esférico b) arranjo micelar colunar c) micela reversa d) arranjo lamelar; Fonte: própria

## 2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os CLT têm como unidade geradora de mesomorfismo a própria molécula, sendo suas propriedades dependentes apenas da temperatura, tal como o cristal líquido descoberto por Reinitzer<sup>3</sup>. Conforme a temperatura do sistema aumenta o sólido funde para um estado líquido cristalino e, posteriormente, pode transitar para outra mesofase ou diretamente para o líquido isotrópico. Estas transições são em sua maioria reversíveis, sendo nestes casos também observadas no resfriamento do sistema<sup>6</sup>. As fases líquido cristalinas podem ser identificadas com o auxílio de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), pois apresentam fluidez e birrefringência óptica.

Esta classe de CL's pode ainda ser subdividida em outras subclasses dependendo da geometria da molécula, onde as mais conhecidas são os CLT calamíticos e os CLT discóticos.

### 2.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os CLT calamíticos são constituídos por moléculas com forma de bastão, onde um eixo molecular é muito maior que os outros dois, como apresentado na Figura 3.

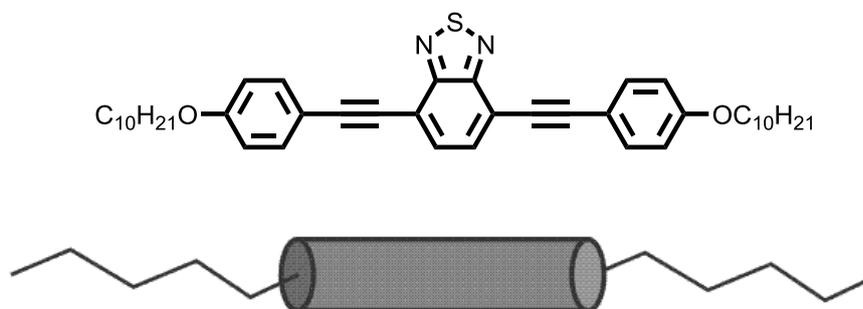


Figura 3: Exemplo estrutural de um cristal líquido calamítico e representação esquemática da anisometria molecular de CLT calamíticos ; Fonte: própria

Estas moléculas são normalmente constituídas, como mostra a figura 4, por uma seção central rígida e polarizável ( $b$  e  $d$ ), onde existem núcleos aromáticos ou heteroaromáticos ligados por grupos conectores ( $c$ ), que podem espaçar os núcleos aromáticos e fornecer flexibilidade e momento de dipolo ao mesógeno. Por fim, nas extremidades são ligadas cadeias alquílicas ou alcóxidas ( $a$  e  $e$ ), que combinadas com a parte rígida alongada aumentam a anisometria da molécula<sup>6</sup>.



Figura 4: Estrutura geral de um CLT calamítico; Fonte: própria

Os CLT calamíticos apresentam em geral dois tipos de mesofase, a mesofase esmética (Sm) e a mesofase nemática (N)<sup>8</sup>, sendo diferenciadas pelo grau de organização molecular em cada uma. Uma representação das transições de fase de um CLT calamítico é apresentada na Figura 5.

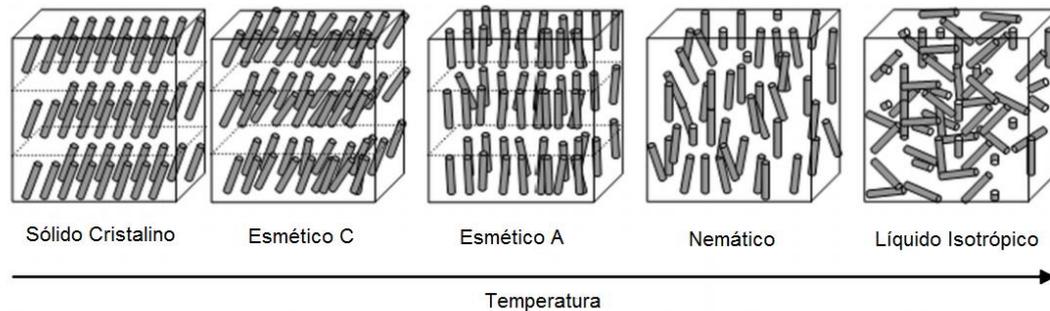


Figura 5: Representação das transições de fase de um CLT calamítico; Fonte: própria

Na figura acima observa-se que a primeira transição se dá do sólido cristalino para uma mesofase esmética, esta mesofase apresenta além uma ordem orientacional uma ordem posicional das moléculas, sendo elas organizadas em camadas<sup>9</sup>. O que difere as mesofases esméticas entre si é a inclinação do eixo de simetria da molécula em relação ao plano das camadas. Na esmética A (Sm<sub>a</sub>) os mesógenos encontram-se perpendiculares ao plano das camadas, enquanto que na esmética C (Sm<sub>c</sub>) eles se encontram em um ângulo diferente de 90° em relação a estes planos. Existem alguns tipos de mesofases esméticas e elas são representadas pelas letras A,B,C....K<sup>10</sup>.

Já a mesofase nemática é a mais desorganizada, não exibindo organização em camadas e diferindo do líquido isotrópico apenas por apresentar uma ordem orientacional dos eixos de simetria. Por ser a mesofase de menor organização, esta também é a mais fluida<sup>9</sup>.

### 2.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Os CLT discóticos foram descobertos nos anos 90, por Chandeseckhar e colaboradores, que perceberam que se o alongamento de um eixo dos cristais líquidos calamíticos fosse aplicado a um segundo eixo molecular, seriam obtidas moléculas com a forma de um disco, as quais apresentavam características líquido-cristalinas diferentes dos cristais líquidos calamíticos. Assim, nasceu uma nova classe de cristais líquidos, que são formados por moléculas com esta anisometria molecular em forma de disco, tendo um de seus eixos moleculares muito menor que os outros dois. Sua estrutura consiste normalmente de um núcleo central aromático planar, contendo em suas periferias cadeias alquílicas ou alcóxidas<sup>11</sup>. Moléculas com este tipo de estrutura tem a tendência de se agregar em colunas, devido a interações do tipo  $\pi - \pi$  stacking<sup>12</sup>, interações dipolares ou quadrupolares e interações do tipo van der Waals entre as cadeias terminais<sup>13</sup>.

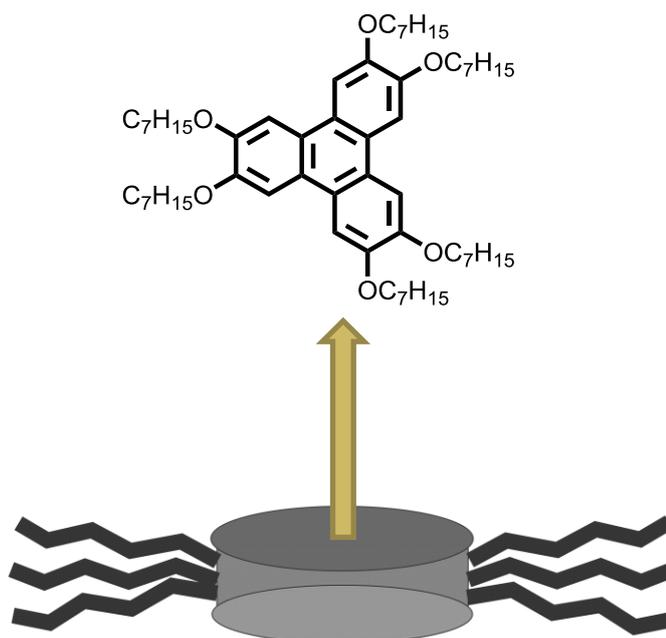


Figura 6: Exemplo de um cristal líquido discótico e representação esquemática da anisometria molecular de CLT discóticos com o vetor normal; Fonte: própria

Quando as moléculas começam seu empacotamento, partindo do líquido isotrópico, elas podem primeiramente se orientar em relação ao seu vetor normal, formando a mesofase nemática discótica ( $N_D$ ), ilustrada na figura x, onde existe

apenas ordem orientacional.<sup>14</sup> Esta mesofase é a menos ordenada e também uma das mais raras para este tipo de molécula.

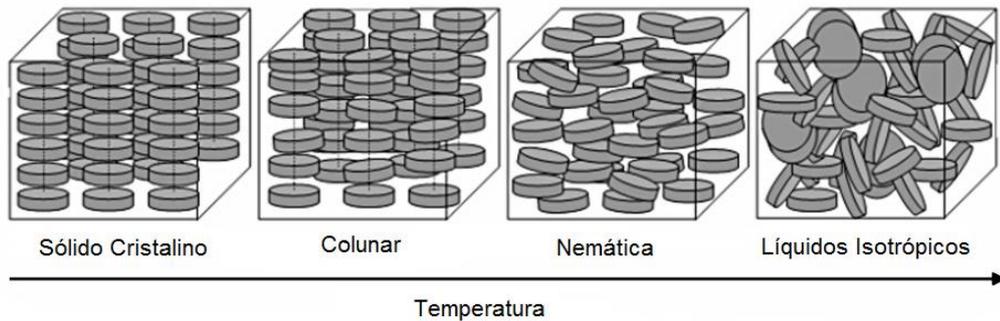


Figura 7: Representação das transições de fase de um CLT discótico; Fonte: própria

Com o resfriamento do sistema e a conseqüente diminuição da entropia, surge uma ordem posicional no sistema, onde as moléculas agora se agrupam em colunas e por fim, ao continuar o aumento da organização do sistema, este se organiza em uma rede cristalina.

Nas mesofases colunares, podem ocorrer diversos tipos de arranjo dependendo de que maneira as colunas se estruturam dentro da mesofase. Uma das possibilidades é o ordenamento bidimensional das colunas, formando por exemplo as mesofases Colunar Retangular ( $Col_r$ ), Colunar Hexagonal ( $Col_h$ ) e Colunar Obliqua ( $Col_o$ )<sup>13</sup>, apresentadas na Figura 7.

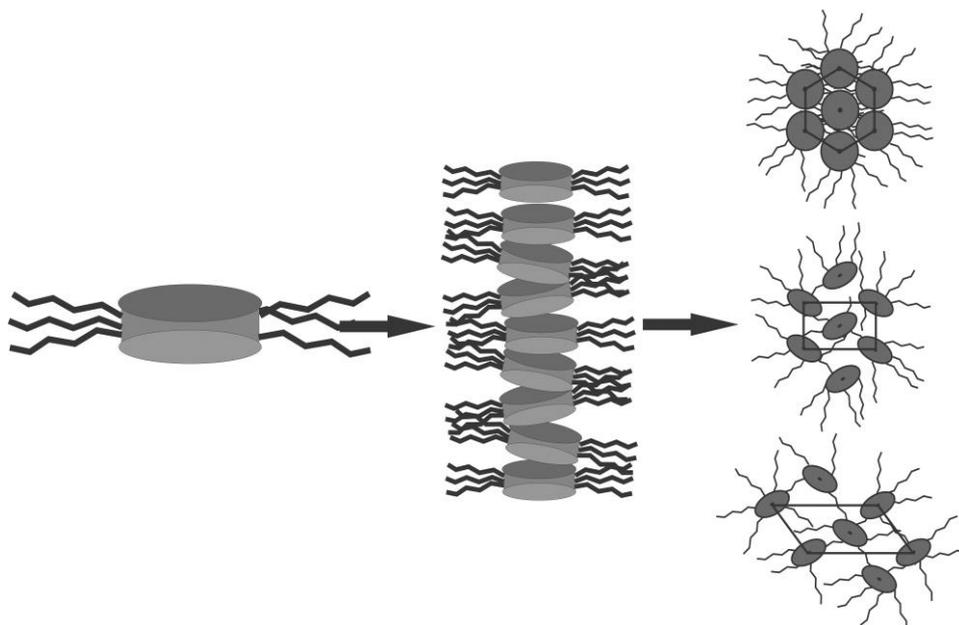


Figura 8: Representação das mesofases  $Col_r$ ,  $Col_h$  e  $Col_o$ ; Fonte: própria

Além destes ordenamentos, as colunas podem ainda formar um arranjo tridimensional, formando as mesofases colunares cúbicas. Estas mesofases são as únicas dentre as discóticas que são isotrópicas, ou seja, são uniformes em todas as direções. Sendo assim elas não desviam a luz polarizada em um microscópio, não causando qualquer defasagem nos vetores do campo elétrico da luz e, portanto, se vista em um MOLP não será observada qualquer textura. Duas destas mesofases cúbicas colunares mais comuns são a cúbica bicontínua e a cúbica descontínua, que são apresentadas na figura abaixo.

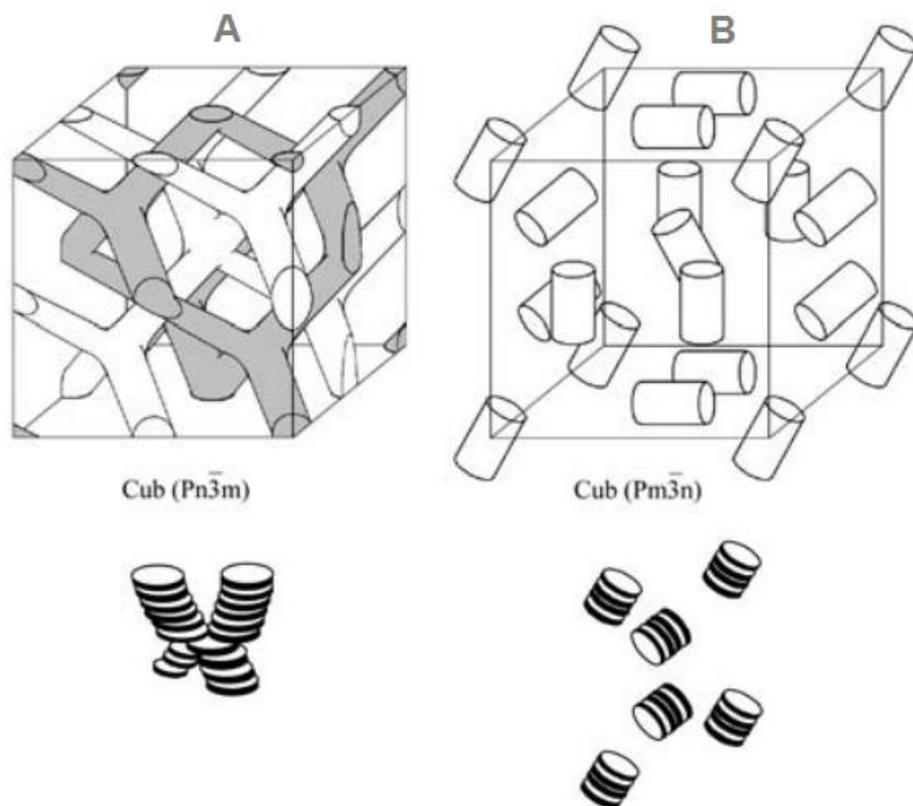


Figura 9: Representação das mesofases; A - Colunar cúbica contínua, B - Colunar cúbica descontínua Fonte: própria

As duas mesofases se caracterizam por serem uniformes em todas as direções, sendo que cada uma preenche o espaço de uma maneira. Na mesofase bicontínua (A), as colunas estão organizadas como uma rede, podendo inclusive haver conexões entre diferentes colunas, emaranhando mais a estrutura. Já na mesofase descontínua (B), as colunas tem um tamanho muito menor, se organizando de uma maneira muito parecida com micelas e fornecendo um arranjo isotrópico.

Na maior parte das mesofases colunares, estas colunas podem ser comparadas a verdadeiros nanofios, onde a parte central polar aromática pode servir como condutora de elétrons e as cadeias alquílicas funcionam como isolantes<sup>15</sup>, como mostra a figura 10.

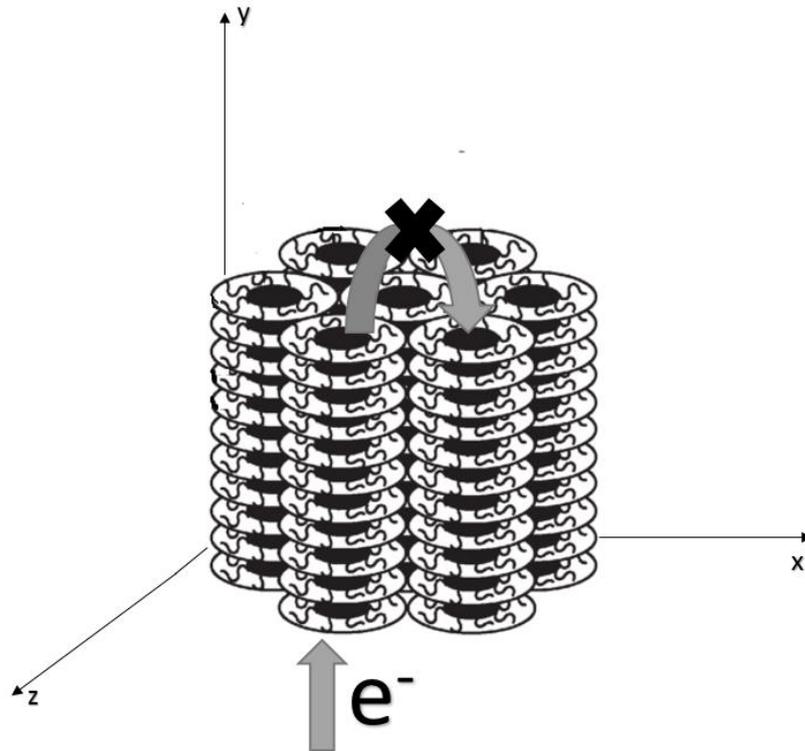


Figura 10: Representação esquemática da condução elétrica em uma mesofase colunar hexagonal  
Fonte: própria

Assim, esses materiais possuem um grande potencial em aplicações na eletrônica orgânica como: Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLED's), células fotovoltaicas, dentre outras aplicações tecnológicas<sup>16 17</sup>.

