

Saul Ovalle Perez

**Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos Iônicos com
Organização Molecular de 1-, 2- e 3-Dimensões.**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ovalle Perez, Saul

Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos
Iônicos com Organização Molecular de 1-, 2- e 3
Dimensões / Saul Ovalle Perez ; orientador, Hugo
Gallardo, coorientador, Eduard Westphal, 2018.
172 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2018.

Inclui referências.

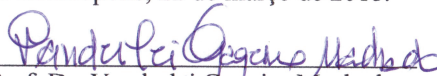
1. Química. 2. Química Orgânica. 3. Cristais
Líquidos Iônicos Termotrópicos. 4. Íon N
metilimidazólio. I. Gallardo, Hugo. II. Westphal,
Eduard. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV.
Título.

Saul Ovalle Perez

**Síntese e Caracterização de Cristais líquidos Iônicos com
Organização Molecular de 1-, 2- e 3-Dimensões.**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Doutor
em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 22 de março de 2018.

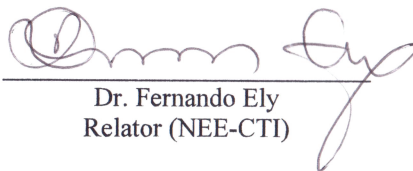


Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado,
Coordenador do Curso

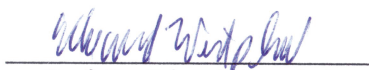
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador (DQ-UFSC)



Dr. Fernando Ely
Relator (NEE-CTI)



Prof. Dr. Eduard Westphal
Coorientador (DAQB- UTFPR)



Prof. Dr. Ivan H. Bechtold
(DF/DQ-UFSC)



Prof. Dr. André Vieira
(DQO-UFBA)



Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi
(DQ-UFSC)

Esta teses é dedicada à minha
esposa Ana Maria Mrás e às
nossas famílias.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo por me aceitar no seu grupo de pesquisa, o que levou à orientação e os ensinamentos para desenvolver e concluir a presente tese como parte importante da minha formação acadêmica. Além disso, por toda a confiança, apoio e lições de vida proporcionadas durante todo este tempo.

Ao Prof. Dr. Eduard Westphal pela coorientação e apoio neste trabalho, assim como pela amizade e confiança que proporcionou a mim e à minha esposa fora da academia.

Aos amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares: Hugo Braga, Rafael Coelho, Carlos Ratto, Paola, Vinícius (Sadia), Hugo Marchi, Priscila, Nicolás (Ni lindo da Pri), Jennifer, Matheus, Daniela (Dani), Alex (Latino), Marília Gabriela, Welisson, Anielle, Thamires e Serena pela amizade e por cada momento que compartilhamos dentro e fora do laboratório. Em especial as madrinhas Marli e Patrícia Tuzimoto (Japa) e Edivandro Giroto (Didi) que contribuíram e acompanharam este trabalho.

Aos professores e amigos do bloco da colina: Ivan Bechtold, Juliana Eccher, Marta Dotto, Larissa e Michelle pela ajuda e amizade.

Ao Dr. Fernando Ely, Prof. Dr. Ivan Bechtold, Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi e Prof. Dr. André Vieira por aceitarem fazer parte da banca examinadora e pelas contribuições neste trabalho.

À UFSC, principalmente aos professores e aos servidores do Dept. de Química, destacando os professores das disciplinas cursadas, ao Programa de Pós-Graduação em Química, especialmente à Grace e Jadir da secretaria. Bem como, ao CEBIME pelas análises realizadas.

Aos órgãos de financiamento CNPq, CAPES, FAPESC e INCT catálise pelo suporte. Também, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises no SAXS (linha 1) e suporte financeiro com os projetos 20160735 e 20170154.

Para mi familia de México, aun estando lejos de mí, me incentivaron y apoyaron para continuar mi crecimiento profesional y, principalmente, personal.

À minha família do Brasil pela aceitação e carinho. Por último, à minha esposa por sua disponibilidade, incentivo e apoio em todos os momentos e por seu amor incondicional.

RESUMO

Nesta tese de doutorado são mostrados sete novos cristais líquidos iônicos contendo o mesmo núcleo mesogênico, um grupo tolano conectado ao heterociclo 1,2,3-triazol, com diferentes números de cadeias terminais e comprimento na cadeia espaçadora; esta última, responsável por conectar o núcleo mesogênico com a parte iônica da molécula (íon *N*-metilimidazólio). As diferenças estruturais dos mesógenos permitiram realizar um estudo sistemático da estrutura e de suas propriedades líquido-cristalinas, com a finalidade de gerar materiais com condutividade iônica em 1-, 2- e 3-dimensões. O composto **1C₁₂Im**, contendo uma cadeia terminal e doze carbonos na cadeia espaçadora, apresentou uma organização molecular bilamelar, esmética bilamelar A e C, em concordância com a sua anisometria molecular. A série **2C_nIm** exibiu mesofases colunares, oblíqua e hexagonal, pelo aumento no número de cadeias terminais (duas); o aumento da cadeia espaçadora de 4 para 12 carbonos, favoreceu a formação de uma mesofase cúbica bicontínua e uma micelar com empacotamento hexagonal compacto. Finalmente, a série de compostos **3C_nIm** com três cadeias terminais, só apresentou fases colunares, sendo desfavorecida a colunar oblíqua com o aumento na cadeia espaçadora. Os compostos-alvo e os seus respectivos intermediários foram caracterizados através das análises de ponto de fusão, RMN-¹H e RMN-¹³C e HRMS. As propriedades líquido-cristalinas e térmicas foram estudadas por DSC, TGA, MOLP, DRX e SAXS.

Palavras-chave: Cristais líquidos iônicos; *N*-metilimidazólio; Tolano.

ABSTRACT

In this PhD. thesis is presented the synthesis of seven ionic liquid crystals containing the same mesogenic core, a tolane group attached to a 1,2,3-triazole heterocycle, with different number of terminal chains and the length of spacer chain; this last one is responsible for the linkage of the mesogenic core to the ionic part of the molecule (*N*-methylimidazolium ion). The structural differences of the mesogens allowed to carry out a systematic study of structure-property relationships on ionic liquid crystals in order to generate materials with ionic conductivity at one-, two- and three-dimensions. The compound **1C₁₂Im**, containing one terminal chain and twelve carbons on the spacer chain, exhibited bilayered molecular organizations, smectic A and C bilayer, which is expected for their molecular anisometry. The **2C_nIm** series displayed columnar mesophases, hexagonal and oblique, by the increase in the number of terminal chains; but the elongation in the spacer chain from 4 to 12 carbons, favored a bicontinuous cubic phase and a micellar mesophase with hexagonal close-packed arrangement. The **3C_nIm** series, containing three terminal chains, only exhibited columnar mesophases where the oblique phase was suppressed and the hexagonal columnar phase was favored by the elongation of the spacer chain. The final and intermediated compounds were characterized by melting point, NMR-¹H, NMR-¹³C and HRMS. The liquid crystalline and thermal properties were investigated by DSC, TGA, POM, DRX and SAXS.

Keywords: Ionic liquid Crystals, *N*-methylimidazolium, Tolane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas geométricas moleculares comuns de compostos com propriedades líquido-cristalinas.	31
Figura 2. Representação esquemática da anisometria molecular de um CLC. A e B: núcleos aromáticos; X: grupos conectores; Y: grupo lateral; R: grupos terminais; C, D, P: eixos moleculares.....	31
Figura 3. Representação gráfica da mesofase nemática e a livre rotação do mesógeno sobre o eixo molecular mais longo. \mathbf{n} : vetor unitário n diretor.....	32
Figura 4. Representação gráfica da mesofase esméctica A (SmA) e C (SmC). Z: eixo posicional da camada e θ é o ângulo de inclinação do eixo molecular; \mathbf{n} : vetor unitário n diretor.....	33
Figura 5. Representação geométrica de um CLD, bem como um exemplo de mesógeno desta classe.	34
Figura 6. Representação esquemática de empacotamento em mesofases discóticas. a: nemática discótica; b: nemática colunar; c: colunar hexagonal; d: colunar retangular; e: colunar oblíqua; f: colunar plástica; g: colunar helicoidal. ¹²	35
Figura 7. Mesofases formadas por moléculas discóticas em função da temperatura. ¹²	36
Figura 8. Cristais líquidos não-convencionais do tipo dendrímero (A), policatenar (B)* e metalomesógeno (C). *Ilustração adaptada com autorização de John Wiley and Sons (Lehmann, M.; Jahr, M.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Müller, M. “Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens”. Advanced materials 2008, 20 (23), 4414-4418.) ¹⁹ Autorização desta em anexos.	37
Figura 9. Exemplos de CLITs e suas mesofases com diferentes graus de organização em função do aumento da parte apolar e curvatura molecular destes; onde a cor azul apresenta a parte apolar e o vermelho a parte iônica da molécula. Cub _{v2} = mesofase cúbica bicontínua inversa e Cub ₁₂ = mesofase cúbica micelar inversa. ^{21,22}	38
Figura 10. Tipos de mesofases mais simples encontradas para mesógenos trifílicos formados com três e quatro segmentos. F representa a parte flexível (cadeias alquílicas), R o núcleo rígido e I a parte iônica.	39
Figura 11. Exemplos de <i>N</i> -heterociclos usados para a obtenção de CLITs.	40

Figura 12. Exemplos de anisometrias moleculares encontradas em CLITs. R e R' = cadeias alquílicas e X = contração.....	41
Figura 13. a) Exemplo de CLIT estudado por Kato et al. e as mesofases apresentadas, bem como a direção da condutividade (representada por seta azul). b) Representação esquemática dos arranjos nas mesofases com condutividade iônica em 0-, 1-, 2- e 3-dimensões, da esquerda para direita.	42
Figura 14. Moléculas-alvo sintetizadas neste trabalho com diferentes cadeias alcóxi terminais e diferentes tamanhos da cadeia espaçadora (n = 4, 8 e 12).	44
Figura 15. Brometos, contendo o heterociclo 1,2,3-triazol, utilizados para obter as moléculas-alvo através da reação de <i>Menschutkin</i>	44
Figura 16. Mecanismo proposto na literatura para o acoplamento de Sonogashira. ⁵⁸	47
Figura 17. Mecanismo para a reação de desproteção dos alcinos a partir de estrutura 4-Aril-2-metil-3-butin-2-ol.....	48
Figura 18. Espectro de RMN ¹ H para o 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (4) em CDCl ₃ (200 MHz).	50
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H para o 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (18) em CDCl ₃ (200 MHz) com ampliação da região aromática...51	
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (23) em CDCl ₃ com ampliação na região aromática.....	53
Figura 21. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) das bromoazidas de cadeia simples (28-30) em CDCl ₃	54
Figura 22. Sínteses dos brometos com o heterociclo 1,2,3-triazol e diferentes tamanho da cadeia espaçadora. Condições de reação: i) CuI, <i>N</i> -etil- <i>N</i> -isopropilpropan-2-amina, DCM.	55
Figura 23. Mecanismo proposto na literatura para a cicloadição alcino-azida. ⁶¹	56
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil)-1-(4-bromobutil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (2C ₄ Br) em CDCl ₃	58
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{12-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1 <i>H</i> -imidazólio (3C ₁₂ Im) em CDCl ₃	60
Figura 26. Termograma do composto 1C ₁₂ Br, mostrando as transições de fase durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento.	63
Figura 27. Termograma do segundo ciclo de análise de DSC para o composto 1C ₁₂ Br.....	64

Figura 28. Possível reação do composto $1C_{12}Br$, onde gera o brometo de 1,2,3-triazólio.....	64
Figura 29. Texturas observadas para o composto $1C_{12}Br$ nas temperaturas de 139 e 118 °C para as mesofases SmA e SmC , respectivamente, durante o resfriamento.....	65
Figura 30. Difractograma $1C_{12}Br$, obtido em 140 °C durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, sendo $d_{100} = 44,2 \text{ \AA}$ e $d_{200} = 22,3 \text{ \AA}$	66
Figura 31. Representação da organização molecular na SmA e a relação do comprimento molecular com o tamanho de camada (d_{100}).	66
Figura 32. Termograma do composto $1C_{12}Im$, mostrando as transições de fases durante o primeiro ciclo de aquecimento.....	67
Figura 33. Texturas observadas para o composto $1C_{12}Im$ nas temperaturas de 174 e 192 °C para as mesofases SmA_2 (a), mostrando textura <i>oily streaks</i> , e SmC_2 (b), mostrando textura <i>Schileren</i> , durante o resfriamento.....	68
Figura 34. Difractograma $1C_{12}Im$ por SAXS, obtido em diferentes temperaturas durante o aquecimento.....	69
Figura 35. Comprimento do espaço interplanar (d_{100}) em função da temperatura para o composto $1C_{12}Im$ por SAXS.	69
Figura 36. Fotomicrografias do composto $1C_{12}Im$ alinhado planarmente na temperatura de 182 °C, os polarizadores foram rotacionados simultaneamente em ambos sentidos. (Continua na seguinte pagina)..	71
Figura 37. Termograma do composto $2C_4Im$, mostrando as transições de fase cristal, colunar oblíqua (Col_{ob}) e hexagonal (Col_h) durante o primeiro ciclo de aquecimento.	73
Figura 38. Texturas observadas para o composto $2C_4Im$ nas temperaturas de 96 e 170 °C para a mesofase Col_{ob} (a), mostrando uma birrefringência alta, e Col_h (b), mostrando textura com pequenos domínios tipo mosaico, durante o aquecimento.	74
Figura 39. Difractograma do composto $2C_4Im$ na mesofase Col_{ob} (embaixo) e Col_h (em cima) nas temperaturas de 112 e 197 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento.	75
Figura 40. Termograma do composto $2C_8Im$ mostrando as transições de fase cristal, as duas colunares oblíquas e a cúbica bicontínua durante o primeiro ciclo de aquecimento. A transição $Col_{ob2}-Cub_v$ foi ampliada em 10 vezes.....	76
Figura 41. Texturas observadas para o composto $2C_8Im$ nas temperaturas de 105 e 115 °C para a mesofase Col_{ob1} (a) e Col_{ob2} (b), respectivamente, mostrando uma mudança na textura e birrefringência durante o aquecimento.	76

Figura 42. Difratoograma do composto $2C_8Im$ na mesofase Col_{ob1} (inferior) e Col_{ob2} (superior) nas temperaturas de 112 e 132 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento com seus índices de Miller.	78
Figura 43. Difratoograma do composto $2C_8Im$ na mesofase Cub_v a 177 °C, obtido durante o aquecimento com seus índices de Miller.	79
Figura 44. Gráfico de $1/d_{hkl}$ versus a raiz quadrada da soma de $h^2+k^2+l^2$ para atribuição dos índices hkl do composto $2C_8Im$ a 177 °C.	81
Figura 45. Termograma do composto $2C_{12}Im$ mostrando as transições da fase cristal (Cr), mesofase M e hexagonal compacta (HCP) durante o primeiro ciclo de aquecimento.	82
Figura 46. Fotomicrografia do composto $2C_{12}Im$ durante o aquecimento, onde são observadas texturas <i>fan-shaped</i> para a mesofase a) M em 105 °C e b) Col_{ob} em 110 °C. c) Crescimento do domínio da mesofase hexagonal compacta em 180 °C com o polarizador descruzado 25°. ...	83
Figura 47. Difratoograma do composto $2C_{12}Im$ na mesofase Col_{ob} em 112 °C obtido durante o aquecimento com assinação dos índices de Miller.	84
Figura 48. Difratoograma do composto $2C_{12}Im$ na mesofase HCP obtido do espalhamento de raios X em SAXS (esquina superior esquerda) na temperatura de 118 °C, durante o resfriamento com designação dos índices de Miller.	85
Figura 49. Organização das unidades lamelar perfurada hexagonal (HPL) e micelar, onde ambas arranjam-se em um sistema HCP. No HPL estão representadas as perfurações como os círculos laranjas e na micelar são representadas com as esferas obscuras.	86
Figura 50. DSC do composto $3C_4Im$ mostrando as transições de fases cristal, a colunar oblíqua e hexagonal durante o primeiro ciclo de aquecimento.	88
Figura 51. Fotomicrografia do composto $3C_4Im$ durante o aquecimento para a mesofase Col_{ob} em 50 °C (a) e Col_h em 195 °C (b).	89
Figura 52. Difratoograma do composto $3C_4Im$ na mesofase Col_{ob} (inferior) e Col_h (superior) pelas temperaturas de 52 e 152 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento com seus índices de Miller.	90
Figura 53. Representação do mesógeno $3C_4Im$ com forma de fatia de pizza (a) e o disco formado por 7 moléculas desta (b) na Col_h	91
Figura 54. DSC do composto $3C_8Im$ mostrando as transições de fases cristal e hexagonal junto com a decomposição durante o primeiro ciclo de aquecimento.	91