#### 2.4 Núcleo 1,3,5-Triazina

Uma vez que o centro aromático da molécula pode exercer uma função tanto para estabilidade da mesofase, no sentido de ter uma interação  $\pi - \pi$  stacking eficiente, como para as propriedades condutoras e luminescentes dos materiais, a escolha de um centro adequado para a síntese de novos produtos é de suma importância<sup>18</sup>.

Uma alternativa que tem se mostrado promissora para melhorar as propriedades condutoras e luminescentes do material é a inserção de átomos de

nitrogênio na forma de heterociclos nas moléculas<sup>19</sup>. Esta alternativa é interessante pois estas inserções aumentam as forças intermoleculares da parte aromática, gerando uma maior interação  $\pi$  -  $\pi$  stacking. Na figura 9 é apresentada a estrutura da 1,3,5-triazina, que é um *N*-heterociclo.

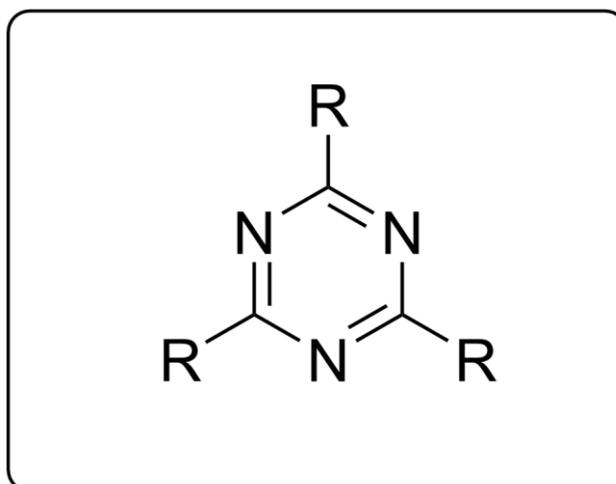


Figura 11: Estrutura da 1,3,5-triazina

Este centro tem atraído atenção recentemente pois tem uma maior deficiência de elétrons que os outros núcleos aromáticos<sup>20</sup>, sendo uma boa unidade aceitadora de elétrons. Além disso, é um centro altamente simétrico e planar<sup>21</sup>, podendo ser funcionalizado nos 3 carbonos do heterociclo com substituintes aromáticos conjugados, melhorando as características de fluorescência do material.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

- Sintetizar e caracterizar quatro novos compostos derivados do centro 1,3,5-triazina, candidatos a apresentarem mesomorfismo discótico.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e isolar todos os compostos intermediários.
- Sintetizar e isolar os quatro compostos apresentados na Figura 12.

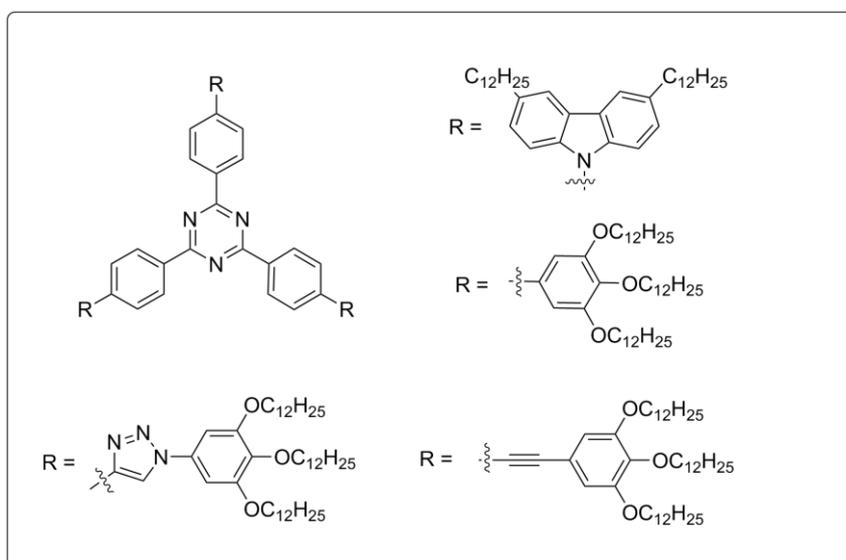


Figura 12: Moléculas alvo do projeto

- Caracterizar os compostos intermediários por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de massas e ponto de fusão.
- Estudar as propriedades térmicas dos compostos que apresentarem mesomorfismo por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).
- Caracterizar as mesofases dos compostos que apresentarem mesomorfismo através de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) e difração de raios X (XRD).
- Realizar um estudo comparativo a fim de analisar a influência do grupo lateral e do grupo conector nas propriedades mesomórficas do material.

## **4 SESSÃO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipamentos e Instrumentação**

#### **4.1.1 Ponto de Fusão/Microscopia Ótica de Luz polarizada**

Os pontos de fusão dos compostos intermediários e a análise das texturas formadas devido ao comportamento mesomórfico das moléculas alvo foram realizadas utilizando-se 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.

#### **4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos compostos sintetizados foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 200 MHz, usando TMS como padrão interno. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi clorofórmio deuterado.

#### **4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho**

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

#### **4.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura**

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

#### **4.1.5 Difração de Raios X**

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

#### 4.1.6 Espectroscopia de Massas de Alta Resolução

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

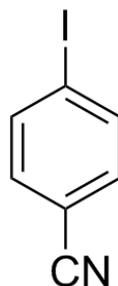
#### 4.2 Reagentes e solventes

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

#### 4.3 Procedimento Experimental

##### 4.3.1 Síntese dos intermediários chave

##### 4-iodobenzonitrila



Em um balão de 250mL são adicionados 4,0g (33,8mmol) do reagente comercial *p*-aminobenzonitrila e 105mL de uma solução 10% de HCl e este sistema é levado a banho de gelo até que a temperatura fique próxima a 0°C, em seguida 2,5g (36,3mmol) de NaNO<sub>2</sub> são solubilizados em um mínimo de água e adicionados gota-a-gota lentamente. Após uma hora em banho de gelo mantendo a temperatura entre 0°C e 5°C, 19,6g (135mmol) de KI são adicionados lentamente. Terminada a adição de KI, o banho de gelo foi retirado e o sistema mantido sob agitação durante 24 horas. Após este tempo, foi realizada uma extração com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaHSO<sub>3</sub>, o solvente foi evaporado e seguiu-se coluna em sílica-gel eluido-se com AcOEt e hexano (5:95).

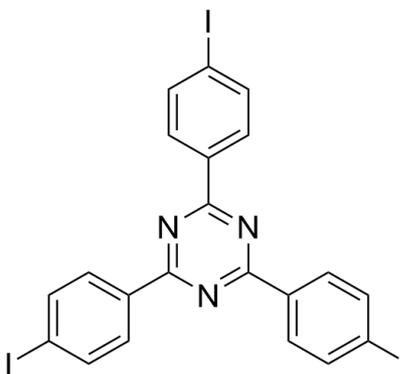
**Rendimento:** 56%

**P.F:** 122 – 126°C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3418, 3075, 2920, 2360, 2227, 1909, 1576, 1474, 1391, 1054, 1011, 819, 540, 524.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 7,85 (d, 2H, Ar-H J=8Hz), 7,38 (d, 2H, Ar-H J=8Hz).

**2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-triazina**



Em um balão de 125mL foram adicionados 4,86g (21,2mmol) de 4-iodobenzonitrila e 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, o sistema foi mantido sob agitação durante 10 minutos e ,em seguida, 1,94mL (22mmol) de ácido trifluormetanosulfônico foi adicionado. O balão foi revestido com papel alumínio e mantido sob agitação durante 7 dias. Após este tempo, transferiu-se o conteúdo do balão para um béquer onde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saturada e foi adicionado até que todo o ácido fosse neutralizado. Após, o sistema foi aquecido até que todo o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tivesse evaporado e em seguida o sólido formado foi filtrado. Este sólido foi macerado em MeOH e filtrado para render um sólido branco.

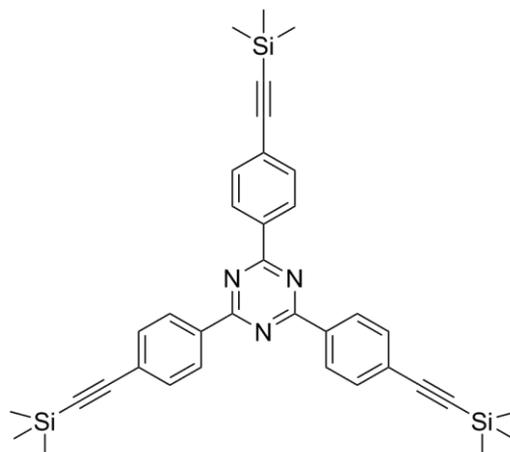
**Rendimento:** 70%

**P.F:** > 350°C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2853, 2225, 1574, 1527, 1509, 1424, 1393, 1358, 1356, 1176, 1058, 1005, 817, 803, 504.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 8,41 (d, 6H, Ar-H J=16Hz), 7,90 (d, 6H, Ar-H J=8Hz).

**2,4,6-tris(4-((trimetilsilil)etinil)phenil)-1,3,5-triazina**



Em um balão de 3 bocas de 125mL equipado com gás inerte (Ar) e condensador foram adicionados 1,2g (1,7mmol) de 2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-triazina, 90mL de Et<sub>3</sub>N e 0,080g (0,23mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a mistura foi agitada durante 5 minutos e em seguida 0,019g (0,10mmol) de CuI foram adicionados seguidos de 0,729g (7,43mmol) de etiniltrimetilsilano que foi adicionado gota-a-gota. Após 24 horas, 100mL de Et<sub>2</sub>O são adicionados e a solução foi filtrada em celite. O filtrado é lavado com solução de HCl 10% e a fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente evaporado. O sólido obtido foi purificado primeiramente por coluna cromatográfica em alumina eluida com hexano, seguida de uma segunda coluna cromatográfica em sílica-gel, com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila.

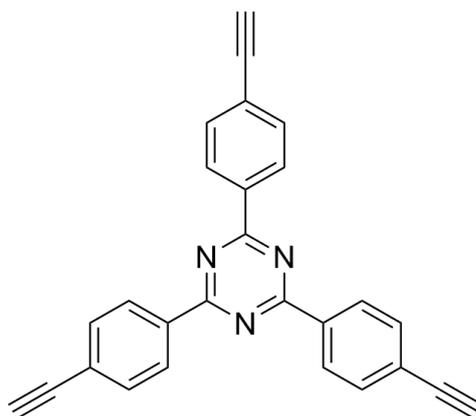
**Rendimento:** 54%

**P.F:** 135°C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3061, 2957, 2898, 2233, 2158, 1929, 1603, 1572, 1505, 1407, 1360, 1350, 1250, 1217, 1116, 1046, 1017, 846, 940, 815, 758.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 8,67 (d, 6H, Ar-H J=10Hz), 7,63 (d, 6H, Ar-H J=8Hz), 0,27 (s, 27H, Si-CH<sub>3</sub>).

### 2,4,6-tris(4-etinilphenil)-1,3,5-triazina

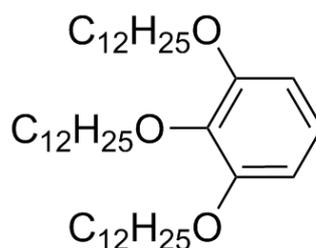


Em um balão de 100mL são adicionados 0,150g (0,30mmol) de 2,4,6-tris(4-((trimetilsilil)etinil)phenil)-1,3,5-triazina, 0,200g de  $K_2CO_3$  (0,130mmol) e 60mL de MeOH. A mistura foi agitada durante 1 hora e em seguida o sólido foi filtrado e utilizado logo em seguida.

**Rendimento:** quantitativo

#### 4.3.2 Síntese dos grupos periféricos

##### 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno



Em um balão de 3 bocas equipado com sistema de gás inerte (Ar) foram adicionadas 43,8g (317,5mmol) de  $K_2CO_3$ , 230mL de metil-etil cetona (butanona) e 65g (262,0mmol) de bromododecano, a mistura foi purgada com argônio durante

30 minutos e em seguida 10,0g (79,36mmol) do reagente comercial pirogalol foram adicionados junto com 0,500g de TBAB. O balão foi recoberto com papel alumínio e a mistura é agitada mantendo a temperatura em 80°C durante 24 horas. Após este período a solução foi filtrada, o solvente evaporado em rotaevaporador e o sólido resultante recristalizado em álcool isopropílico.

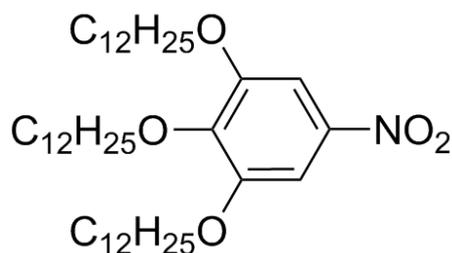
**Rendimento:** 93%

**P.F:** 38,2-39,0 °C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2853, 2360, 2341, 1595, 1495, 1466, 1380, 1299, 1254, 1176, 1103, 771, 720.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: (t, 1H, Ar-H J=10Hz), 6,53 (d, 2H Ar-H J=8Hz), 3,95 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,76 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,46 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 48H), 0,88 (t, 9H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz),

#### 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno



Em um balão de 250mL adicionou-se 1,99g de HNO<sub>3</sub>, 50mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 5,994g de SiO<sub>2</sub>, a mistura foi agitada durante cerca de 10min e em seguida 4,00g de 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno foram solubilizados em 10mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e adicionados ao sistema, que foi mantido sob forte agitação a temperatura ambiente durante 20 minutos. Ao final, filtrou-se a sílica em funil de placa porosa e o filtrado foi lavado com solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saturada, a fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente foi evaporado em rotaevaporador. O óleo resultante foi solubilizado em 6mL de hexano e em seguida precipitado com MeOH, o sólido é filtrado e recristalizado em 150mL de propanona (acetona).

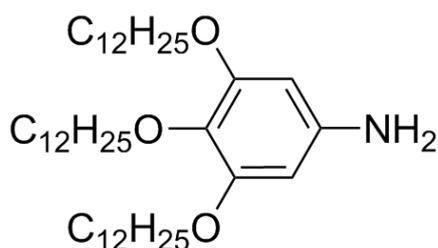
**Rendimento:** 89%

**P.F:** 53,2-55,1°C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2923, 2855, 1616, 1524, 1494, 1467, 1389, 1338, 1215, 1118, 853, 737.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)** δ ppm: 7,45 (s, 2H, Ar-H), 4,06 (q, 6H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,78 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,44 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,21 (m, 48 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,86 (t, 9H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz).

### 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina



Em um recipiente apropriado para hidrogenação catalítica foram adicionados 3,5 gramas (5,18mmol) de 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno, 0,300 gramas de Pd/C 10% e 150mL de THF. O recipiente foi colocado no hidrogenador e mantido sob agitação em uma atmosfera de hidrogênio a 35psi durante cerca de 14 horas. Após este tempo, filtrou-se a solução em celite e o solvente foi evaporado em rotaevaporador.

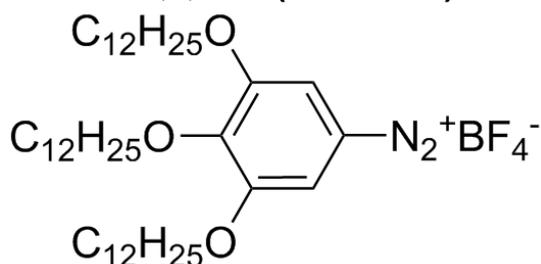
**Rendimento:** 80%

**P.F:** 70,2-72,5 °C

**IV:** (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3416, 3337, 2919, 2850, 1599, 1508, 1468, 1458, 1242, 1133, 1113, 813

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)** δ ppm: 5,45 (s, 2H, Ar-H), 4,06 (q, 6H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,78 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,49 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 48 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,86 (t, 9H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz).

### Tetrafluorborato de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzenodiazônio



Em um béquer de 250mL são adicionados 50mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3,62mL (mmol) de  $\text{HBF}_4$  e 2,685g (4,10mmol) de 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina, a solução é agitada e resfriada em banho de gelo até  $10^\circ\text{C}$ . Ao atingir esta temperatura, 0,566g de (8,20mmol) de  $\text{NaNO}_2$  são solubilizados em 25mL de THF e adicionados lentamente ao béquer. O sistema é deixado sob agitação por 15 minutos e em seguida 30mL de  $\text{Et}_2\text{O}$  são adicionados, o precipitado resultante é filtrado e lavado com uma mistura  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1) gelada.

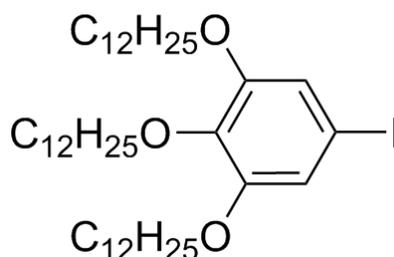
**Rendimento:** quantitativo

**P.F:** -

**IV:** (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : -

**RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** -

### 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno



Em um balão de 3 bocas sob forte fluxo de Argônio foram transferidos aproximadamente 3,054g (4,10mmol) de Tetrafluorborato de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzenodiazônio, 75mL de  $\text{CHCl}_3$ , 0,017g (0,0645mmol) de éter coroa (18-coroa-6), 4,264g (16,4mmol) de  $\text{I}_2$  e 6,724g (82mmol) de  $\text{AcONa}$ . A mistura foi agitada durante 19 horas e em seguida a solução foi filtrada, e o filtrado lavado com solução saturada de  $\text{NaHSO}_3$ , a fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente evaporado no rotaevaporador. O sólido resultando foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel eluindo com  $\text{AcOEt}$  : hexano (95:5).

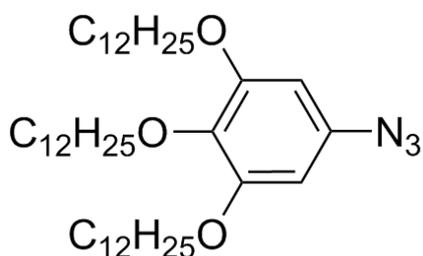
**Rendimento:** 60%

**P.F:**  $40,1-42,5^\circ\text{C}$

**IV:** (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2848, 1580, 1497, 1467, 1417, 1379, 1224, 1118, 801

**RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  ppm: 6,89 (s, 2H, Ar-H), 3,89 (q, 6H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,78 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,46 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,25 (m, 48 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,87 (t, 9H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH J=6Hz).