Figura 55. Fotomicrografia do composto 3C ₈ Im com uma textura mosaico e alinhamento homeotrópico durante o resfriamento para a mesofase Col _h a 80 °C.....	92
Figura 56. Difratoograma do composto 3C ₈ Im na mesofase Col _h com a indexação dos picos em 37 °C, respectivamente, obtida durante o aquecimento.....	92
Figura 57. Termograma do composto 3C ₁₂ Im durante o primeiro aquecimento.....	94
Figura 58. Fotomicrografia do composto 3C ₁₂ Im com uma textura mosaico durante o resfriamento para a mesofase Col _h em 205 °C.....	94
Figura 59. Difratoograma do composto 3C ₁₂ Im na mesofase Col _h com a indexação dos picos em 58 °C, respectivamente, obtida durante o aquecimento.....	95
Figura 60. a) Representação na redução do ângulo formado entre as cadeias alcóxi terminais e o íon imidazólio em função do tamanho da cadeia espaçadora. b) Disco formados com 7, 10 e 11 moléculas para os compostos 3C ₄ Im, 3C ₈ Im e 3C ₁₂ Im, respectivamente.....	96
Figura 61. Espectro de RMN ¹ H para o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (9) em CDCl ₃ (200 MHz) com ampliação da região aromática.....	139
Figura 62. Espectro de RMN ¹ H para o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (16) em CDCl ₃ (200 MHz).....	139
Figura 63. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1-(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (22) em CDCl ₃ com ampliação na região aromática.....	140
Figura 64. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (24) em CDCl ₃	140
Figura 65. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{{4-(dodeciloxi)fenil}etinil} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (1C ₁₂ Br) em CDCl ₃	141
Figura 66. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 4-(4-{{3,4-bis(dodeciloxi)fenil}etinil} fenil)-1-(8-bromoetil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (2C ₈ Br) em CDCl ₃	141
Figura 67. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 4-(4-{{3,4-bis(dodeciloxi)fenil}etinil} fenil)-1-(12-bromododecil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (2C ₁₂ Br) em CDCl ₃	142
Figura 68. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1-(4-bromobutil)-4-(4-{{3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil}etinil} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (3C ₄ Br) em CDCl ₃	142

Figura 69. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1-(8-bromooctil)-4-(4-{{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (3C ₈ Br) em CDCl ₃	143
Figura 70. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol (3C₁₂Br) em CDCl ₃	143
Figura 71. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 3-{12-[4-(4-{{[4-(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1 <i>H</i> -imidazólio (1C ₁₂ Im) em CDCl ₃	144
Figura 72. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 3-{4-[4-(4-{{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]butil}-1-metil-1 <i>H</i> -imidazólio (2C ₄ Im) em CDCl ₃	144
Figura 73. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 3-{8-[4-(4-{{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]octil}-1-metil-1 <i>H</i> -imidazólio (2C ₈ Im) em CDCl ₃	145
Figura 74. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 3-{12-[4-(4-{{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1 <i>H</i> -imidazólio (2C ₁₂ Im) em CDCl ₃	145
Figura 75. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{4-[4-(4-{{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]butil}-1 <i>H</i> -imidazólio (3C ₄ Im) em CDCl ₃	146
Figura 76. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{8-[4-(4-{{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil}} fenil)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il]octil}-1 <i>H</i> -imidazólio (3C ₈ Im) em CDCl ₃	146
Figura 77. HRMS para o composto 1C ₁₂ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	147
Figura 78. HRMS para o composto 2C ₄ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	148
Figura 79. HRMS para o composto 2C ₈ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	149
Figura 80. HRMS para o composto 2C ₁₂ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	150
Figura 81. HRMS para o composto 3C ₄ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	151
Figura 82. HRMS para o composto 3C ₈ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	152
Figura 83. HRMS para o composto 3C ₁₂ Br, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	153
Figura 84. HRMS para o composto 1C ₁₂ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.....	154

Figura 85. HRMS para o composto 2C ₄ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	155
Figura 86. HRMS para o composto 2C ₈ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	156
Figura 87. HRMS para o composto 2C ₁₂ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	157
Figura 88. HRMS para o composto 3C ₄ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	158
Figura 89. HRMS para o composto 3C ₈ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	159
Figura 90. HRMS para o composto 3C ₁₂ Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de RMN ¹ H para os compostos 4, 9 e 16 na região de campo baixo junto com o sinal do hidrogênio do acetileno terminal. ...	49
Tabela 2. Dados de RMN ¹ H para os compostos 22, 23 e 24 na região de campo baixo junto com o sinal do hidrogênio do acetileno terminal. ...	53
Tabela 3. Deslocamento químico em comum para as series 1C ₁₂ Br, 2C _n Br e 3C _n Br em CDCl ₃ por RMN ¹ H.	57
Tabela 4. Resultados obtidos por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) dos compostos 1C ₁₂ Br, 2C _n Br e 3C _n Br (n= 4, 8 ou 12) comparados com sua massa calculada.	59
Tabela 5. Resultados obtidos por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) dos compostos 1C ₁₂ Im, 2C _n Im e 3C _n Im (n= 4, 8 ou 12) comparados com sua massa calculada.	61
Tabela 6. Temperaturas e variação de entalpia na transição de fase. ...	62
Tabela 7. Dados de difração para o composto 1C ₁₂ Im com o comprimento molecular calculado (L) e a relação de d ₀₀₁ /L.	70
Tabela 8. Dados de difração de raios X para o composto 2C ₄ Im, Índices de Miller (<i>hkl</i>) e parâmetros de célula unitária para cada mesofase.	75
Tabela 9. Dados de difração para o composto 2C ₈ Im, Índices de Miller (<i>hkl</i>) e parâmetros de célula unitária para as mesofases colunares oblíquas.	77
Tabela 10. Valores calculados para determinar a constante c, da equação 3, para cada pico (sen ² θ) em função da somatória dos índices de Miller elevado à 2.	79
Tabela 11. Determinação da soma $h^2+k^2+l^2$ para todos os picos de difração e os valores de <i>hkl</i> que geram essa somatória.	80
Tabela 12. Dados de difração da mesofase cúbica bicontínua para o composto 2C ₈ Im, Índices de Miller (<i>hkl</i>), parâmetros da célula unitária e número de mesógenos.	81
Tabela 13. Dados de difração da mesofase colunar oblíqua para o composto 2C ₁₂ Im, Índices de Miller (<i>hkl</i>) e parâmetros da célula unitária.	84
Tabela 14. Dados de difração da mesofase hexagonal compacta (HCP) para o composto 2C ₁₂ Im, distância interplanar calculada (d _{cal}), índices de Miller (<i>hkl</i>), parâmetros de célula unitária e número de moléculas.	86
Tabela 15. Dados de difração da mesofase Col _{ob} e Col _h para o composto 3C ₄ Im mostrando os índices de Miller (<i>hkl</i>) e os parâmetros da célula nestas.	89

Tabela 16. Dados de difração da mesofase Col_h para o composto $3C_8Im$ mostrando os índices de Miller (hkl) e parâmetro da célula.....	93
Tabela 17. Dados de difração da mesofase Col_h para o composto $3C_{12}Im$ mostrando os índices de Miller (hkl) e parâmetro da célula nesta.	95