**5-azido-1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno**



Em um balão de 125mL foram transferidos 3.45g (4,64mmol) do Tetrafluorborato de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzenodiazônio e 80mL de uma mistura de THF/H<sub>2</sub>O (3:1). O sistema foi resfriado em banho de gelo até que a temperatura atingisse 0°C e em seguida 0,963g (13,92mmol) de NaN<sub>3</sub> foram solubilizados em um mínimo de H<sub>2</sub>O e adicionados ao balão. Após 1 hora uma extração com CHCl<sub>3</sub> é feita e a fase orgânica é seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente evaporado em rotaevaporador. O óleo obtido é purificado através de coluna cromatográfica com eluente CHCl<sub>3</sub> : hexano (25:75) para render um sólido laranja.

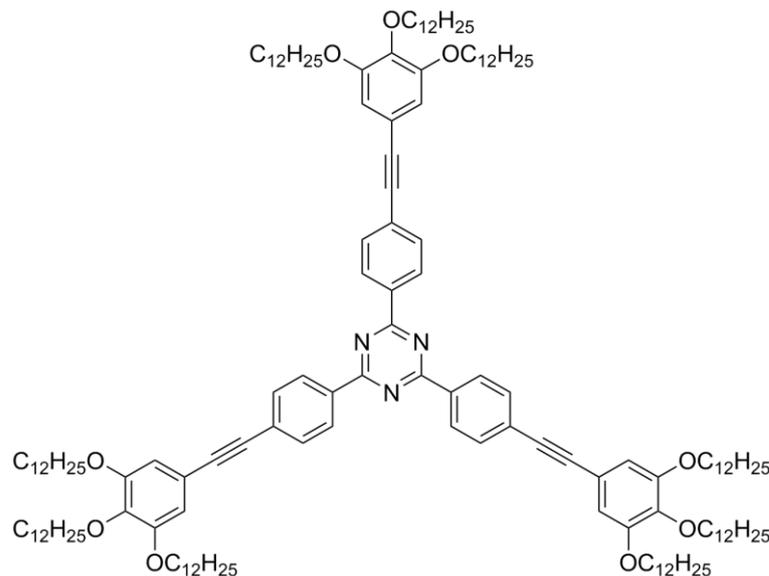
**Rendimento:** 78%

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2849, 1725, 1609.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 6,25 (s, 2H, Ar-H), 3,91 (q, 6H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,80 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,23 (m, 48 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,85 (t, 9H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz).

### 4.3.3 Síntese dos compostos finais

#### 2,4,6-tris(4-((3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)etnil)fenil)-1,3,5-triazina



Em um balão de 3 bocas equipado com sistema de gás inerte foram adicionados aproximadamente 0,160g (0,42mmol) de 2,4,6-tris(4-etnilphenil)-1,3,5-triazina, 1,00g (1,41mmol) de 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno, 60mL de Et<sub>3</sub>N e 0,016g (0,0042mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a mistura é agitada durante 5 minutos para em seguida adicionar 0,010g (0,050mmol) de CuI. Após 24 horas de agitação a solução é filtrada em celite, o solvente evaporado no rotaevaporador e o sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica em sílica-gel, com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila.

**Rendimento:** 62%

**P.F:** 146 – 151°C (Cub - Iso)

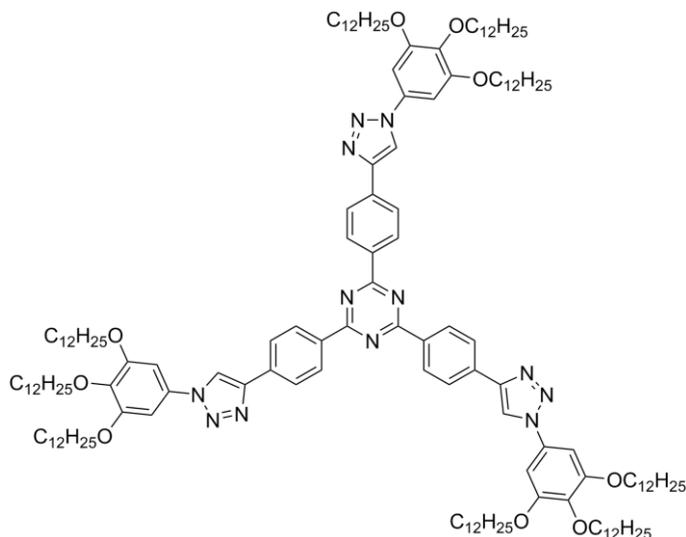
**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2853, 2204, 1605, 1570, 1509, 1476, 1352, 1254, 1234, 1115, 1017, 815, 722, 514.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 8,74 (d, 6H, Ar-H J=10Hz), 7,69 (d, 6H, Ar-H J=8Hz), 6,78 (s, 6H, Ar-H), 3,99 (q, 18H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,79 (m, 18H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 18H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,25 (m, 144H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,86 (t, 27H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 171,22; 153,33; 139,74; 135,58; 131,90; 129,04; 127,76; 117,37; 110,50; 93,00; 88,21; 73,92; 69,37; 32,07; 30,50; 29,91; 29,86; 29,81; 29,57; 29,45; 26,26; 22,85; 14,16.

**Massas (m/z):**

**2,4,6-tris(4-(1-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)fenil)-1,3,5-triazina**



Em um balão de 125mL foram adicionados 0,122g (0,43mmol) de 2,4,6-tris(4-etinilphenil)-1,3,5-triazina, 50mL de uma mistura de EtOH/H<sub>2</sub>O, 1,039g (1,548mmol) de 5-azido-1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno, 0,008g (0,043mmol) de CuI e 3 gotas de Et<sub>3</sub>N. O sistema foi mantido sob agitação durante 27 horas e em seguida o sólido foi filtrado e purificado por coluna cromatográfica em sílica-gel, com eluente de polaridade crescente hexano/acetato de etila.

**Rendimento:** 10%

**P.F:** 175-180°C (Col<sub>hex</sub> – Iso)

**IV:** (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2851, 1605, 1511, 1466, 1401, 1374, 1315, 1232, 1119, 1053, 1030, 846, 815, 791, 720.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 8,83 (d, 6H, Ar-H J=8Hz), 8,20 (s, 6H, Ar-H), 8,08 (d, 6H, Ar-H J=10Hz), 6,93 (s, 6H, Ar-H), 4,03 (q, 18H, O-CH<sub>2</sub>- J=6Hz), 1,83 (m, 18H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,50 (m, 18H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 144H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-...-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,86 (t, 27H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> J=6Hz).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  ppm: 170,51; 153,59; 147,29; 138,44; 135,49; 133,69; 132,01; 129,37; 125,50; 118,45; 99,18; 73,57; 69,44; 31,93; 29,82; 29,72; 29,39; 26,20; 22,68; 14,08.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Planejamento sintético

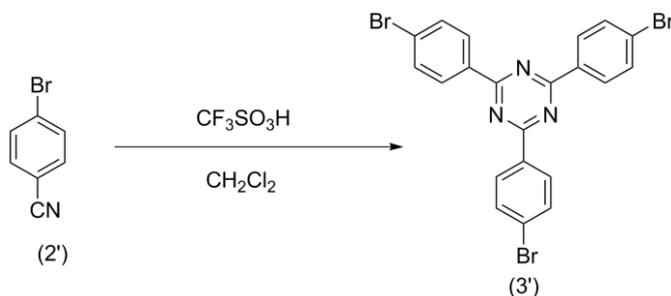
Com o intuito de sintetizar novos cristais líquidos discóticos com propriedades promissoras para aplicação em dispositivos, as moléculas presentes na Figura 12 foram desenhadas. O objetivo é gerar um núcleo central rígido aromático e polar para favorecer interações  $\pi$ - $\pi$  stacking o que por sua vez favorece o empacotamento destes centros e a formação de colunas ordenadas. Grupos periféricos com diversas cadeias alcóxidas longas para que haja o preenchimento do volume livre gerado na mesofase foram inseridos nas periferias, gerando uma maior micro-segregação de fases. Por fim, uma unidade conectora conjugada deste centro rígido com os grupos periféricos foi inserida em duas moléculas, para analisar a influência deste tanto nos efeitos eletrônicos como sua influência no tamanho da molécula.

Após as moléculas terem sido desenhadas iniciou-se sua síntese, sendo esta realizada em 3 grandes etapas: a) síntese das unidades centrais, b) síntese dos grupos periféricos, c) acoplamento das unidades centrais com os grupos periféricos. Das quatro moléculas finais, as duas que contêm um grupo espaçador (alcino e o heterociclo 1,2,3-triazol) foram sintetizadas

### 5.2 Síntese e caracterização

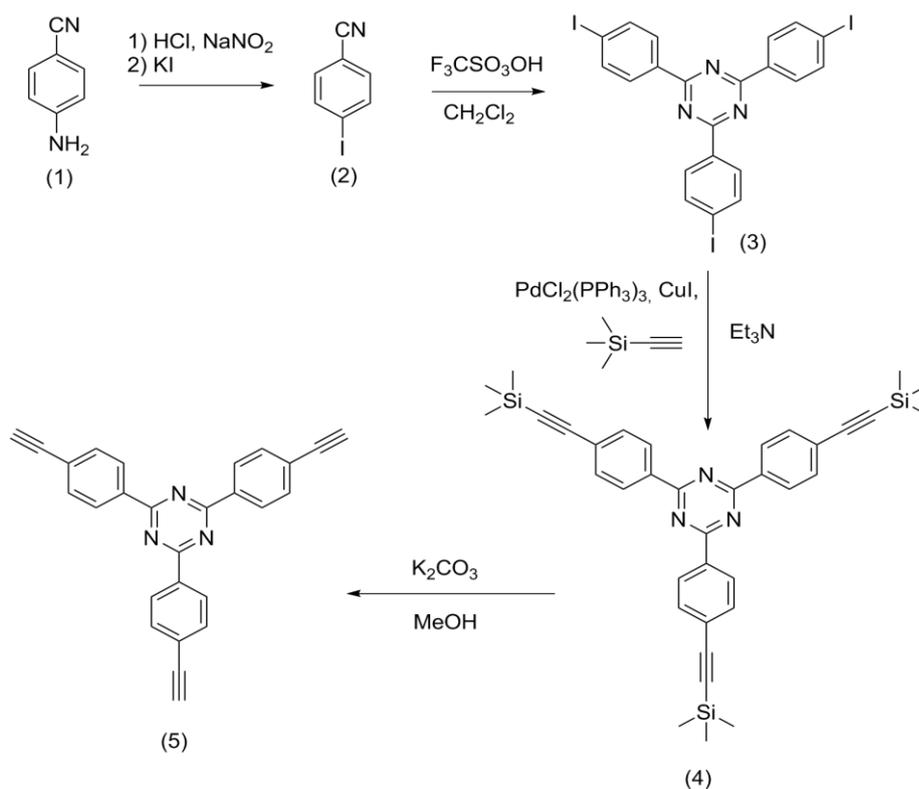
#### 5.2.1 Síntese das unidades centrais

Primeiramente, optou-se por realizar a síntese do centro utilizando o reagente comercial *p*-bromobenzonitrila (**2'**), que pode sofrer uma ciclização catalisada por um ácido forte para fornecer o composto 2,4,6-tris(4-bromofenil)-1,3,5-triazina (**3'**), como pode ser observado no esquema 1 abaixo.



Esquema 1: Síntese do centro (3')

Após ter este centro caracterizado, realizou-se o acoplamento de Sonogashira entre este e o acetiniltrimetilsilano, não sendo obtido sucesso nesta síntese mesmo variando alguns parâmetros como solvente utilizado, temperatura e tempo da reação. Assim, atribui-se ao haleto a baixa reatividade do centro frente a reação de Sonogashira. Assim, foi necessário realizar a síntese da *p*-iodobenzonitrila, para então realizar a ciclização e comprovar a hipótese de que devido ao bromo a reação não ocorreu e era necessário um melhor grupo de saída para a reação de Sonogashira. Isto foi comprovado e o esquema 2 abaixo apresenta as reações realizadas para a obtenção das duas unidades centrais necessárias **(3)** e **(5)**.



Esquema 2: Rota sintética para a obtenção dos dois intermediários chave (3) e (5)

O intermediário **(3)** é usado posteriormente para os acoplamentos de Suzuki-Miyaura e Buchwald-Hartwig, enquanto que o intermediário **(5)** é usado para a formação do heterociclo triazol através da reação de *Click* e para um segundo acoplamento de Sonogashira.

A síntese se inicia com a diazotização da *p*-aminobenzonitrila utilizando HCl e NaNO<sub>2</sub>, sendo a temperatura mantida baixa para que não ocorra a hidrólise do intermediário diazônio. Em seguida o sal de diâzonio é substituído *in-situ* pelo iodo através da reação de Sandmeyer com um rendimento final de 56%. Este intermediário **(2)** foi ciclizado em meio fortemente ácido para fornecer a primeira unidade central, com um rendimento de 54%, sua obtenção foi comprovada através de RMN, onde a comparação entre o espectro dos compostos **(2)** e **(3)** é apresentada abaixo na figura 13.

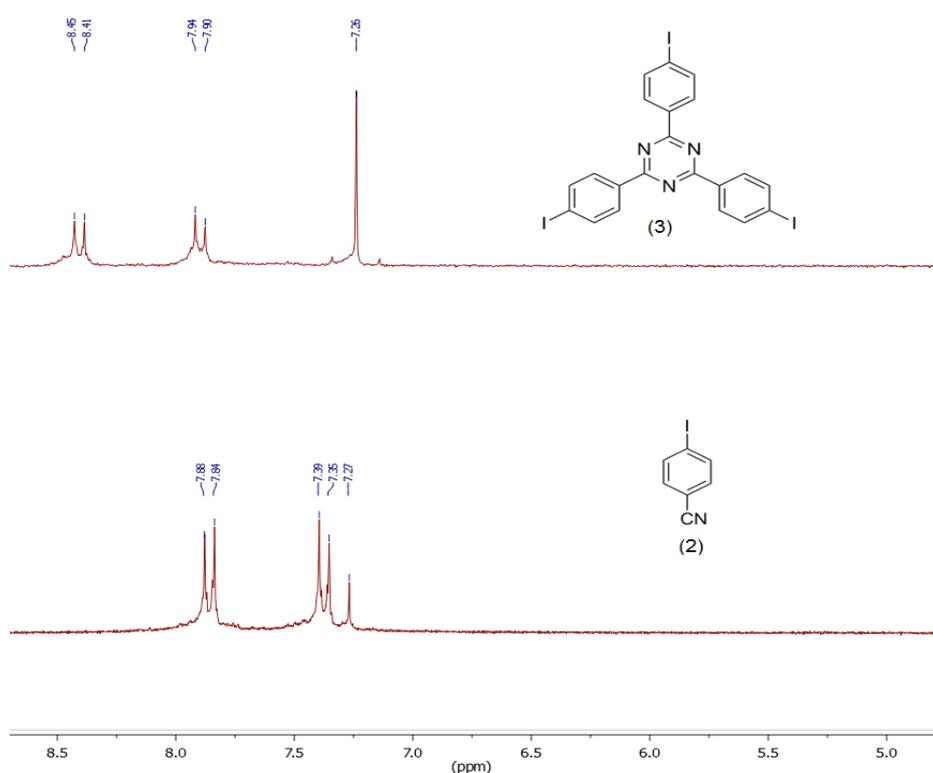


Figura 13: Comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup>H de 200MHz dos compostos **(2)** e **(3)** em CDCl<sub>3</sub>

É possível observar que após a ciclização a intensidade da retirada de elétrons do anel benzênico é aumentada, o que se reflete na desblindagem dos hidrogênios no sistema aromático alterando seu deslocamento para campos mais baixos.

Tendo este intermediário caracterizado foi realizada a próxima etapa, que consiste no acoplamento de Sonogashira entre a unidade central (**3**) e o acetiltrimetilsilano. Este reagente é extremamente interessante para a inserção de uma ligação tripla terminal no centro, já que após o acoplamento uma hidrólise em meio básico já pode realizar a desproteção do grupo trimetilsilano, fornecendo o alcino terminal. Este intermediário também foi caracterizado por RMN sendo seu espectro apresentado abaixo na Figura 14.