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Análise retrossintética para obtenção dos compostos $1C_{12}Br$, $2C_nBr$ e $3C_nBr$	45
Esquema 2. Rota de síntese dos alcinos terminais 4, 9 e 16. Reagentes e condições i) $n-C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , butanona, refluxo, 24 horas; ii) 2-metilbut-3-in-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , Et_3N , 60 °C, 6 h; iii) KOH , K_3PO_4 , Tolueno, 120 °C, 30 min; iv) NIS , TFA , acetonitrila, v) HNO_3 (70% m/v), SiO_2 , CH_2Cl_2 ; vi) H_2 , Pd/C (10%), THF ; vii) HBF_4 , $NaNO_2$, CH_2Cl_2/THF , 15 °C; viii) I_2 , $KOAc$, éter 18-coroa-6, $CHCl_3$	46
Esquema 3. Sínteses dos alcinos finais 22, 23 e 24. Reagentes e condições: i) $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , Et_3N , THF , 60° C, 6 h; ii) KOH , K_3PO_4 , Tolueno, 120 °C, 15-30 min.....	52
Esquema 4. Síntese das bromoazidas de cadeia simple 28, 29 e 30.....	54
Esquema 5. Sínteses dos compostos iônicos finais $1C_{12}Im$, $2C_nIm$ e $3C_nIm$. Condições: i) 1-metilimidazol, micro-ondas 50 W, 90 °C, 10 min.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APPI	Fotoionização à pressão atmosférica
CCP	Parâmetro do empacotamento crítico
CLCs	Cristais líquidos calamíticos
CLDs	Cristais líquidos discóticos
CLIs	Cristais líquidos iônicos
CLITs	Cristais líquidos iônicos termotrópicos
CLLs	Cristais líquidos liotrópicos
CLs	Cristais líquidos
cmc	Concentração micelar crítica
Col _h	Mesofase colunar hexagonal
Col _{ob}	Mesofase colunar oblíqua
Col _p	Mesofase colunar plástica
Col _r	Mesofase colunar retangular
Cub _v	Mesofase cúbica bicontínua
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
HRMS	Espectrometria de massas de alta resolução
ITO	Óxido de estanho e índio
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
N	Mesofase nemática
N*	Mesofase nemática quirál
N _{Col}	Mesofase nemática colunar
N _D	Mesofase nemática discótica
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimida
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de ¹ H
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
Sm	Mesofase esmética
Sm*	Mesofase esmética quirál
SmA	Mesofase esmética A
Sm \tilde{A}	Mesofase esmética A modulada
SmA ₂	Mesofase esmética A bilamelar
SmAP	Mesofase esmética A polar
SmAP _A	Mesofase esmética A polar antiferroelétrica
SmAP _F	Mesofase esmética A polar ferroelétrica
SmC	Mesofase esmética C

Sm \tilde{C}	Mesofase esmética C modulada
SmC ₂	Mesofase esmética C bilamelar
SmC _a P _A	Mesofase esmética C polar anticlínica antiferroelétrica
SmC _a P _F	Mesofase esmética C polar anticlínica ferroelétrica
SmC _G	Mesofase esmética C polar G
SmCP	Mesofase esmética C polar
SmC _s P _A	Mesofase esmética C polar sinclínica antiferroelétrica
SmC _s P _F	Mesofase esmética C polar sinclínica ferroelétrica
SmTP	Mesofase esmética T polar
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Análise termogravimétrica
TMS	Tetrametilsilano
XDR	Difração de raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1. CRISTAIS LÍQUIDOS	30
1.1.1. Cristais Líquidos Termotrópicos	30
1.1.1.1. Cristais Líquidos Calamíticos	31
1.1.1.2. Cristais líquidos Discóticos	33
1.1.1.3. Cristais Líquidos Não-Convencionais	36
1.1.3. Cristais Líquidos Iônicos Termotrópicos	37
2. OBJETIVOS	43
2.1. OBJETIVO GERAL	43
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
3.1. PLANEJAMENTO DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS	
E MOLÉCULAS-ALVO	44
3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	45
3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E	
MESOMÓRFICAS DOS COMPOSTOS	61
3.3.1. Compostos com uma cadeia alcóxi terminal (1C₁₂Im)	66
3.3.2. Compostos com duas cadeias alcóxi terminais (2CnIm)	73
3.3.3. Compostos com três cadeias terminais (3CnIm).....	87
4. CONCLUSÃO	97
5. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	99
5.1. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS	99
5.1.1. Materiais.....	99
5.1.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	99
5.1.3. Análises Térmicas	99
5.1.4. Microscopia óptica de luz polarizada.	99
5.1.5. Espectrometria de Massas	100

5.1.6. Difração de raios X.....	100
5.2. Sínteses.....	101
6. REFERÊNCIAS	129
7. ANEXOS.....	139

1. INTRODUÇÃO

A história dos cristais líquidos (CLs) inicia a partir de 1888, quando o botânico Friedrich Reinitzer estudava os derivados do colesterol. O cientista observou que o benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão, onde primeiramente transitava para um líquido turvo em 145,5 °C e, em seguida, para um líquido transparente em 178,5 °C. O mesmo fenômeno foi observado, por Reinitzer, para o acetato de colesterila,¹ o qual exibiu uma gama de cores refletidas na temperatura em que o líquido apresentava-se turvo, durante o resfriamento até a cristalização, porém, não conseguiu explicar tal fenômeno.² Posteriormente, ele contactou o físico Otto Lehmann para analisar tais compostos, uma vez que ele possuía um microscópio óptico acoplado com luz polarizada. Lehmann percebeu que os derivados do colesterol apresentavam birrefringência, característica dos sólidos cristalinos, e fluidez típica de líquidos. No ano de 1889, o cientista, utilizou pela primeira vez o termo cristal fluido para descrever materiais com tais propriedades.^{3,4}

Atualmente os CLs têm um papel importante, seja direta ou indiretamente, no âmbito da pesquisa e nas áreas tecnológica e industrial.⁵ A razão principal para a utilização destes materiais é a sua propriedade intrínseca de ordem e fluidez. Por exemplo, Aboutaleb S. H. *et. al.* suspenderam óxido de grafeno em um cristal líquido com objetivo de direcionar a auto-montagem das moléculas de grafeno para formar fios com uma boa propriedade mecânica e condutividade elétrica.⁶ Outro uso dos CLs é nas células fotovoltaicas, os quais são empregados para reduzir a função de trabalho dos eletrodos, por exemplo, Chen L. e Chen Y. usaram um CL zwitteriônico junto com um polieletrólito catiônico conjugado, derivado do politiofeno, para produzir um complexo que ajudou a reduzir a função de trabalho do óxido de estanho e índio (ITO) de 4,9 até 4,0 eV.⁷ Além disto, existem diversas aplicações dos CLs tanto na área de eletrônica como em músculos artificiais, sensores e em sistemas de liberação controlada de fármacos.⁸

Nestas últimas décadas tem crescido o interesse na utilização de CLs para compor dispositivos eletrônicos flexíveis; podem ser usados em diversas aplicações como condutores eletrônicos ou iônicos, baterias, célula de combustível, sensores, célula solar, emissores de luz e capacitores. Existem diferentes tipos de materiais líquido-cristalinos que satisfazem ditas aplicações mas os cristais líquido iônicos (CLIs) estão se destacando por apresentar elevada condutividade iônica, estabilidade

térmica, baixa pressão de vapor e uma ampla janela eletroquímica. Ditas propriedades anteriormente eram intrínsecas de líquido iônicos mas agora estão combinadas com um CL.

Tendo em conta o desenvolvimento dos cristais líquidos durante sua história, neste trabalho foram desenvolvidos cristais líquido iônicos, os quais se destacam devido às aplicações anteriormente descritas. Nas seções posteriores serão tratados alguns aspectos importantes sobre os cristais líquidos.

1.1. CRISTAIS LÍQUIDOS

O estado líquido cristalino é considerado um estado intermediário entre o sólido cristalino, que apresenta ordem, e o líquido isotrópico, o qual possui desordem.^{4,9} As moléculas que apresentam estas características são denominadas mesógenos, enquanto as fases formadas por elas, situadas entre o estado líquido e sólido, são designadas mesofases.

Os mesógenos que apresentam comportamento mesomórfico em função da temperatura são chamados termotrópicos, por outro lado, os materiais que exibem esta propriedade na presença de um solvente são conhecidos como liotrópicos. Os termotrópicos e os liotrópicos são as categorias gerais onde os CLs podem se classificar.