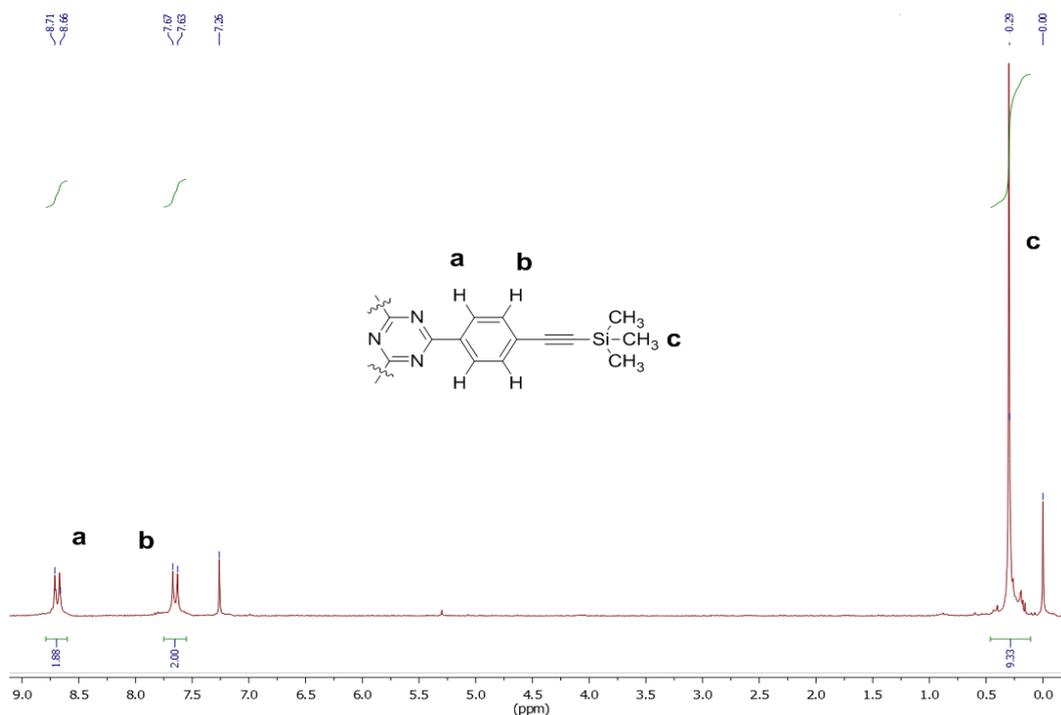


Figura 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 200MHz do composto (**4**) em  $\text{CDCl}_3$

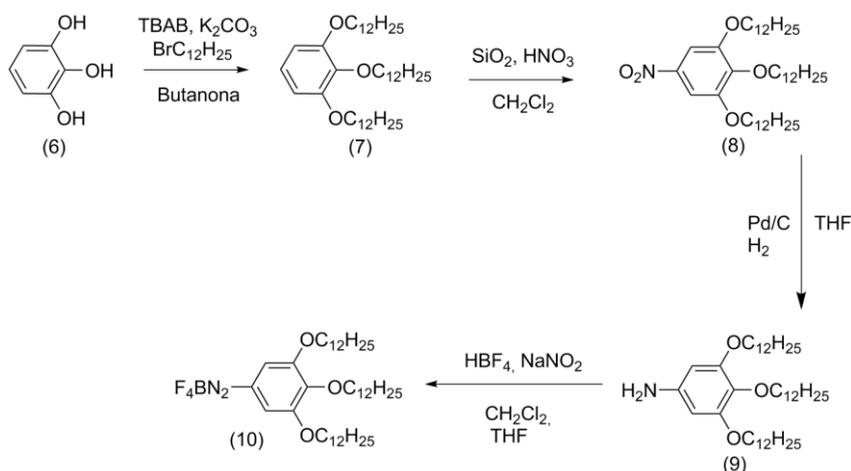
É possível observar, em relação ao RMN do reagente de partida, o aparecimento do singlete em 0,29 ppm (**c**) de integral relativa 9 referente às metilas do grupo trimetilsilano, comprovando que o produto foi obtido.

A partir deste intermediário (**4**), pode-se realizar a clivagem do grupo protetor para fornecer o alcino terminal (**5**) como previamente comentado. Este intermediário era usado logo após isolado para evitar a degradação do material, sendo assim, nenhuma caracterização deste foi feita.

### 5.2.2 Síntese dos grupos periféricos

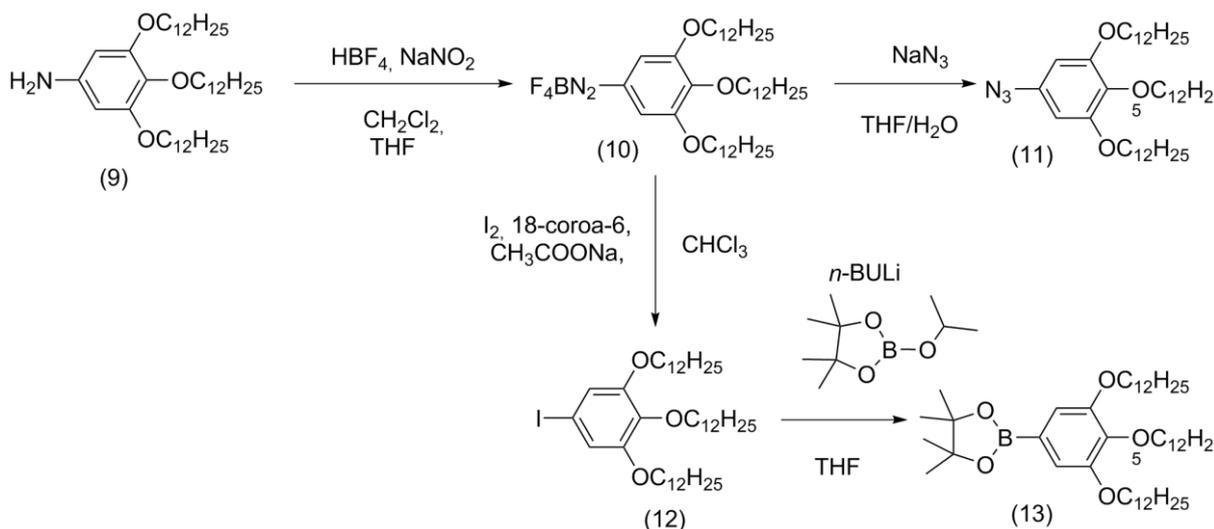
Dos 4 grupos periféricos planejados para este trabalho, três são derivados do pirogalol, sendo 3 funcionalizações diferentes requeridas, um haleto para o acoplamento de Sonogashira, um borano para o acoplamento de Suzuki e uma azida

para a reação de *Click*. Abaixo é apresentado o esquema 3 que mostra a síntese do sal do diazônio (**10**) derivado do pirogalol, que é um intermediário chave para a obtenção dos 3 grupos funcionais requeridos.



Esquema 3: Síntese do intermediário chave (10) derivado do pirogalol

A síntese se inicia pela alquilação do pirogalol com uma cadeia alquílica de doze carbonos incorporada do brometo de dodecanoila. Após alquilado, a molécula (**7**) é nitrada com ácido nítrico e sílica, a função da sílica aqui é de um agente desidratante, onde removendo a água é favorecida a formação do íon nitrosônio. Após formado o grupo nitro é reduzido a amina através de hidrogenação catalítica. Por fim, a amina é convertida no sal do diazônio utilizando nitrito de sódio e  $HBF_4$ , o motivo da utilização deste ácido é que o contra íon tetrafluorborato será incorporado ao sal de diazônio, rendendo um sal mais estável que o mesmo com contra íon cloreto, por exemplo. As sínteses seguintes a partir deste sal são apresentadas no esquema 4 abaixo.

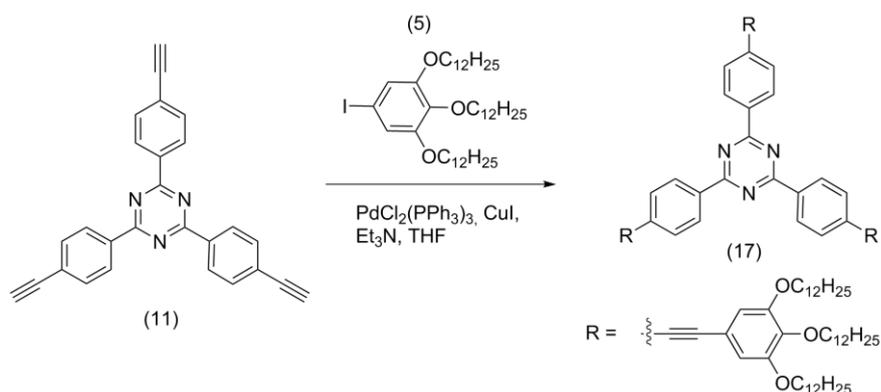


Esquema 4: Síntese dos derivados do sal de diazônio (9)

A partir da reação de Sandmeyer a partir do composto (10) já são formados dois compostos (11 e 12) que serão usados em reações de acoplamento para a obtenção dos produtos finais, um incorporando o haleto iodo e o outro incorporando a azida. A partir do derivado iodado é possível preparar o dioxaborano necessário para o acoplamento de Suzuki, utilizando butil-lítio para a formação de um carbânion e um borano que é incorporado à molécula.

### 5.2.3 Síntese das moléculas finais

A primeira molécula final sintetizada foi a molécula (17), que foi sintetizada a partir de um acoplamento de Sonogashira entre a unidade central (5) e o grupo periférico derivado do pirogalol (11). Esta reação é apresentada abaixo no esquema 5.



Esquema 5: Síntese da molécula final (17)

A reação ocorre através de uma catalise realizada por dois metais, Pd<sup>(0)</sup> e Cu<sup>+</sup>, onde o primeiro é inserido na forma de Pd<sup>2+</sup> e reduzido *in-situ*. Apesar de ser uma reação muito conhecida, ainda não há certeza sobre todas as etapas de seu mecanismo, a figura abaixo apresenta um mecanismo proposto<sup>23</sup> para esta reação.

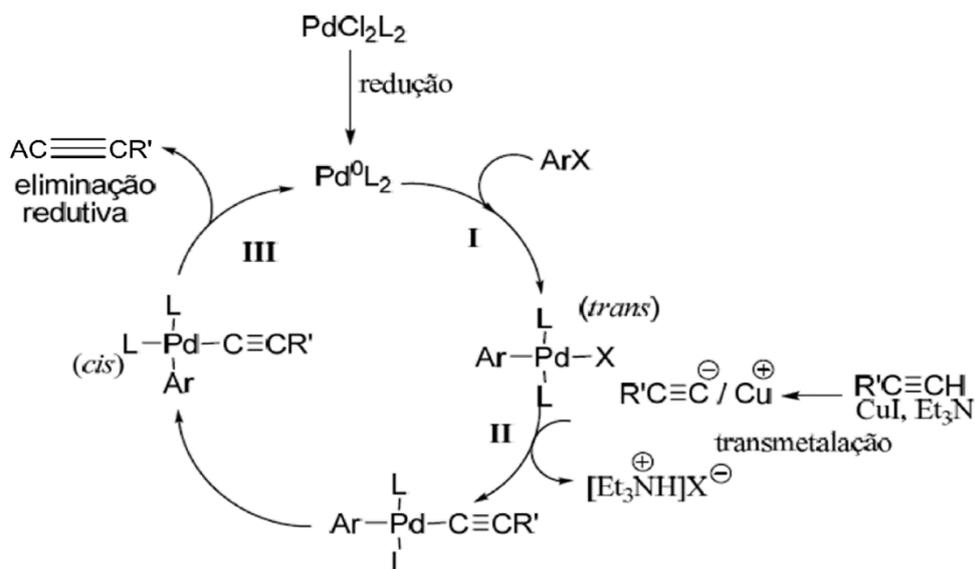


Figura 15: Ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira

De início o cobre é complexado ao alcino terminal, enquanto isso, ocorre a adição oxidativa ao Pd<sup>0</sup> adicionando o haleto de arila ao centro metálico. Em seguida ocorre o processo de transmetalacão que altera o ligando do Pd de um haleto para o alcino terminal. Assim, as duas espécies que serão acopladas já se encontram coordenadas ao paládio, sendo apenas necessário a eliminação reductiva do produto acoplado regenerando o catalisador. Obteve-se um rendimento de 60% nesta reação e após isolado o produto foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e espectroscopia de massas de alta resolução. Os espectros são apresentados abaixo nas figuras 16, 17 e 18 respectivamente.

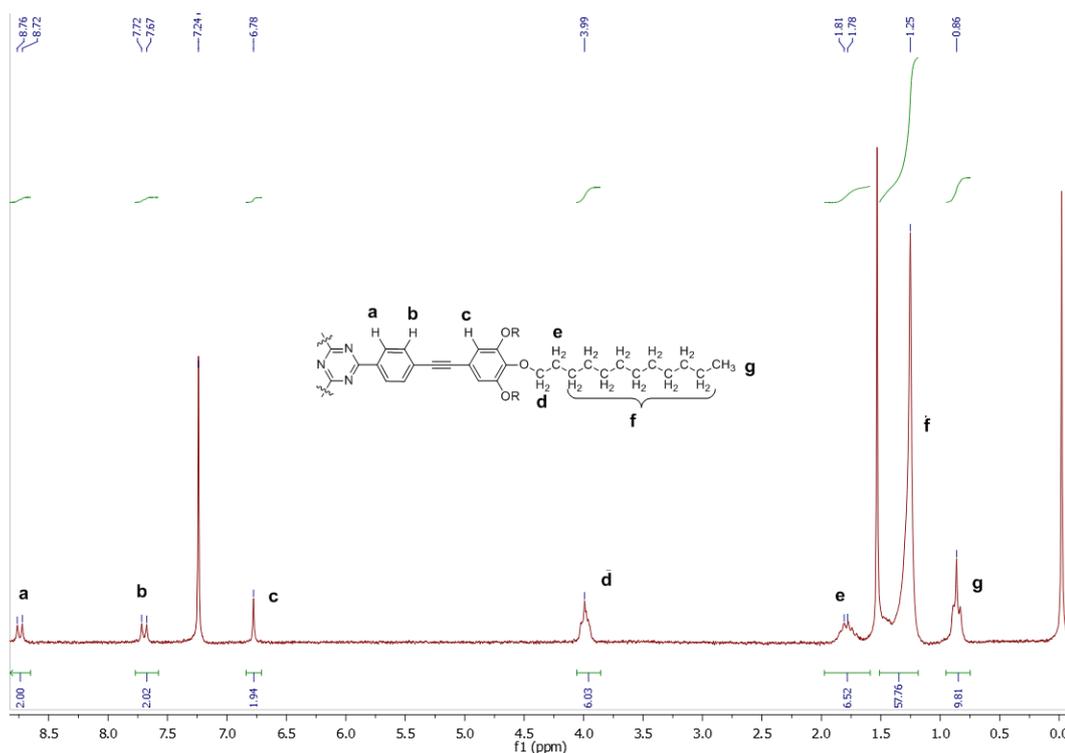


Figura 16: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 200MHz do composto (17) em  $\text{CDCl}_3$

No espectro de  $^1\text{H}$ , pode-se observar em campos mais baixos os dois dubletos referentes ao sistema aromático conectado a triazina (**a e b**) e o singlete referente ao anel aromático conectado as cadeias alcóxidas (**c**), partindo para campos mais altos os hidrogênios das cadeias alcóxidas começam a aparecer, iniciando pelo tripleto referente ao  $\text{CH}_2$  conectado ao oxigênio (**d**), seguido por seu vizinho (**e**) que aparece como um quadrupeto, e por fim pelos restantes  $\text{CH}_2$  (**f**) e pela metila terminal (**g**), que gera um tripleto.

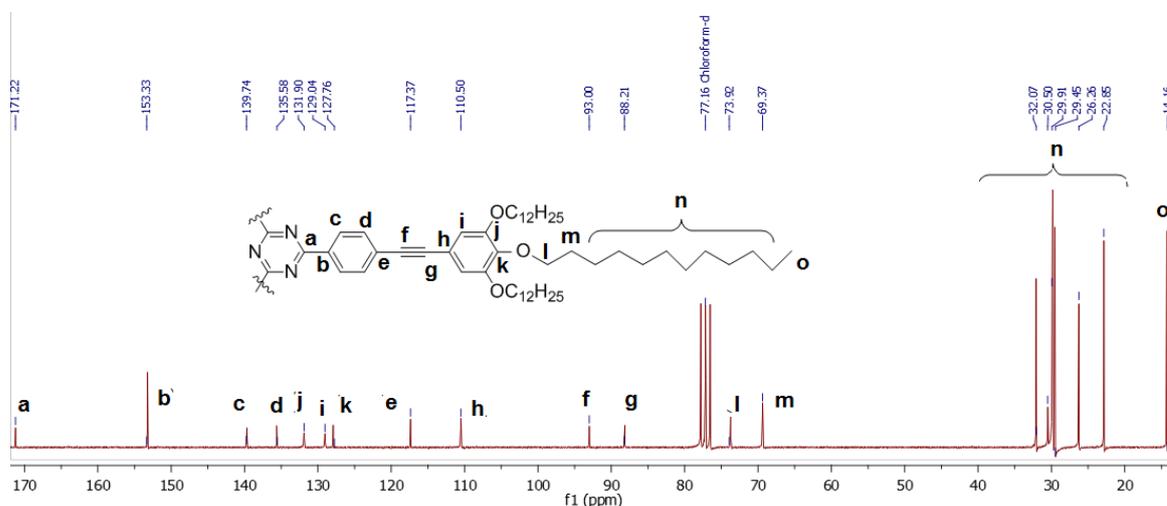


Figura 17: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  200MHz do composto (17) em  $\text{CDCl}_3$

Na região de 80 a 170 ppm aparecem os sinais referentes aos carbonos da parte aromática e conjugada da molécula, como mostra a Figura. 11 sinais aparecem, batendo com os onze carbonos aromáticos da molécula. A região alifática é de mais difícil identificação, sendo notados principalmente os carbonos vizinhos aos oxigênios das cadeias alcóxicas, e a metila terminal da cadeia linear como o sinal mais blindado.

Abaixo na figura 18 é apresentado o espectro de massas de alta resolução do composto (17).

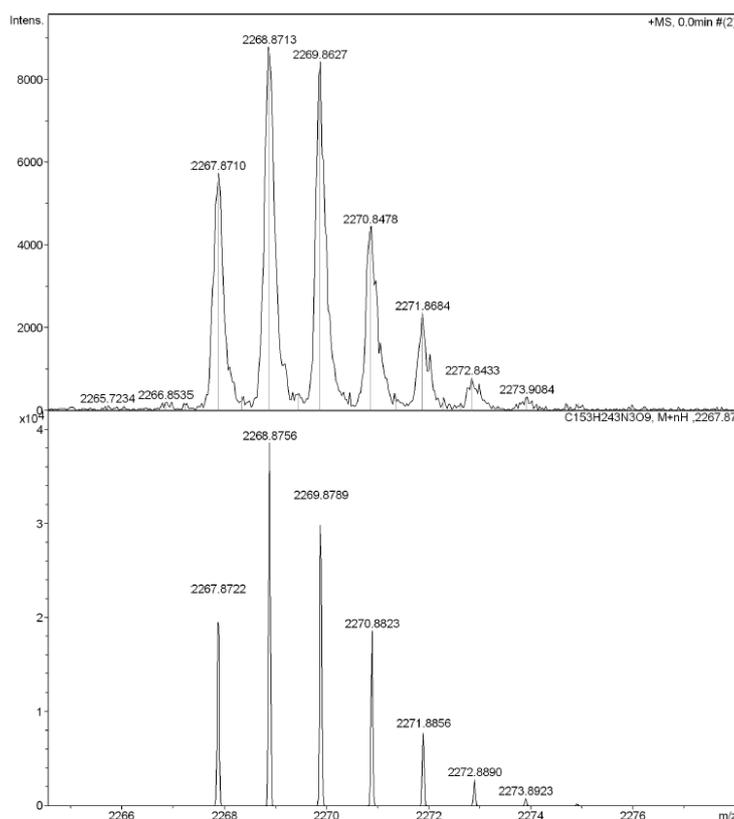
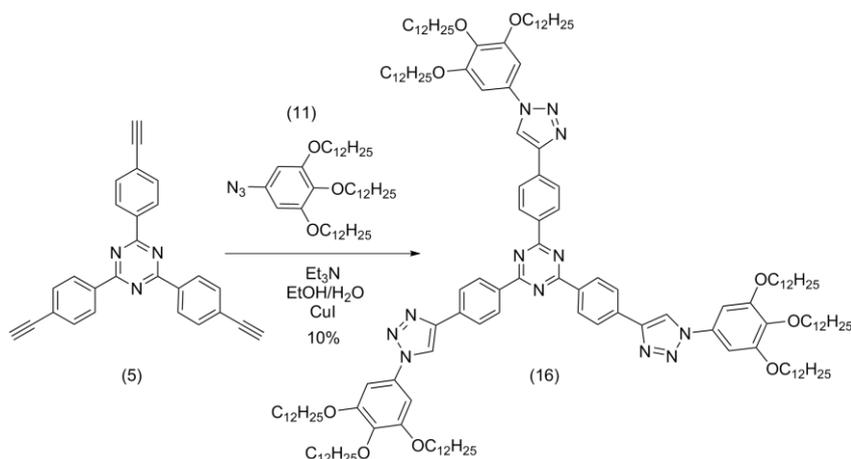


Figura 18: Espectro de massas de alta resolução do composto (17)

Por fim, este espectro confirma a obtenção do produto final, com a massa do íon molecular  $M^+$  de 2268.8731 coincidindo com o espectro previsto.

O segundo produto final sintetizado foi a molécula (**16**), que foi sintetizado através de uma reação de Click, como mostra o esquema 6 abaixo.



Esquema 6: Síntese da molécula final (16)

Esta reação ocorre através de uma cicloadição 1,3-dipolar, um mecanismo<sup>22</sup> para esta reação, que foi proposto por Sharpless e colaboradores, é apresentado na figura 19.

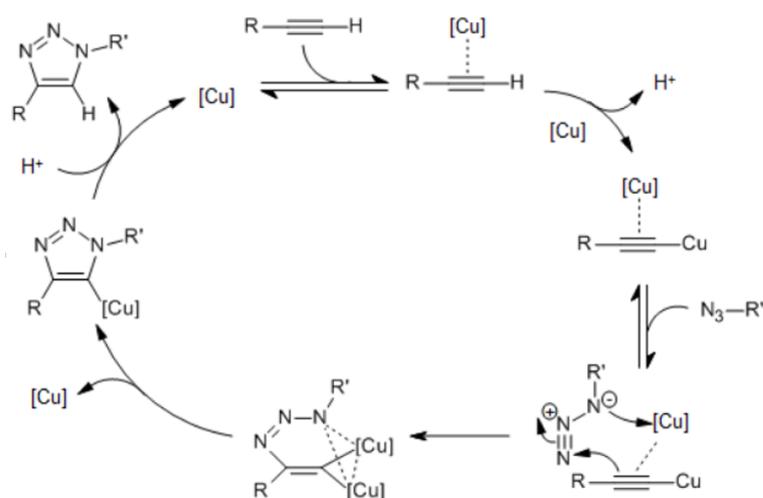


Figura 19: Mecanismo proposto para a reação

Da imagem, podemos observar que primeiramente o alcino é coordenado a dois átomos de cobre, um primeiro como um doador  $\sigma$  e um segundo coordenado ao sistema  $\pi$  do alcino. Em seguida ocorre a cicloadição da azida ao sistema, formando um metalociclo, que colapsa para um derivado do triazol coordenado à um átomo de cobre. Este sistema sofre protólise, regenerando o catalisador e fornecendo o produto.

Este produto obteve um baixo rendimento, de apenas 10% e também foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, sendo estes espectros apresentados abaixo nas figuras 20 e 21 respectivamente.

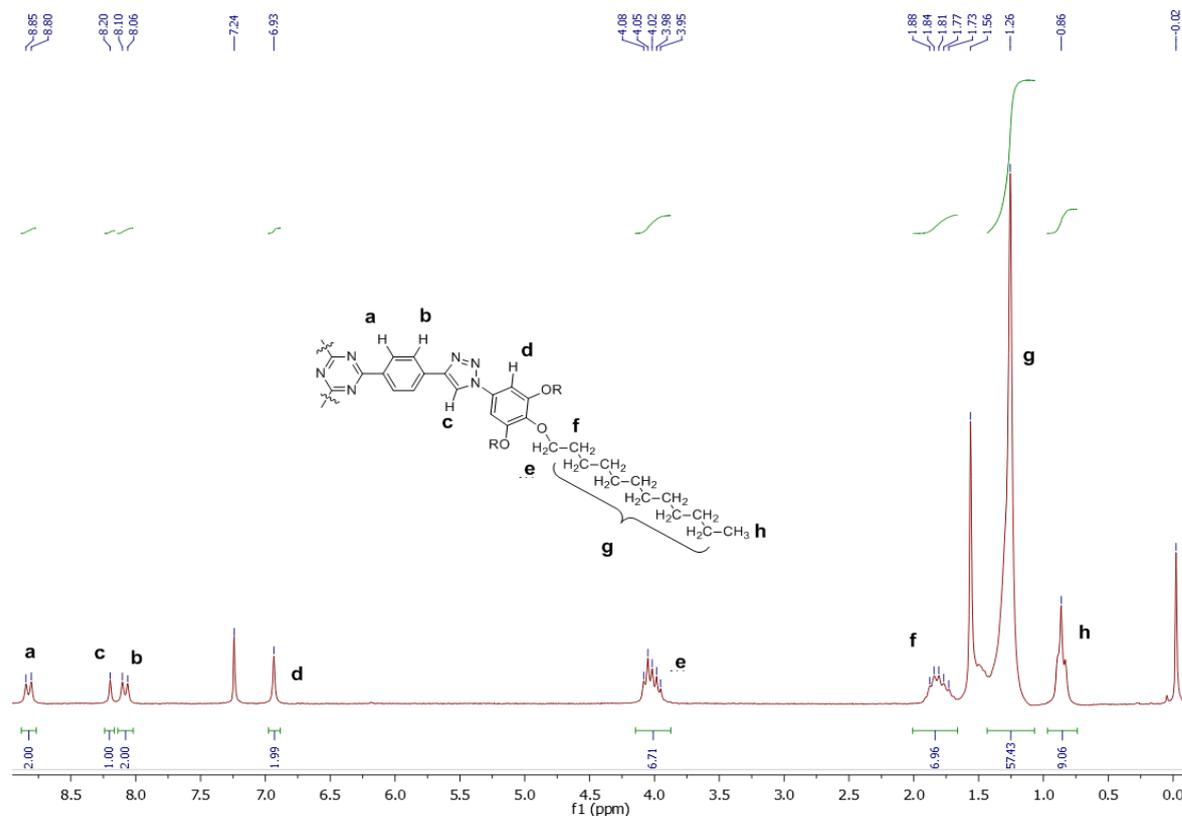


Figura 20: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de 200MHz para o composto (16) em  $\text{CDCl}_3$

Pode-se observar no espectro que em campo baixo aparece o singlete do anel triazólico (**c**), em meio aos dois dubletos (**a e b**) do sistema aromático conectado a triazina. Também é possível observar um sinal em 6,93 ppm referente ao singlete do anel aromático conectado as cadeias alcóxicas (**d**). Em 4,00 ppm é possível observar um sinal referente aos hidrogênios do  $\text{CH}_2$  ligado ao oxigênio (**e**), seguido de seu vizinho (**f**) e os demais  $\text{CH}_2$  (**g**). Por fim, observa-se o tripleto referente a metila terminal das cadeias alcóxicas (**h**). Abaixo, na figura 21, é apresentado o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  desta molécula.

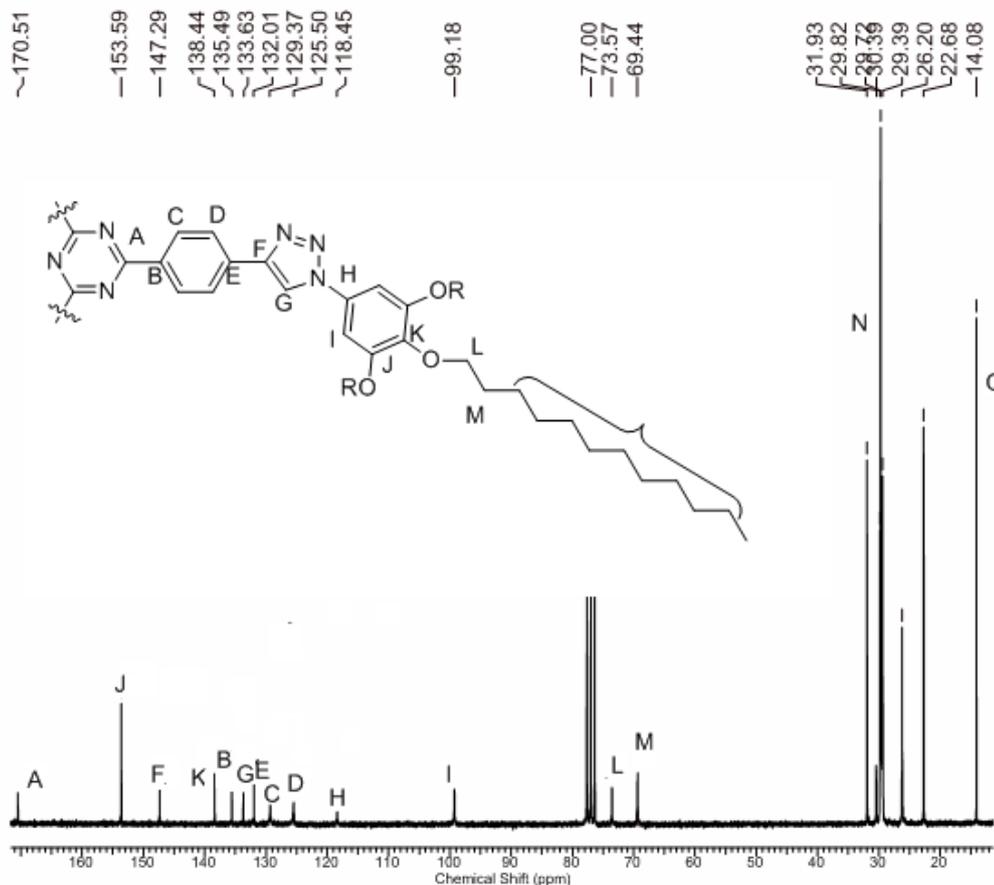
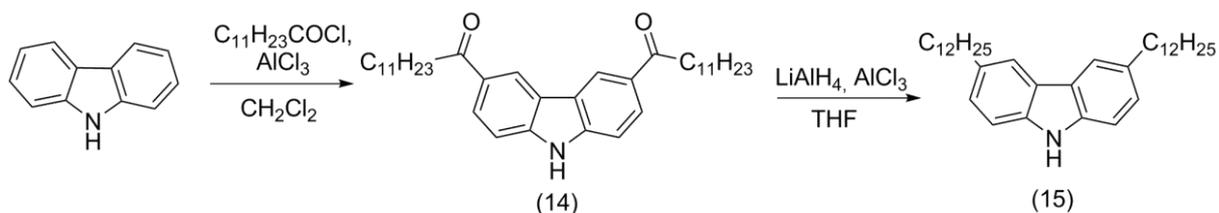


Figura 21: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 200MHz do composto (16) em  $\text{CDCl}_3$

As outras duas moléculas finais, **(15)** e **(18)** estão ainda em processo de síntese, sendo que para a molécula **(18)** é necessário converter o haleto presente no 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno em um borano, como mostra o esquema 7, que é um reagente do acoplamento de Suzuki. Para a molécula **(15)** é necessário realizar a alquilação do carbazol, que é feita segundo o esquema 7 apresentado abaixo.



Esquema 7: Esquema sintético para a dialquilação do carbazol

A acilação já foi feita, e a molécula (14) já foi obtida sendo seu RMN apresentado abaixo na Figura 22.

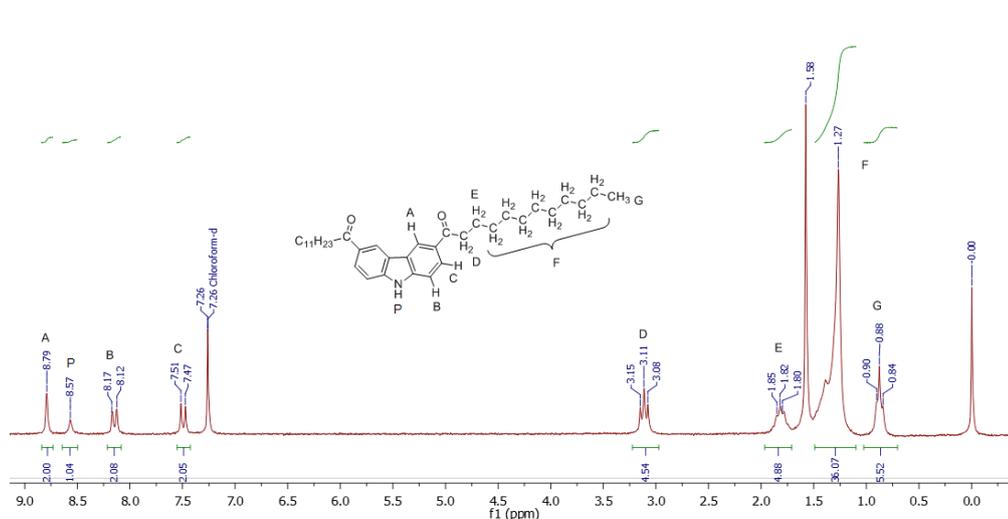


Figura 22: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da molécula (14)

Para prosseguir, é necessário realizar a redução do grupo carbonílico para obter o sistema alquilado. O intermediário (**14'**) pode ser utilizado no acoplamento de Butchwald-Hartwig, que forma ligações C<sub>(aril)</sub>-N<sub>(aril)</sub>.

### 5.3 Estudo mesomórfico das moléculas finais

A primeira molécula obtida foi a molécula final (**17**), que contém uma tripla como grupo espaçador entre o fenil ligado ao centro triazina e o pirogalol. Ao ter a molécula caracterizada por RMN de <sup>1</sup>H, foi levada uma amostra ao MOLP, onde foi observado que a amostra fundia em 151 °C e não apresentava birrefringência abaixo desta temperatura mesmo não estando no estado líquido, ou seja, não se trata de uma fase cristalina. A fim de investigar mais este comportamento foi necessária a realização de um difratograma de raios x. Nesta técnica, pode-se utilizar um feixe de luz de raios x para se obter informações acerca dos planos atômicas na estrutura da mesofase. Esta ordem torna possível a aplicação da lei de Bragg, que é apresentada abaixo na equação 1.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $n$  é número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de luz utilizado,  $d$  é a distancia do plano interatômico e  $\theta$  o ângulo entre o feixe incidente e o plano de espalhamento. Ao aplicar esta equação a um raio incidente que cobre uma variedade

de ângulos, se obtêm um difratograma. Neste, as posições dos picos de difração fornecem informações sobre o tipo de ordem existente na molécula sendo que o difratograma para CL's pode ser essencialmente dividido em duas regiões, reflexões na região de baixo ângulo ( $2\theta \sim 4^\circ$ ) e reflexões na região de alto ângulo ( $2\theta \sim 20^\circ - 25^\circ$ ), sendo que as de baixo ângulo estão relacionadas com as distâncias dos planos moleculares existentes na amostra, como por exemplo a distância intercolunar em mesofases colunares<sup>17</sup>. Dado isso, foi obtido o difratograma da amostra, que é apresentado abaixo na Figura 23.

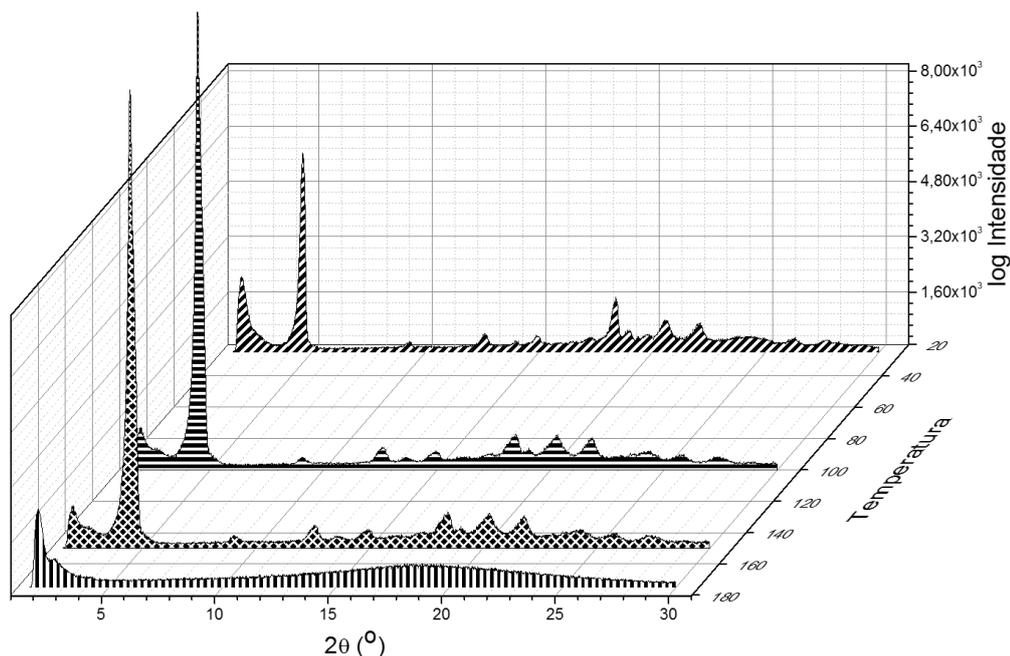


Figura 23: Difratogramas do composto (17) em quatro temperaturas

É possível observar que mesmo não apresentando birrefringência, o que foi indicado pelo MOLP, existe ordem na estrutura do composto a temperatura ambiente, o que é perdido ao sofrer a fusão em  $151^\circ\text{C}$ , como mostra o difratograma em  $175^\circ\text{C}$ . Isto sugere que exista uma mesofase a temperatura ambiente e que se trata de uma mesofase cúbica, pois esta é a única classe de mesofases que não apresenta birrefringência. Porém, não foi possível a indexação dos picos do difratograma, não sendo possível concluir de que tipo de mesofase cúbica se trata. Para corroborar com a afirmação que se trata de uma mesofase organizada foi realizado o DSC, que é apresentado abaixo na figura 24.