1.1.1. Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas que contêm uma porção rígida anisométrica e segmentos flexíveis conectados a parte rígida. A anisometria molecular é de suma importância na formação de fases líquido-cristalinas com diferentes propriedades. Os tipos de CLs envolvidos são geralmente classificados de acordo com a forma geométrica molecular característica, como bastão, banana e disco (Figura 1), sendo estes classificados respectivamente como cristais líquidos calamíticos, curvados e discóticos. Mesógenos que apresentam geometrias que não se enquadram nestas classes são denominados cristais líquidos não-convencionais.¹⁰

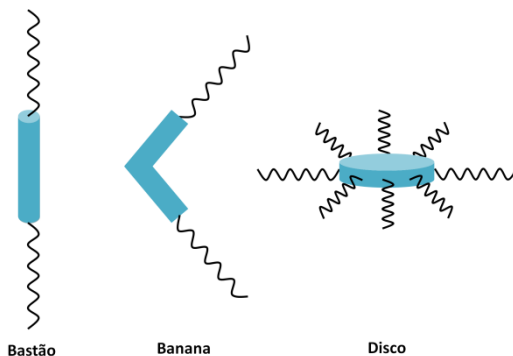


Figura 1. Formas geométricas moleculares comuns de compostos com propriedades líquido-cristalinas.

1.1.1.1. Cristais Líquidos Calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos (CLCs) apresentam uma anisotropia molecular que pode ser comparada com um cilindro, o qual representa a parte rígida molecular e em suas extremidades estão conectadas cadeias flexíveis (Figura 2). A maioria destes mesógenos apresenta, em sua estrutura, dois ou mais anéis aromáticos, os quais estão diretamente conectados ou interligados por grupos conectores (X), e podem apresentar substituintes laterais (Y) e terminais (R e R').⁴

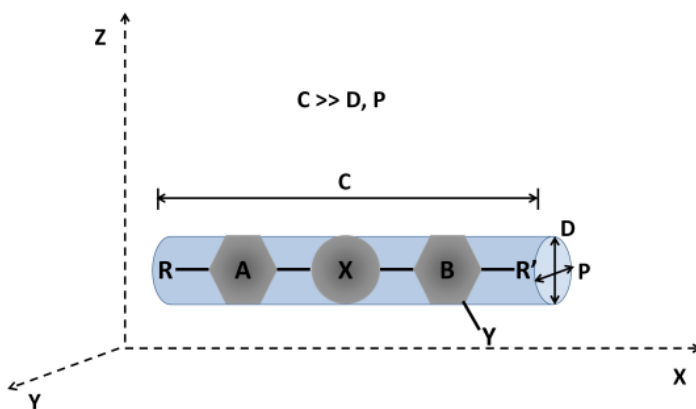


Figura 2. Representação esquemática da anisotropia molecular de um CLC. A e B: núcleos aromáticos; X: grupos conectores; Y: grupo lateral; R: grupos terminais; C, D, P: eixos moleculares.

Os compostos que apresentam esta anisotropia podem apresentar dois tipos de mesofases, nemática (N) e esmética (Sm), as quais podem exibir quiralidade, quando o mesógeno apresenta um centro estereogênico em sua estrutura, passando a ser denominadas como nemática quiral (N^*) e esmética quiral (Sm^*).

A mesofase nemática é a mais desorganizada de todas porque apresenta somente um alinhamento ao longo de uma direção preferencial (vetor \vec{n} diretor) e não possuem um ordenamento posicional (Figura 3). As moléculas nesta mesofase encontram-se alinhadas paralelamente umas com as outras, através de seu eixo molecular mais longo e apresentam liberdade de rotação em torno deste eixo.

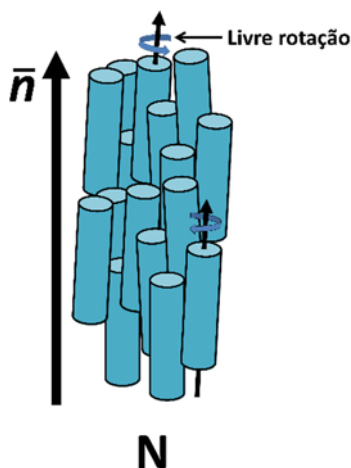


Figura 3. Representação gráfica da mesofase nemática e a livre rotação do mesógeno sobre o eixo molecular mais longo. \vec{n} : vetor unitário n diretor.

A mesofase esmética diferencia-se da nemática por ter uma ordem posicional de curto alcance e, conseqüentemente, formar camadas de moléculas. A atração entre as camadas é mais fraca que a exercida nas laterais das moléculas, fazendo com que as camadas possuam fluidez, porém, a mesofase esmética é mais viscosa que a nemática.

É possível definir dois grupos de Sm a partir da inclinação das moléculas com relação ao vetor normal do plano formado pela camada. No primeiro grupo, a média dos eixos moleculares longos do mesógeno encontra-se perpendicular ao plano da camada e, no segundo grupo, se encontra com uma leve inclinação em relação ao eixo molecular. Para o

primeiro grupo a mesofase mais comum e mais simples é a esmética A (SmA). Com relação ao segundo grupo, a mesofase mais representativa é a esmética C (SmC), onde na Figura 4 se apresentam ditas organizações moleculares.⁹

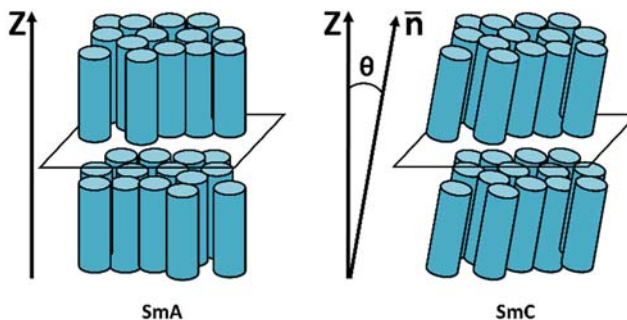


Figura 4. Representação gráfica da mesofase esmética A (SmA) e C (SmC). Z: eixo posicional da camada e θ é o ângulo de inclinação do eixo molecular; \vec{n} : vetor unitário n diretor.

1.1.1.2. Cristais líquidos Discóticos

Os cristais líquidos discóticos (CLDs) apresentam uma forma geométrica molecular que é associada a um disco, onde seus extremos (A e B) têm um comprimento maior que sua lateral (C), conforme a Figura 5. Nesta representação esquemática, o disco é a parte rígida do mesógeno e nas laterais estão conectadas cadeias flexíveis, onde comumente se faz necessário três, quatro, seis ou oito cadeias para garantir a estabilidade da mesofase.⁴

As mesofases encontradas para os CLDs são diversas e a classificação depende do tipo de ordem exibida (Figura 6). A mesofase com menor ordem é a nemática discótica (N_D) (figura 6a), a qual é comparável com a nemática exibida por moléculas calamíticas, sendo caracterizada por apresentar alinhamento de seus principais eixos ao longo de uma direção preferencial. Porém, as mesofases mais comuns para CLDs são as colunares, onde as moléculas discóticas estão empilhadas em colunas, e a classificação das mesmas depende de sua simetria, do grau de ordem nas colunas e orientação dos discos em relação ao eixo das colunas.

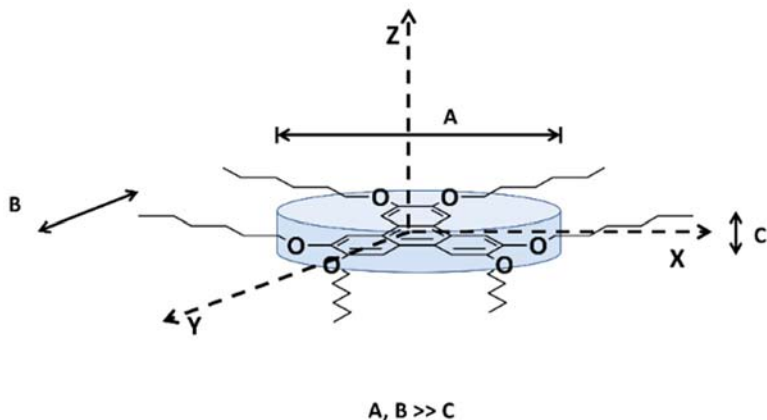


Figura 5. Representação geométrica de um CLD, bem como um exemplo de mesógeno desta classe.

O empilhamento do disco em coluna se dá devido às intensas interações π - π dos núcleos poliaromáticos e, a separação dos mesmos está na ordem de 3,5 Å, resultando numa sobreposição dos orbitais π .