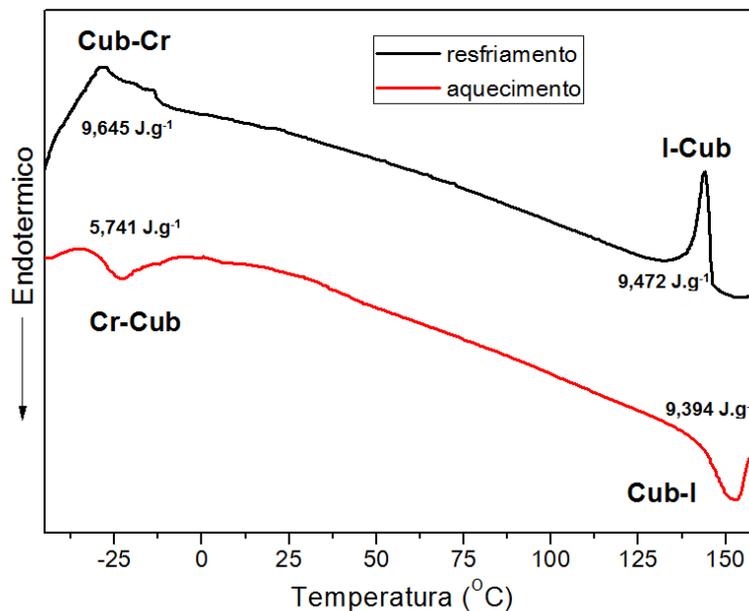


Figura 24: DSC do composto (17)

Na figura é possível observar que existem duas transições de fase, sendo uma em  $-28^{\circ}\text{C}$  atribuída a uma transição cristal-mesofase, devido a energia da transição, e uma transição em  $151^{\circ}\text{C}$  que é uma transição mesofase-líquido isotrópico, como comprova o difratograma e as observações no MOLP.

Já a molécula final **(16)** apresentou comportamento líquido cristalino identificado pelo MOLP, onde foi observada apenas a fusão do material para o líquido isotrópico em  $180^{\circ}\text{C}$ . As fotografias obtidas da transição líquido isotrópico - mesofase são apresentadas abaixo na Figura 25.

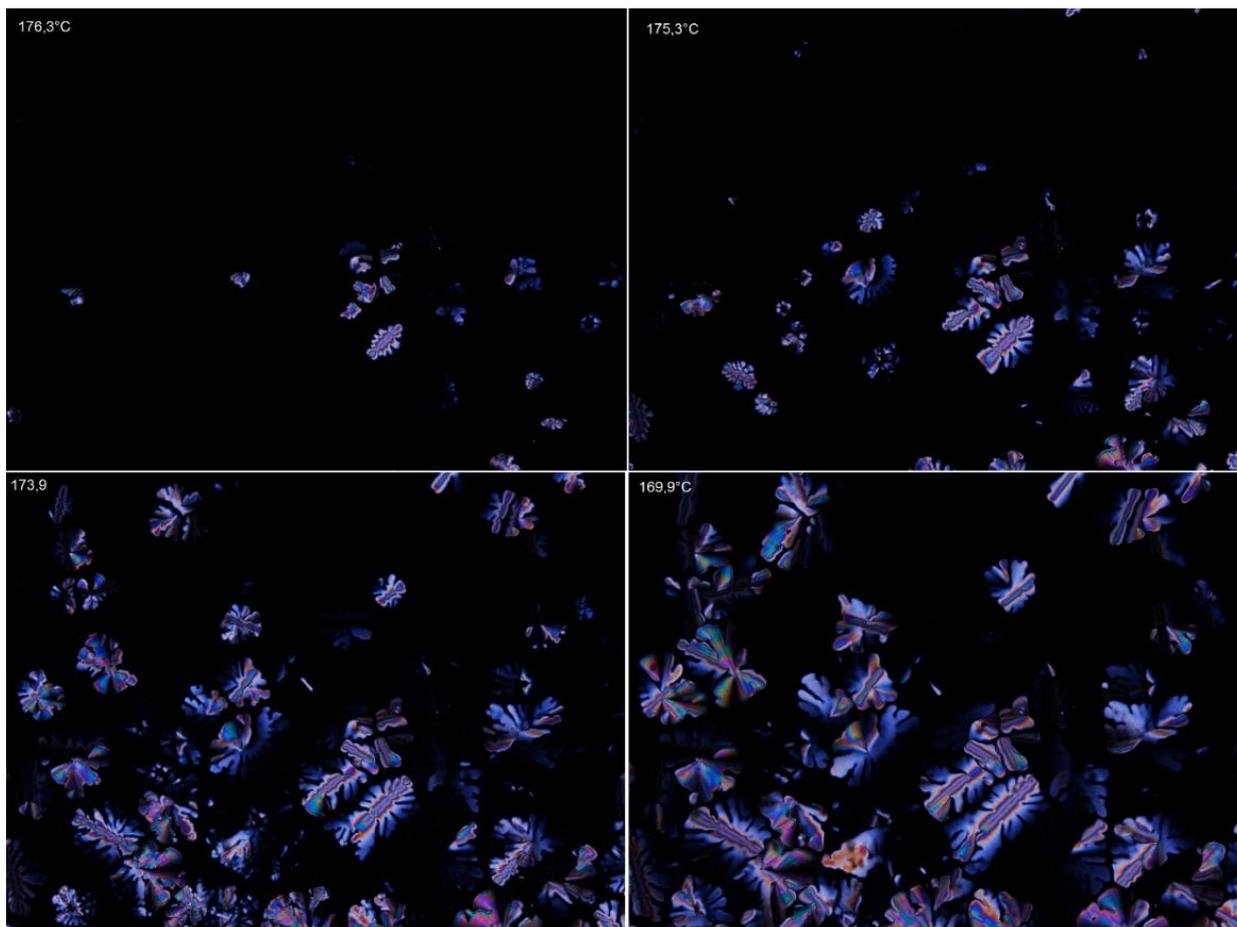


Figura 25: Micrografias do segundo produto final obtidas pelo resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópica.

É possível perceber que conforme a temperatura diminui começam a crescer domínios líquido-cristalinos, sendo observado o crescimento dendritico ao longo da transição de fase do composto. Este crescimento é característico de mesofases colunares. Além disso, toda a região preta nas fotografias não está sem amostra, ela contém amostra que cresce com domínios homeotrópicos, ou seja, domínios alinhados com os polarizadores, o que a faz parecer isotrópica para a luz polarizada. Isso pode ser observado na Figura 26 abaixo.

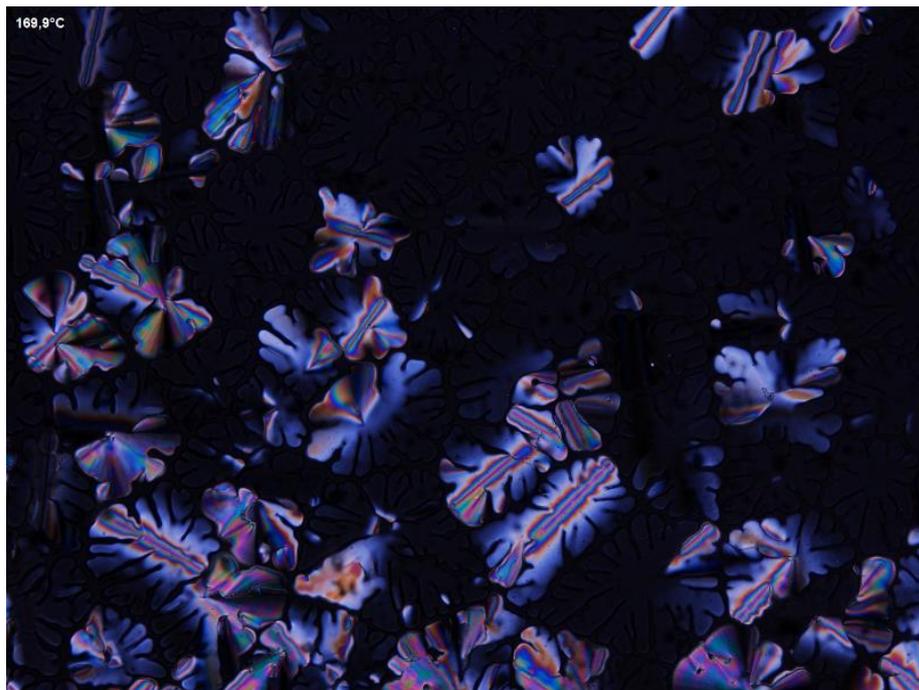


Figura 26: Micrografia do composto (16) com os polarizadores levemente descruzados

Dado que o MOLP é uma observação qualitativa acerca das texturas formadas, é necessário outra técnica de caracterização para confirmar a mesofase. Assim, foi realizado a DRX. Ao se aplicar esta técnica para mesofases colunares, para a mesofases  $Col_h$  por exemplo, as reflexões em baixo ângulo ( $10, 11, 20\dots$ ) e suas distâncias obtidas a partir da lei de Bragg estão relacionadas com a periodicidade dentro da estrutura hexagonal, como mostra a Figura 27.

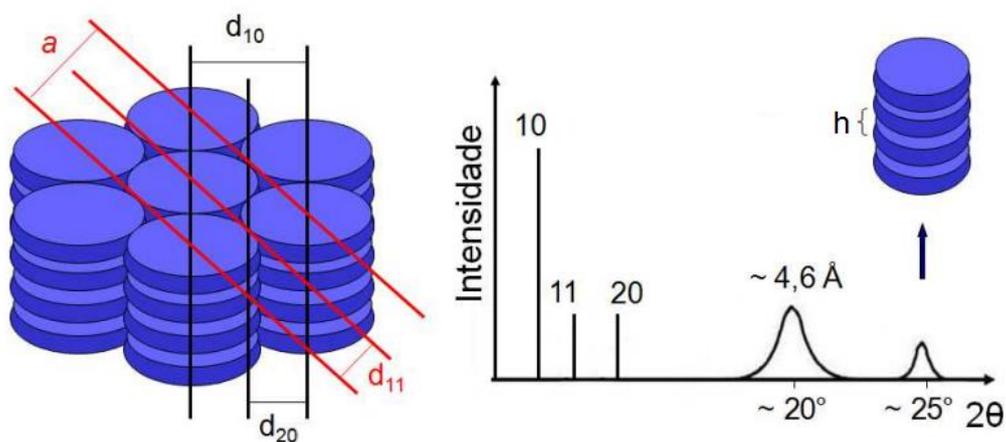


Figura 27: Representação dos planos de reflexão de uma mesofase colunar hexagonal com seus respectivos índices de Miller e representação dos picos desta mesofase no difratograma.

Para estas mesofases hexagonais, o plano 10 está relacionado com o diâmetro molecular, sendo que a razão entre este pico de difração com os outros revela a organização desta mesofase ao longo alcance. Razões de 1,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{7}$ ,  $\sqrt{9}$ , etc. aparecem quando os materiais apresentam organizações hexagonais. Já os dois picos na região de alto ângulo se relacionam com a distância entre os discos, sendo o pico mais alargado em  $20^\circ$  referente ao espaçamento periódico entre as cadeias alquílicas laterais e o pico em  $25^\circ$  referente a ordem de longo alcance presente nas colunas, ou seja, este pico apenas estará presente caso haja um espaçamento periódico entre os discos<sup>17</sup>. A partir dos valores dos picos de baixo ângulo, também é possível calcular o parâmetro de cela (a), que corresponde a distância entre o centro de duas colunas. Este parâmetro pode ser calculado a partir da equação 2 apresentada abaixo.

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{10} + 3d_{11} + 2d_{20}) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde n é o número de picos de bragg utilizados, pois alguns picos podem não aparecer no difratograma, como inclusive foi o caso do composto 16, cujo difratograma é apresentado na Figura 28.

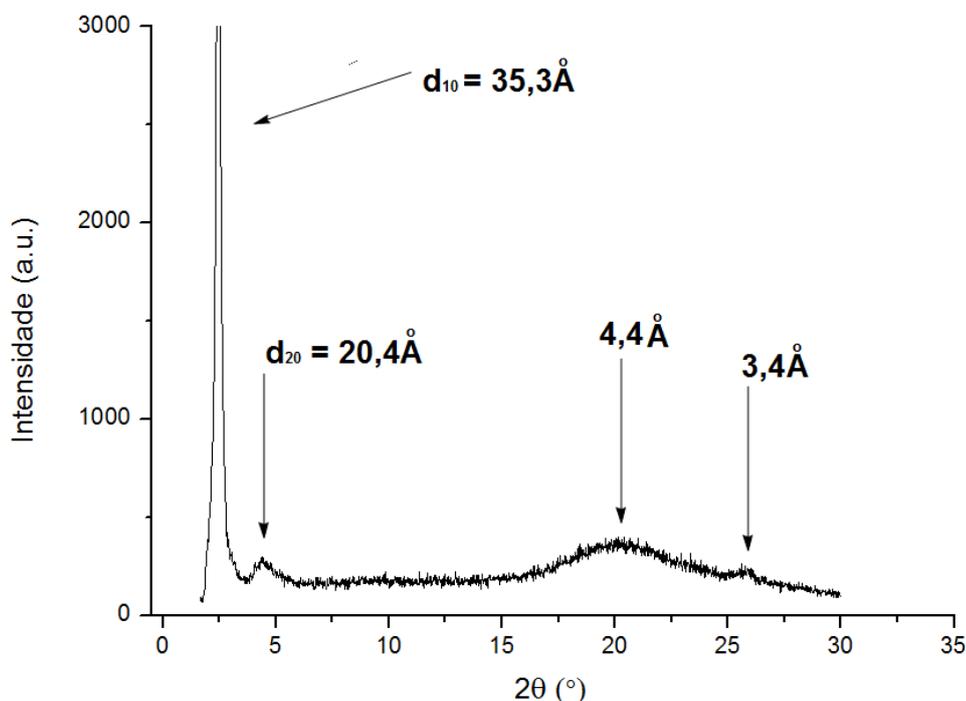


Figura 28: Difratograma do composto (16) à  $80^\circ\text{C}$

No difratograma podemos observar um padrão típico de uma mesofase hexagonal, tendo os dois primeiros picos ( $d_{10}$  e  $d_{11}$ ) uma razão muito próxima à  $\sqrt{3}$ , o que é característico deste tipo de mesofase como já comentado. Além disso, observa-se a reflexão característica dos cristais líquidos referente ao espaçamento das cadeias alcóxicas em 4,4 Å e um pico em aprox. 25° que indica que as colunas apresentam periodicidade e que a distância entre os discos é de 3,4 Å. A tabela abaixo resume todos estes dados e ainda apresenta outros parâmetros.

Composto	Mesofase (Col <sub>hex</sub> )	Índices de Miller	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$L_{\text{calc}}$ (Å)	Parâmetros (Å)
16	80°C	10	35,3	35,3	52,8	<b>a</b> = 40,8
		11	20,2	20,4		<b>h</b> = 3,4

Da tabela, pode-se perceber que o tamanho calculado para a molécula foi de 52,8 Å, sendo que o tamanho obtido do primeiro pico do difratograma indica que a molécula apresenta um diâmetro de 35,3 Å. Este resultado sugere que as cadeias alcóxicas estejam não somente preenchendo o espaço vazio da molécula, como muito possivelmente elas estejam interdigitadas com as cadeias alcóxicas das colunas vizinhas.

Para confirmar o intervalo de estabilidade da mesofase foi realizado a calorimetria diferencial de varredura, já que a cristalização não foi observada no MOLP. O termograma desta amostra é apresentado abaixo na Figura 29.

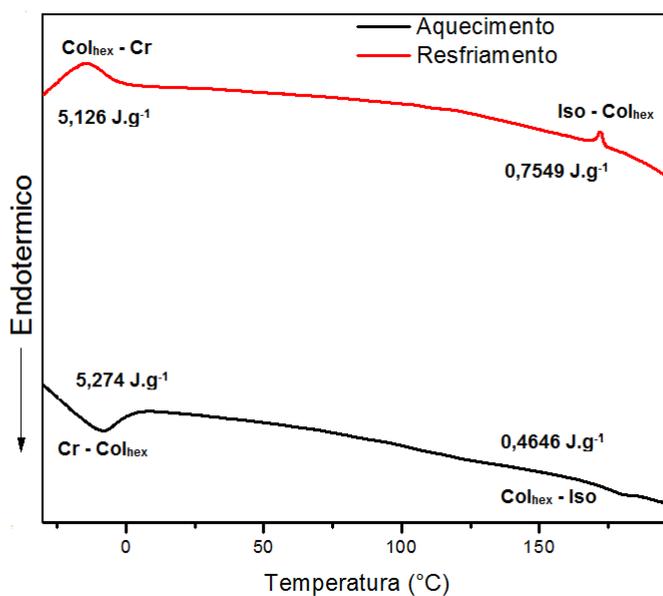


Figura 29: DSC do composto (16)

É possível observar pelo termograma, assim como no anterior, que o material apresenta comportamento líquido cristalino a temperatura ambiente, mantendo esta característica até temperaturas negativas. Esta faixa de temperatura é um dado muito promissor para a aplicação destas moléculas em dispositivos, já que mantem esta propriedade até temperaturas bem altas, superiores as de o funcionamento das aplicações mais comuns.

## 6 Conclusões

Neste trabalho, dois novos cristais líquidos derivados do centro 1,3,5-triazina foram sintetizados e caracterizados, sendo que todos os compostos intermediários e finais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de IV e RMN de  $^1\text{H}$ , sendo os compostos finais também caracterizados por massas de alta resolução e RMN de  $^{13}\text{C}$ . As propriedades térmicas e líquido cristalinas dos compostos foram investigadas através de técnicas de MOLP e DRX, sendo que o composto contendo a tripla como grupo espaçador (**17**) apresentou uma mesofase cúbica, não sendo elucidado qual o tipo de mesofase cúbica da amostra. A molécula que continha um heterociclo triazol (**16**) como grupo espaçador teve sua mesofase caracterizada como uma mesofase colunar hexagonal.

Ambas as moléculas apresentaram comportamento líquido-cristalino em uma ampla faixa de temperatura, sendo a mesofase estável até temperaturas negativas em ambos os casos. Esses resultados são promissores para a aplicação destas moléculas em dispositivos eletrônicos.

Para que o trabalho seja dado como concluído, ainda restam as sínteses de duas moléculas finais para que possa ser realizado um estudo mais profundo no que se refere à influência do tamanho da molécula e a presença de um grupo espaçador nas propriedades mesomórficas destes derivados do centro 1,3,5-triazina. Além disso, tem-se como perspectiva a elucidação do tipo de mesofase cúbica que a molécula (**17**) apresenta.

## 7 REFERÊNCIAS

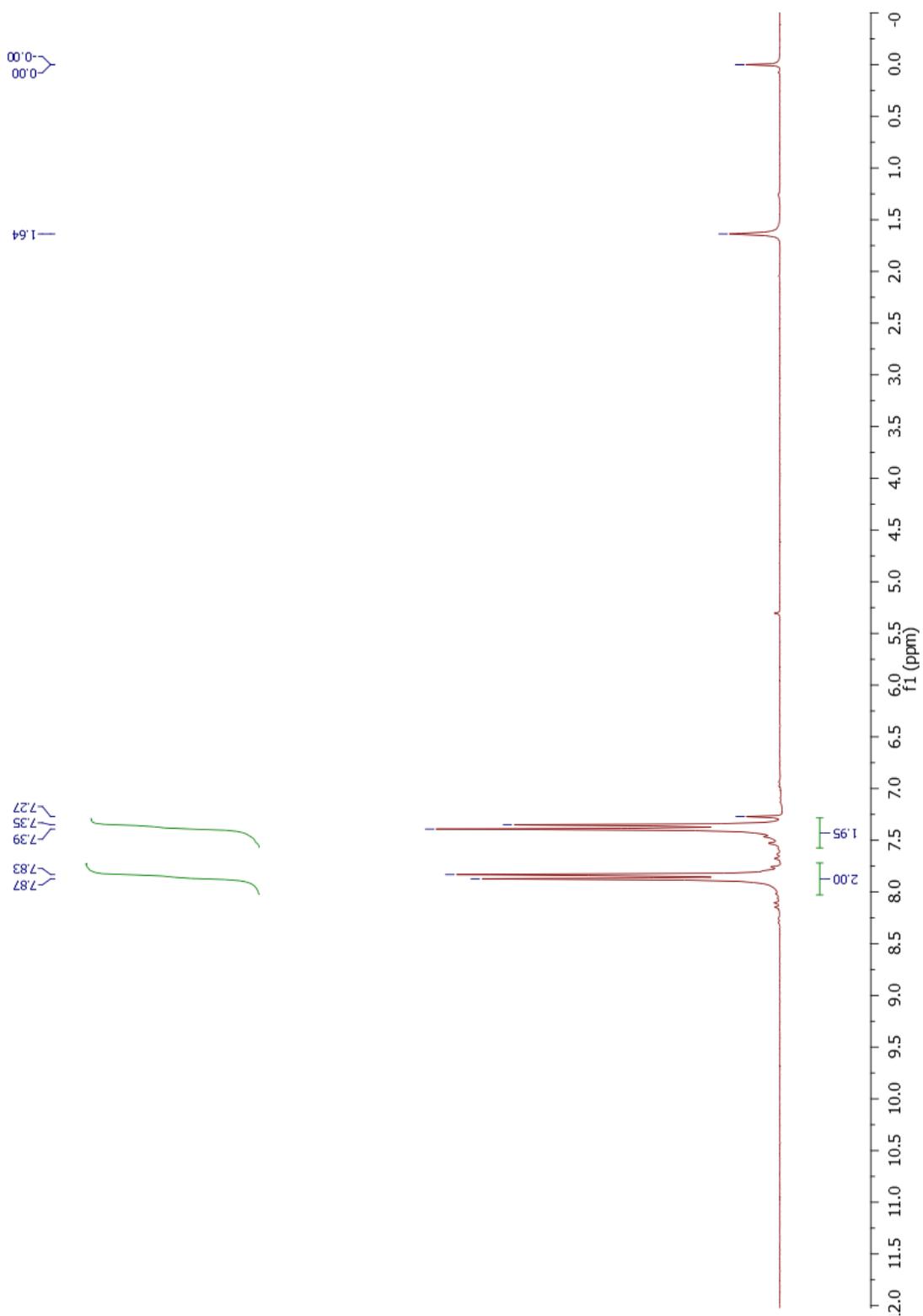
1. J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson. P. Raynes. Handbook of liquid crystals. **3**, 1–16 (2015).
2. Bisoyi, H. K. & Kumar, S. Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chem.Soc.Rev.* **39**, 264–285 (2010).
3. Chandrasekhar, S. Liquid crystals. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **10**, 133–155 (1980).
4. Taylor, P. & Reinitzer, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liq. Cryst.* **5**, 7–18 (1989).
5. Krowczynski, A., Trzcinska, K., Gorecka, E. & Pocięcha, D. How simple can a thermotropic mesogenic molecule be? Supramolecular layers through a network of hydrogen bonds. *Liq. Cryst.* **35**, 143–147 (2008).
6. HUDSON, S.A. MAITLIS, P. M. Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes. *Chem. Rev.* **93**, 861–885 (1993).
7. Goodby, J. W. & Gray, G. W. Guide to the Nomenclature and Classification of Liquid Crystals. (1998).
8. Collings, P. J., Hird, M. & Huang, C. C. Introduction to Liquid Crystals : Chemistry and Physics. (1998). doi:10.1119/1.18901
9. MEGERUM, J.D. MILLER, L. J. Electro-Optical Applications of Liquid Crystals. *J. Colloid Interface Sci.* **58**, (1977).
10. Gray, G. W. Goodby, J. W. G. Smectic liquid crystals: textures and structures. (1984).
11. Sergeyev, S., Henri, Y., Mu, K. & Mu, K. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902–1929 (2007).
12. Schmidt-mende, L. & Fechtenko, A. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science.* **293**, 1119–1122 (2001).
13. Murthy, N. S., Dantas, S. O., Iqbal, Z. & Baughman, R. H. X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. *Carbon N.* **39**, 809–813 (2001).
14. Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 83–109 (2005).
15. ADAM, D.; SCHUHMACHER, P; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. F.

- Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature* **371**, 141–143 (1994).
16. Bechtold, I. H. Cristais líquidos : Um sistema complexo de simples aplicação. *Rev. Bras. Ensino Física* **27**, 333–342 (2005).
  17. Laschat, S. *et al.* Discotic Liquid Crystals : From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics Angewandte. *Angew. Chem. Int.* **46**, 4832–4887 (2007).
  18. Glang, S. *et al.* Arylethynyl-Substituted Tristriazolotriazines : Synthesis , Optical Properties , and Thermotropic Behavior. *Eur. J. Org. Chem.* **15**, 3116–3126 (2014).
  19. Gallardo, H. *et al.* Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine. *Langmuir* 1–31 (2012). doi:10.1021/la3020139
  20. Yasuda, T., Shimizu, T., Liu, F., Ungar, G. & Kato, T. Electro-Functional Octupolar  $\pi$  -Conjugated Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13437–13444 (2011).
  21. Taing, H., Rothera, J. G., Binder, J. F. & Macdonald, C. L. B. 1,3,5-Triazine(trithiophenylcarboxylate) esters form metastable monotropic nematic discotic liquid crystal phases. *Liq. Cryst.* 1–8 (2017).
  22. HIMO, F., LOVELL, T., HILGRAF, R., ROSTOVTSEV, V. V., NOODLEMAN, L., SHARPLESS, K. B. and FOKIN, V. V., Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 210-216.
  23. CONTE, G. Síntese e Caracterização de Materiais Funcionais Contendo Tiadiazol: Materiais Mesomórficos e Complexos de Lantanídeos. Tese de Doutorado. Florianópolis : UFSC, 2009.

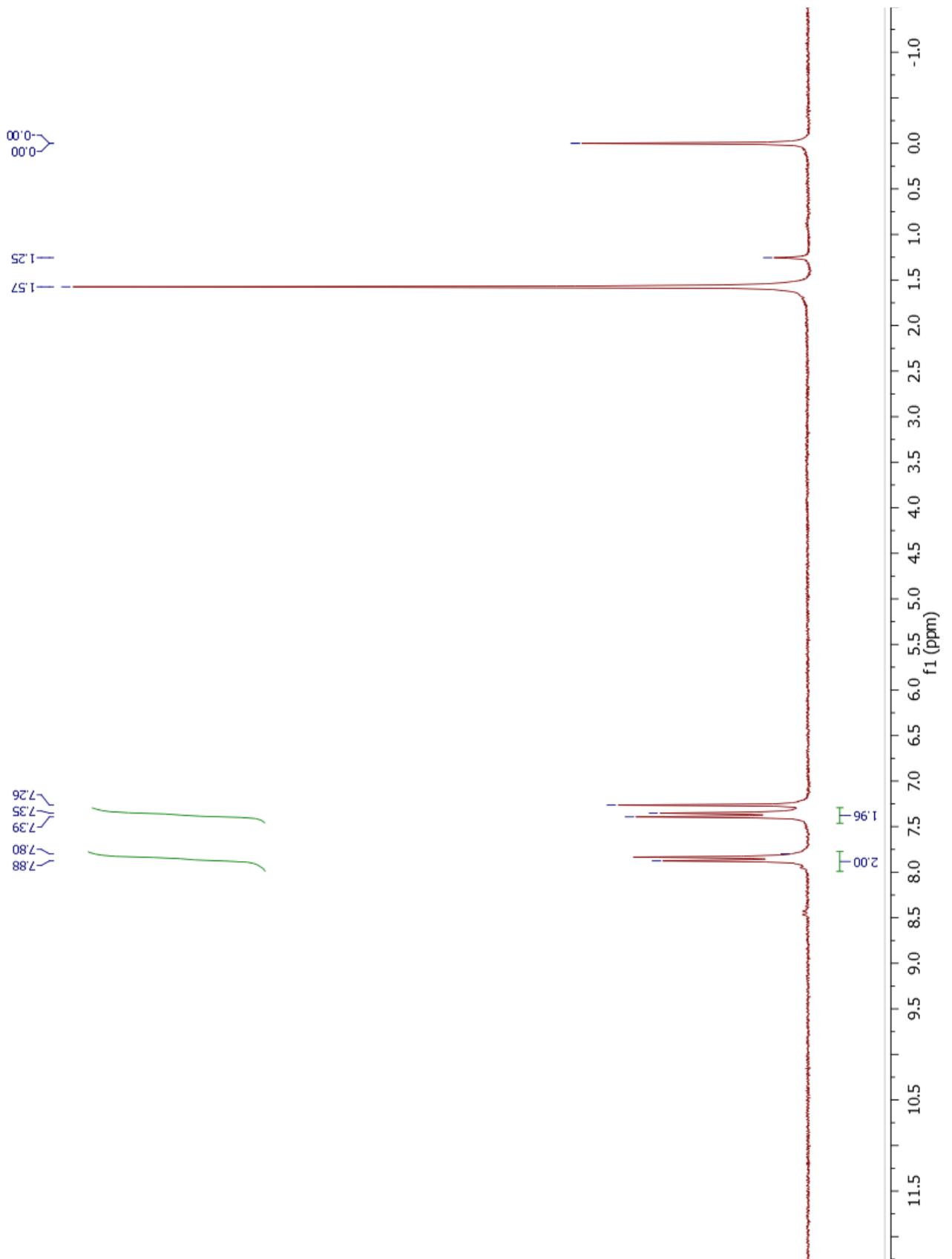
## 8. Anexo

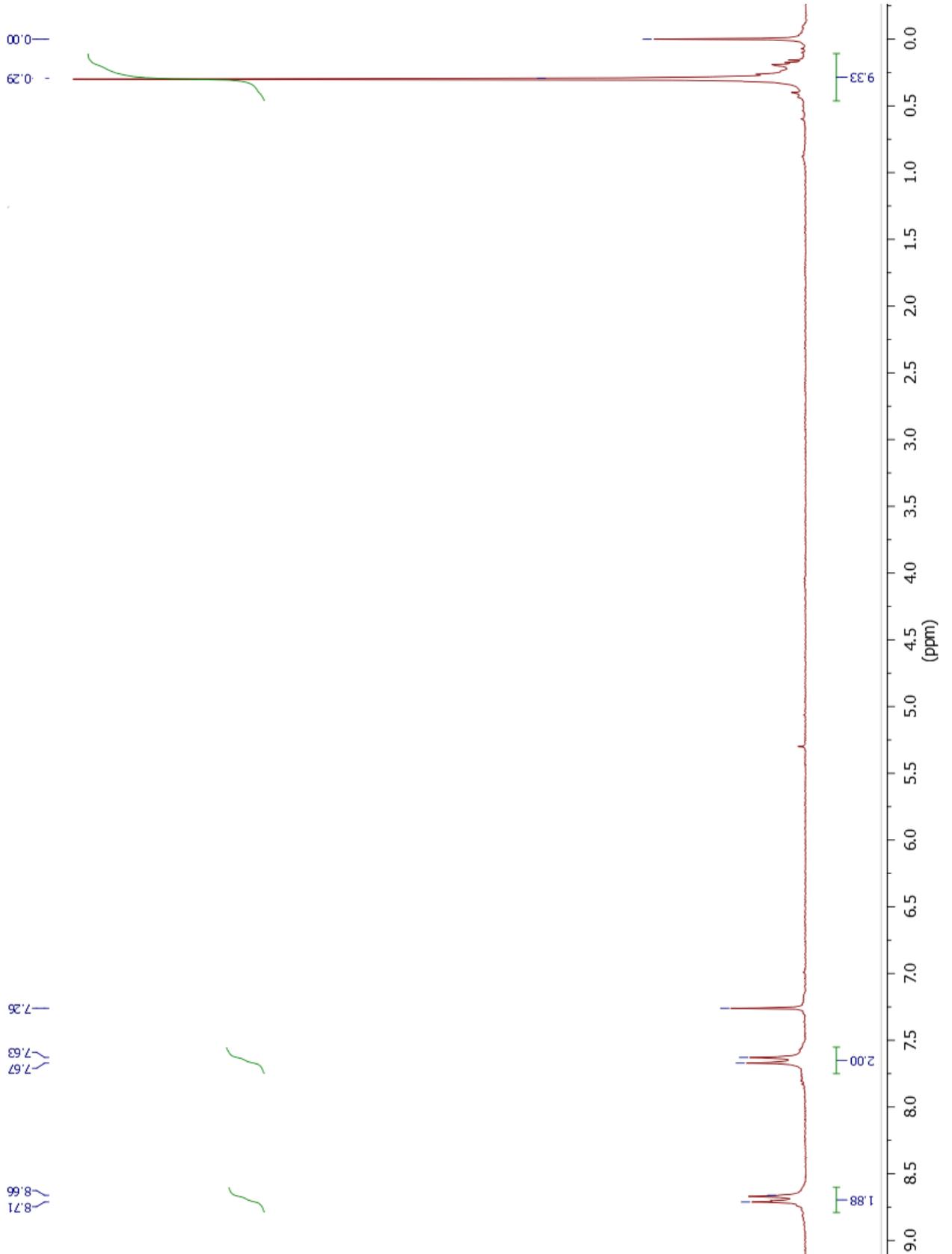
### 8.1 RMN's de $^1\text{H}$ .