A mesofase nemática colunar (N_{Col}) (figura 6b) apresenta organização dos mesógenos em forma de coluna e estas mostram diferentes vetores n diretores.¹¹ As demais mesofases colunares possuem retículo bidimensional, onde as colunas se encontram empacotadas paralelamente entre elas. Estas últimas mesofases podem se classificar em 5 classes:

- a) Colunar hexagonal (Col_h) (figura 6c) - é caracterizada por apresentar um empacotamento hexagonal das colunas e o empilhamento das moléculas, dentro de cada coluna, pode ser de forma ordenada ou desordenada.
- b) Colunar retangular (Col_r) (figura 6d) - neste tipo de mesofase há um empilhamento dos mesógenos formando colunas e estas, por sua vez, se empacotam em forma retangular.
- c) Colunar oblíqua (Col_{ob}) (figura 6e) - as colunas encontram-se ordenadas formando uma célula unitária oblíqua.
- d) Colunar plástica (Col_p) (figura 6f) - é caracterizada por apresentar ordem tridimensional, como num cristal em um retículo hexagonal, onde as moléculas discólicas são capazes de girar livremente em torno do eixo da coluna.
- e) Colunar helicoidal (figura 6g) - pode ser induzida pela forma rígida e helicoidal do núcleo aromático da molécula,

resultando em um empilhamento com torção. Além disso, pode ocorrer através de ligação de hidrogênio ou ainda devido a presença de um centro estereogênico no mesógeno.^{12,13,14,15}

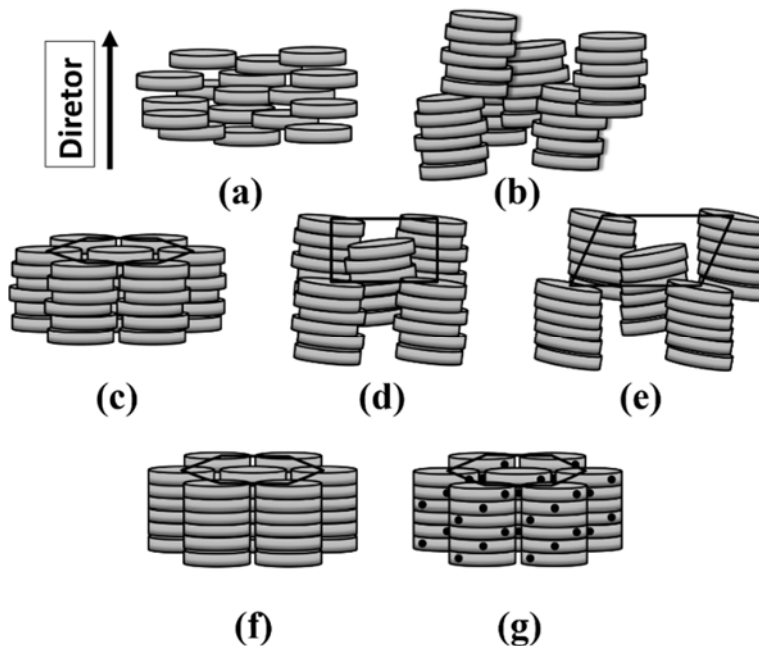


Figura 6. Representação esquemática de empacotamento em mesofases discóticas. a: nemática discótica; b: nemática colunar; c: colunar hexagonal; d: colunar retangular; e: colunar oblíqua; f: colunar plástica; g: colunar helicoidal.¹²

As moléculas discóticas podem apresentar mais de uma mesofase com a mudança de temperatura, partindo de um estado com menor ordem até um mais organizado conforme se reduz a temperatura (Figura 7).¹²

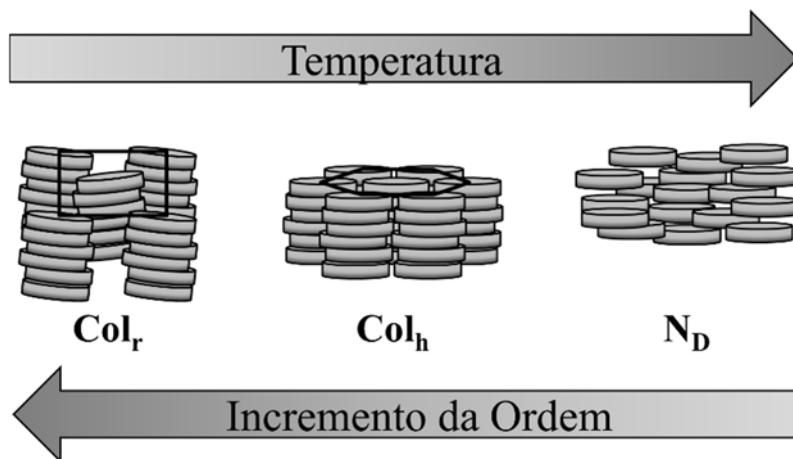


Figura 7. Mesofases formadas por moléculas discóticas em função da temperatura.¹²

1.1.1.3. Cristais Líquidos Não-Convencionais

Os cristais líquidos não-convencionais são mesógenos que exibem estruturas que se desviam das formas estruturais de bastão, disco e banana, como por exemplo: macrociclo, metalomesógeno, dendrímero, policatenar, entre outros.

O diferencial para esta classe de materiais vai além da simples variação na anisometria molecular, pois, podem apresentar vários contrastes estruturais entre as suas moléculas como: liotrópico-termotrópico, hidrofílico-lipofílico, polar-apolar, doador-aceptor de elétrons, etc., os quais influenciam fortemente no mesomorfismo, resultando numa auto-organização que pode ser justificada pela incompatibilidade de espaço, microssegregação, força de atração e/ou preenchimento no espaço entre as moléculas.^{16,17} Na Figura 8 são apresentados alguns exemplos de mesógenos não-convencionais.^{18,19,20}

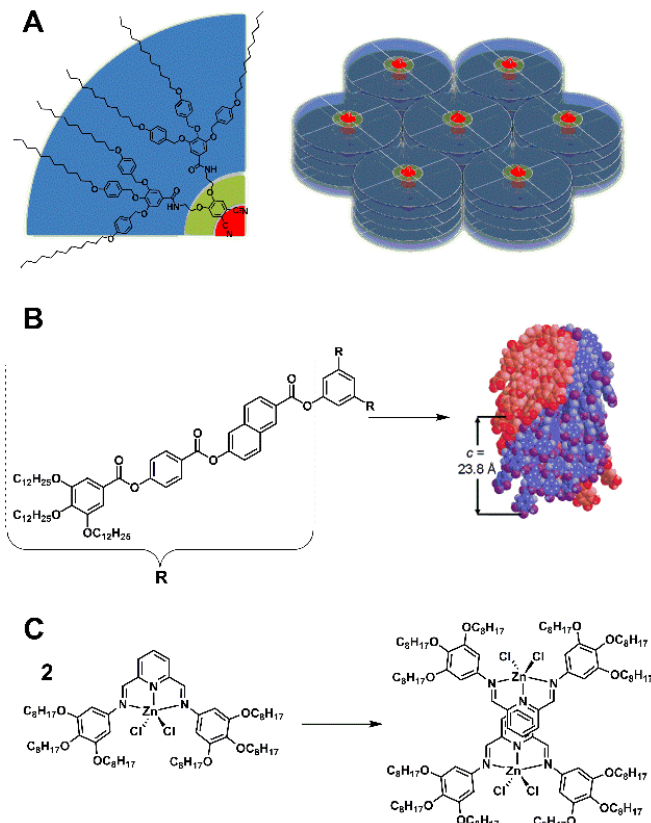


Figura 8. Cristais líquidos não-convencionais do tipo dendrímico (A), policatenar (B)* e metalomesógeno (C). *Ilustração adaptada com autorização de John Wiley and Sons (Lehmann, M.; Jahr, M.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebels, L. D. A.; Müller, M. “Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens”. *Advanced materials* 2008, 20 (23), 4414-4418.)¹⁹ Autorização desta em anexos.

1.1.3. Cristais Líquidos Iônicos Termotrópicos

Os cristais líquidos iônicos termotrópicos (CLITs) são materiais altamente versáteis que apresentam as características peculiares de um CL, anteriormente explicadas, junto com as propriedades de um Líquido Iônico (LI), como condutividade iônica, baixa pressão de vapor, estabilidade térmica, etc. Os CLITs podem se classificar como cristais

líquidos não convencionais, já que apresentam diferentes contrastes estruturais.

As organizações moleculares encontradas para os CLITs são diversas e podem ser complexas, consequência do caráter anfifílico e o contraste estrutural das moléculas; onde há microsegregação molecular através das partes polar-apolar, duro-mole, flexível-rígido e incompatibilidade de formas entre cadeias e núcleos nos mesógenos. Os arranjos moleculares são de 1-, 2- e/ou 3-dimensões nas mesofases e a obtenção destas dependerá da curvatura e incompatibilidade molecular. Na Figura 9 se pode observar que o aumento na curvatura molecular encontra-se referente ao número de cadeias terminais e a incompatibilidade se dá através dos segmentos polar-apolar da molécula.

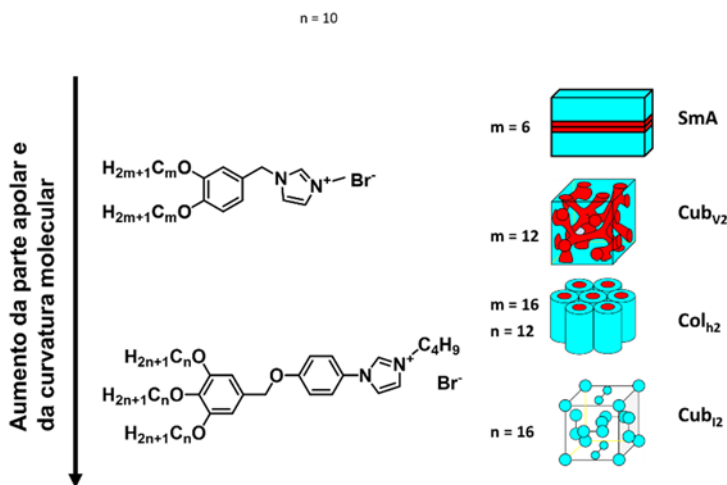


Figura 9. Exemplos de CLITs e suas mesofases com diferentes graus de organização em função do aumento da parte apolar e curvatura molecular destes; onde a cor azul apresenta a parte apolar e o vermelho a parte iônica da molécula. Cub_{v2} = mesofase cúbica bicontínua inversa e Cub₁₂ = mesofase cúbica micelar inversa.^{21,22}

No caso de mesógenos calamíticos, a microsegregação se dará a partir da combinação das cadeias apolares com os grupos polares; na Figura 10 se representa, de modo geral, as duas formas mais comuns encontradas para essas combinações. Na primeira, o mesógeno apresenta três segmentos, uma cadeia flexível (F) e uma parte iônica (I)

conectadas ambas no núcleo rígido (R), o qual tem uma sequência FRI (cadeia flexível, núcleo rígido, parte iônica); neste caso as moléculas tem um comportamento trifílico por possuir três segmentos diferentes. Na outra forma, o mesógeno divide-se em quatro segmentos conectados na ordem seguinte: cadeia flexível, núcleo rígido, cadeia flexível e parte iônica (FRFI); onde nesta há um caráter trifílico.

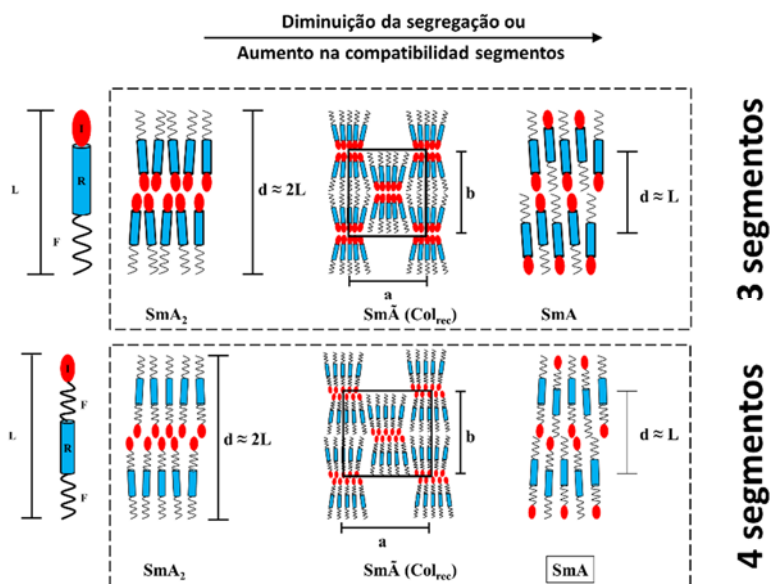


Figura 10. Tipos de mesofases mais simples encontradas para mesógenos trifílicos formados com três e quatro segmentos. F representa a parte flexível (cadeias alquílicas), R o núcleo rígido e I a parte iônica.

Na sequência FRI encontramos a formação de uma organização bilamelar, quando há uma completa incompatibilidade entre os segmentos, bilamelar modulada, caracterizada por uma segregação local, e lamelar com intercalação, a qual não tem nenhuma segregação intermolecular, como é observado na Figura 10. Na formação da organização bilamelar é possível encontrar que a distância média (d) entre cada camada será aproximadamente duas vezes o comprimento molecular (L) para esméctica A bilamelar (SmA_2) e para esméctica C bilamelar (SmC_2) tem-se o valor 1,3-1,6 vezes de L .

O aumento da parte apolar no mesógeno, mediante o tamanho e número de cadeias flexíveis, pode facilitar a obtenção de mesofases

moduladas ($Sm\tilde{A}$ e $Sm\tilde{C}$), cúbicas bicontínuas (Cub_v) ou colunar hexagonal (Col_h). As mesofases $Sm\tilde{A}$, $Sm\tilde{C}$ e Col_h estão constituídas por um grupo de mesógenos alinhados formando fitas; onde estas arranjam-se em um a rede reticular retangular, oblíqua e hexagonal, respetivamente.

Os mesógenos com quatro segmentos, sequência FRFI, podem apresentar o mesmo comportamento que os trifílicos FRI; porém, a introdução de uma parte flexível, conhecido como cadeia espaçadora, entre o núcleo rígido (R) e parte iônica (I) é uma variável a mais para obtenção de específicas mesofases. Por exemplo, quando a cadeia espaçadora é menor que a cadeia terminal, favorece-se a formação de mesofases bilamelares e, no caso contrário, pode formar uma lamelar com intercalação. Para obtenção de mesofases $Sm\tilde{A}$, $Sm\tilde{C}$, Cub_v e Col_h é preciso aumentar o tamanho e o número das cadeias terminais, além de reduzir o tamanho da cadeia espaçadora.

A parte iônica do mesógeno está constituída por um cátion (carga positiva) ou um ânion (carga negativa) orgânico; sendo o primeiro o mais encontrado em mesógenos, na literatura, por serem mais fáceis de sintetizar que os aniônicos. Algumas das formas de incorporar a carga positiva no mesógeno é o uso de bases nitrogenadas (*N*-heterociclos e aminas terciárias); estas bases são submetidas a uma reação de *Menshutkin*, onde trata-se da quaternização (formação de sal) destas a partir da reação com um haleto de alquila. Na Figura 11 são mostradas exemplos de *N*-heterociclos.^{22,23,24,25,26,27,28,29,30} Cabe mencionar que alguns destes heterociclos têm sido estudados para ser aplicados em células solares sensibilizadas por corante,^{31,32,33,34,35} baterias de lítio³⁶ e sódio,^{34,37,38} condutores iônicos,^{39,40,41,42,43,44} eletrodos⁴⁵ e capacitores^{46,47} em sua forma de líquidos iônicos ou CLITs.

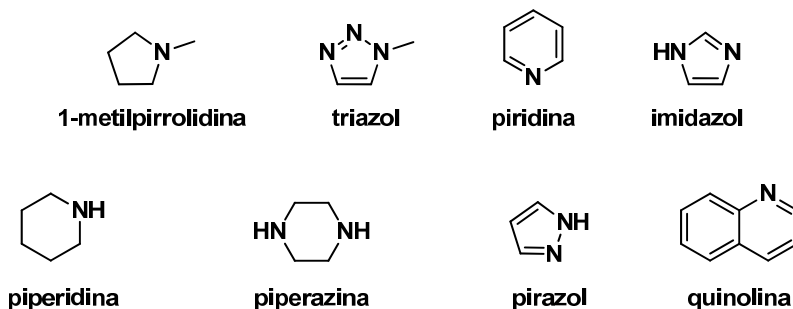


Figura 11. Exemplos de *N*-heterociclos usados para a obtenção de CLITs.