#### 4-iodobenzonitrila

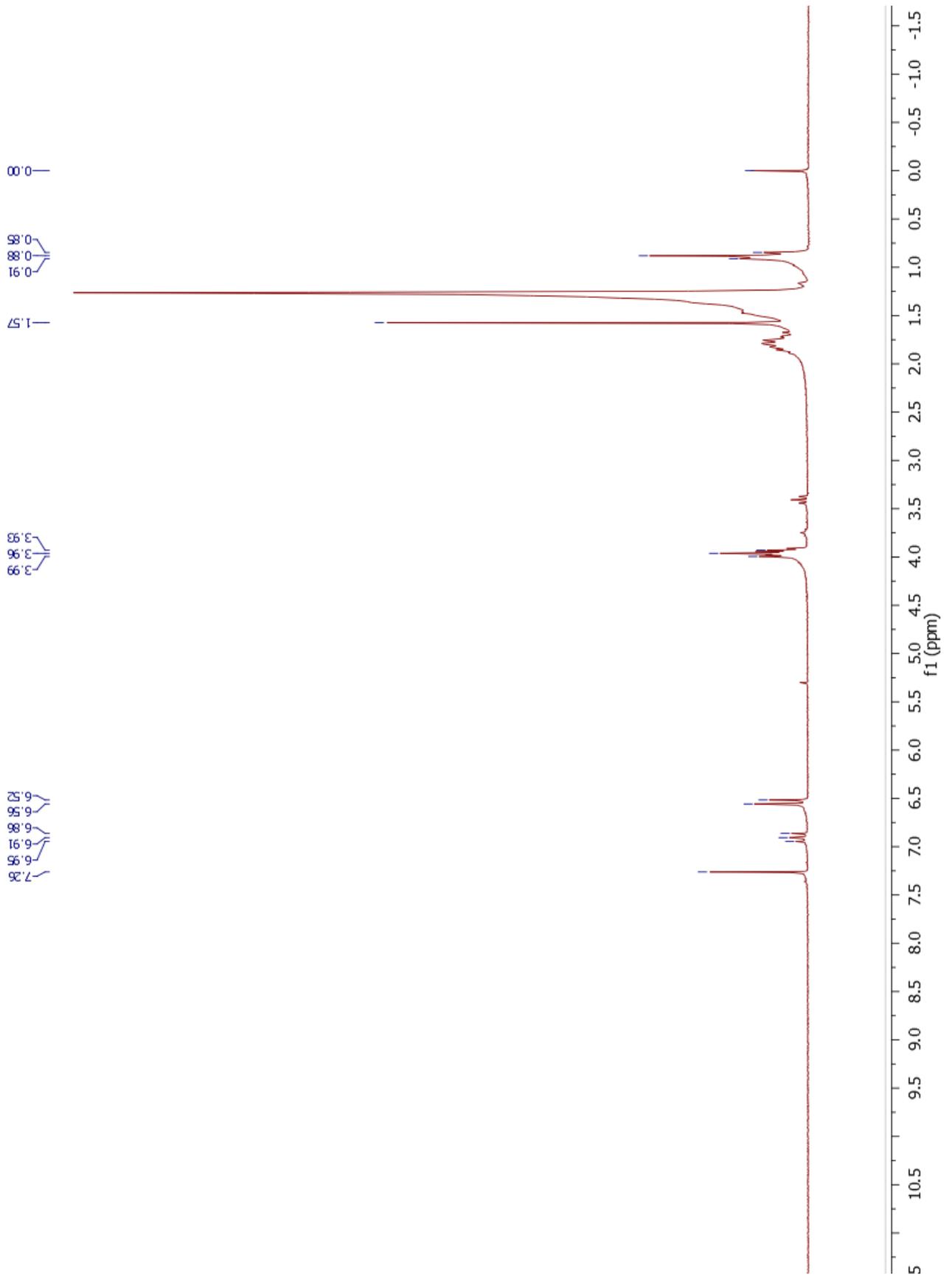


## 2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-triazina



**2,4,6-tris(4-((trimetilsilil)etnil)phenil)-1,3,5-triazina**

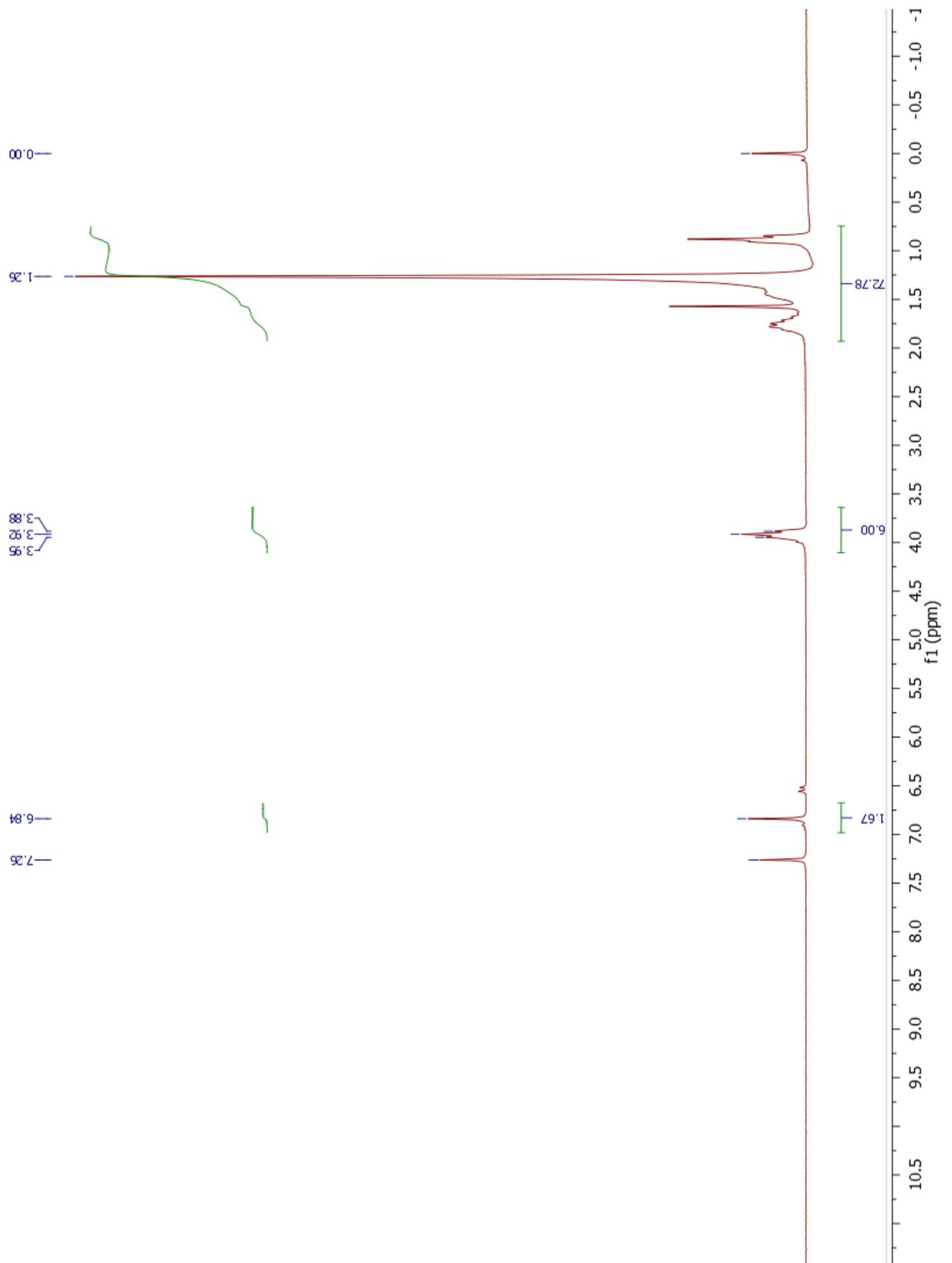
## 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno



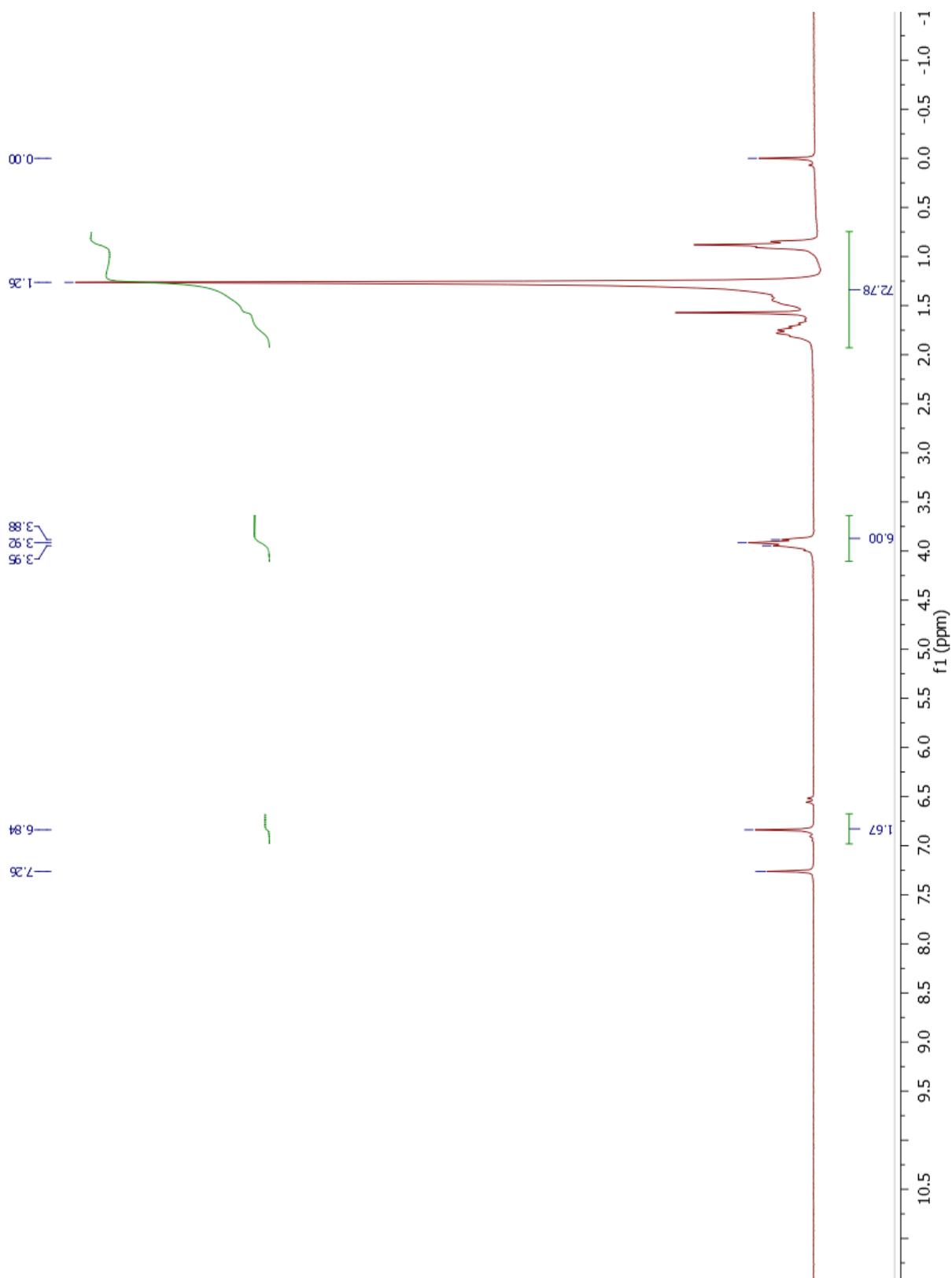
## 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzene



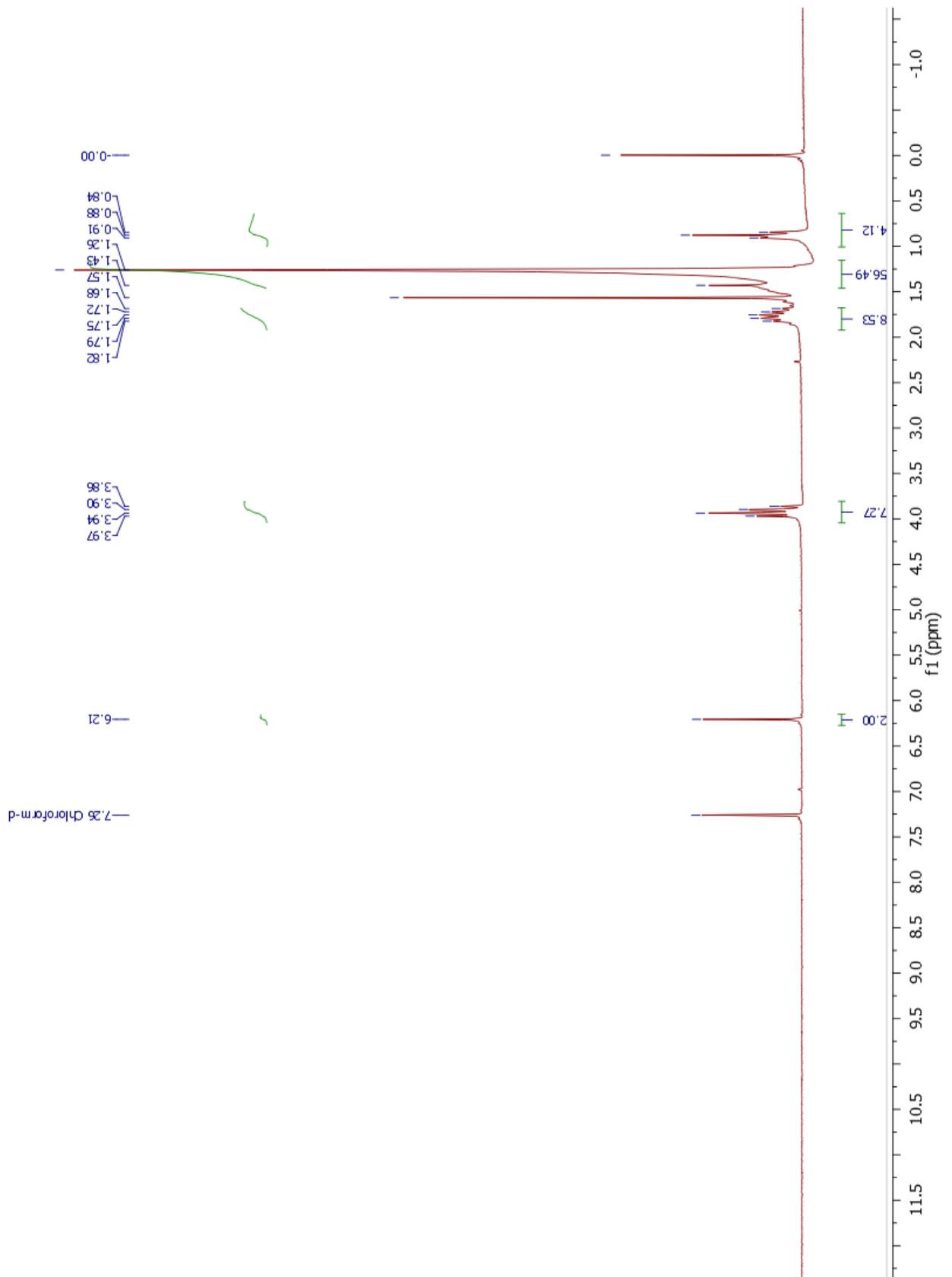
## 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina



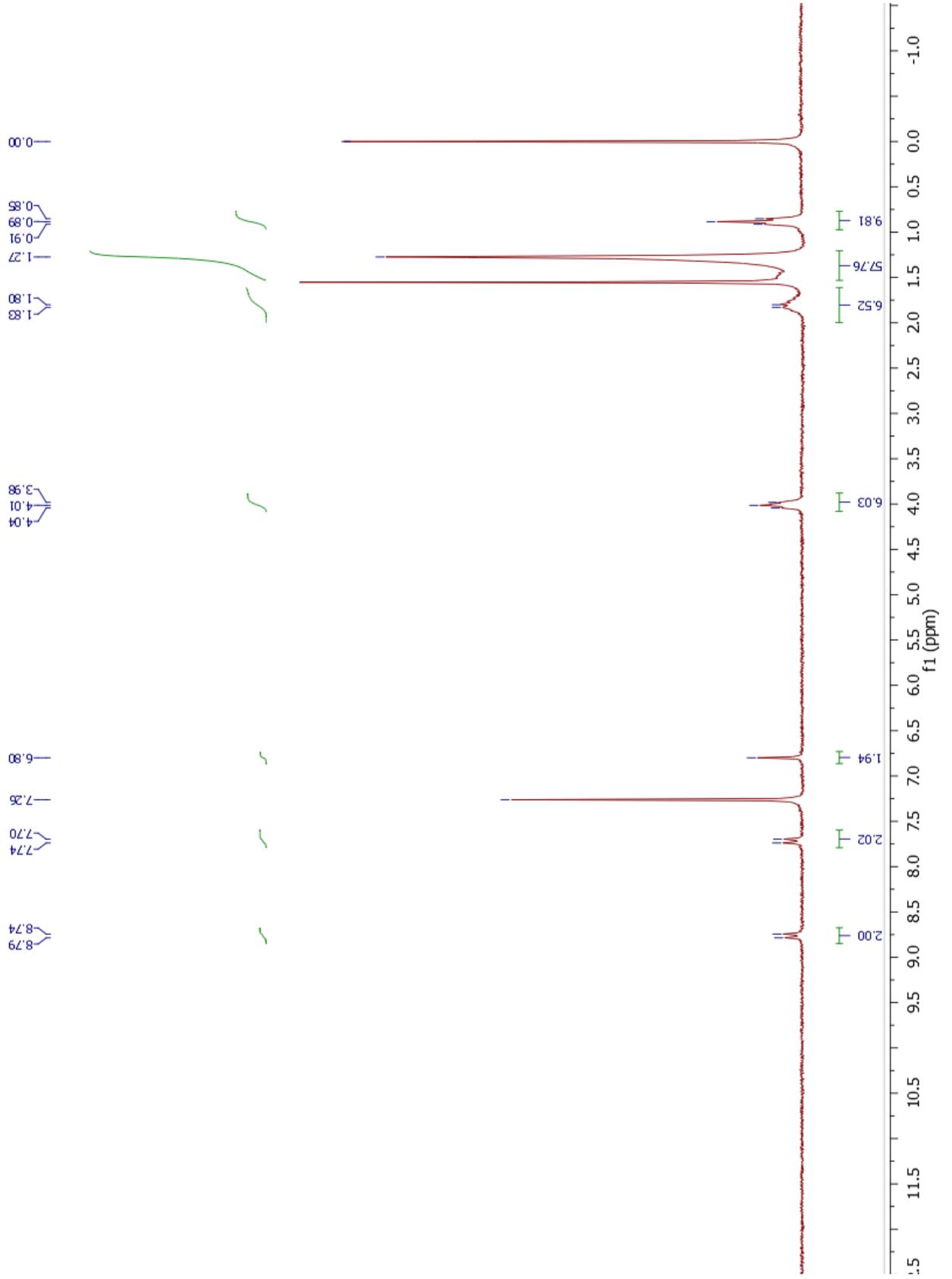
## 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzene



## 5-azido-1,2,3-tris(dodeciloxi)benzene



## 2,4,6-tris(4-((3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)etinil)fenil)-1,3,5-triazina



**2,4,6-tris(4-(1-(3,4,5-tris(dodeciloxy)fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)fenil)-1,3,5-triazina**