O cátion imidazólio, gerado a partir do imidazol, é uma das unidades com carga positiva mais encontradas na literatura para desenvolver CLITs e líquidos iônicos.^{48,49} Os CLITs reportados com este cátion apresentam diferentes anisometrias moleculares; sendo possível classificá-los em quatro categorias, Figura 12, dependendo da estrutura molecular destes. Na primeira, o mesógeno encontra-se constituído só pelo íon imidazólio e cadeias alquílicas (Figura 12a),^{35,43,47} na segunda, o cátion faz parte do núcleo mesogênico (núcleo rígido)^{24,45} como é observado na Figura 12b; na terceira, o íon imidazólio está unido ao núcleo rígido por uma cadeia espaçadora flexível (Figura 12c);^{50,51,52} e na última, os mesógenos têm uma forma de cunha (Figura 12d).^{40,41,44}

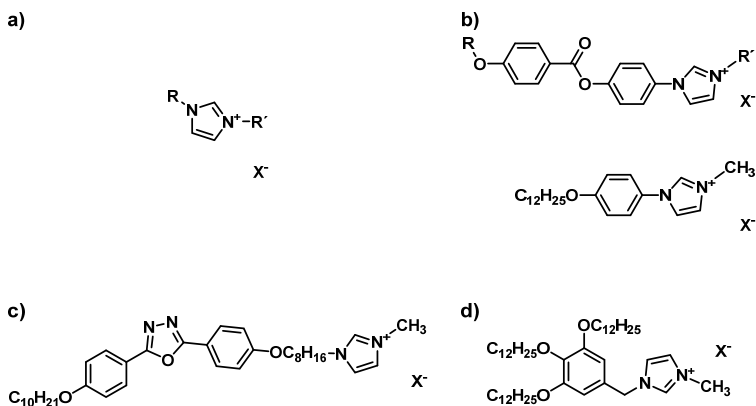


Figura 12. Exemplos de anisometrias moleculares encontradas em CLITs. R e R' = cadeias alquílicas e X = contraíon.

Os últimos três tipos, de estruturas moleculares, têm uma maior diversidade de mesofases reportadas, comparados com o primeiro, justamente porque apresentam diferentes contraste estruturais e/ou curvaturas moleculares. As mesofases observadas são esmétricas bilamelares, cúbicas bicontínuas, colunares e cúbicas micelar; a obtenção destas estão em função do aumento no número e no tamanho das cadeias terminais do mesógeno como foi mostrado na Figura 9. Contudo, a obtenção de mesógenos com esse tipo de estruturas radica, principalmente, em ter materiais com mais de uma mesofase e suas propriedades dependam destas. Um exemplo deste tipo é o reportado por Kato *et al* em 2015,⁵³ Figura 13a, onde a condutividade iônica do

material é maior na mesofase colunar hexagonal (Col_h) que na cúbica bicontínua (Cub_v). Existem outros trabalhos reportados por Kato et al., Figura 13b, onde demonstra que a propriedade de condução iônica pode ser em 0-, 1-, 2- e 3-dimensões para mesofases cúbica micelar, colunar hexagonal, esmética e cúbica bicontínua,^{40,41,44,53} respectivamente.

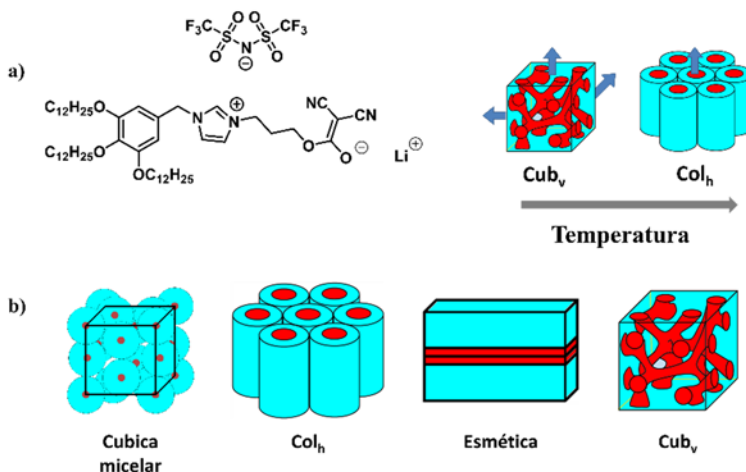


Figura 13. a) Exemplo de CLIT estudado por Kato et al. e as mesofases apresentadas, bem como a direção da condutividade (representada por seta azul). b) Representação esquemática dos arranjos nas mesofases com condutividade iônica em 0-, 1-, 2- e 3-dimensões, da esquerda para direita.

Como foi mencionado os CLITs são materiais promissores em aplicações tecnológicas, onde é visado explorar a condutividade iônica anisotrópica ou isotrópica de suas mesofases juntamente com as propriedades adequadas de auto-organização, baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e ampla janela eletroquímica destes. Por todas estas razões, é de suma importância a sínteses de novos materiais que ajudem em um melhor entendimento da relação estrutura-propriedade em CLITs, permitindo, assim, de poder projetar materiais com aplicações tecnológicas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

A presente tese tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar moléculas com diferentes contrastes estruturais (polar-apolar e flexível-rígido) capazes de apresentar comportamento de um cristal líquido iônico, assim como estudar a relação estrutura-propriedade líquido cristalina destes.

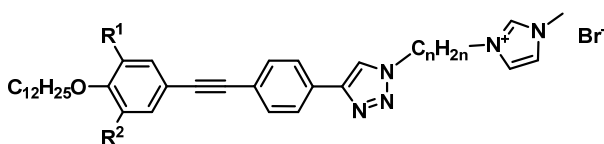
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sínteses de compostos intermediários para obtenção de moléculas-chaves e finais.
- Síntese, caracterização e estudo sistemático de compostos calamíticos intermediários contendo o heterociclo 1,2,3,-triazol, variando o número de cadeias alcóxi terminais e o tamanho na cadeia espaçadora.
- Síntese, caracterização e estudo sistemático dos compostos iônicos contendo o íon *N*-metilimidazólio no mesógeno.
- Caracterização dos compostos intermediários e finais por meio de ponto de fusão, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas;
- Determinação das temperaturas e energias de transição por calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos compostos finais, bem como avaliar a estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA).
- Estudo das propriedades mesomórficas dos compostos finais através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX) e Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. PLANEJAMENTO DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS E MOLÉCULAS-ALVO

Baseando-se na importância dos cristais líquidos iônicos termotrópicos bem como na diversidade de mesofases obtidas através diferentes anisometrias moleculares, foi proposta a síntese de sete compostos iônicos finais para avaliar as propriedades mesomórficas destes em função do número de cadeias alcóxi terminais laterais e do tamanho da cadeia espaçadora alquílica que separa a parte iônica da unidade mesogênica na molécula, como é apresentado na Figura 14.



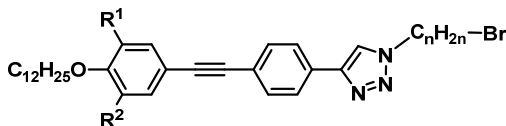
$1C_nIm$) $n = 12$ e $R^1 = R^2 = H$

$2C_nIm$) $n = 4, 8$ ou 12 ; $R^1 = H$ e $R^2 = OC_{12}H_{25}$

$3C_nIm$) $n = 4, 8$ ou 12 ; $R^1 = R^2 = OC_{12}H_{25}$

Figura 14. Moléculas-alvo sintetizadas neste trabalho com diferentes cadeias alcóxi terminais e diferentes tamanhos da cadeia espaçadora ($n = 4, 8$ e 12).

O planejamento das moléculas-alvo iônicas se deu a partir da reação de *Menschutkin*, onde ocorre geralmente uma reação de substituição bimolecular (S_N2)⁵⁴ empregando um haleto de alquila e uma base orgânica nitrogenada terciária. Esta reação foi empregada na síntese dos haletos $1C_{12}Br$, $2C_nBr$ e $3C_nBr$ assim como compostos intermediários, Figura 15.



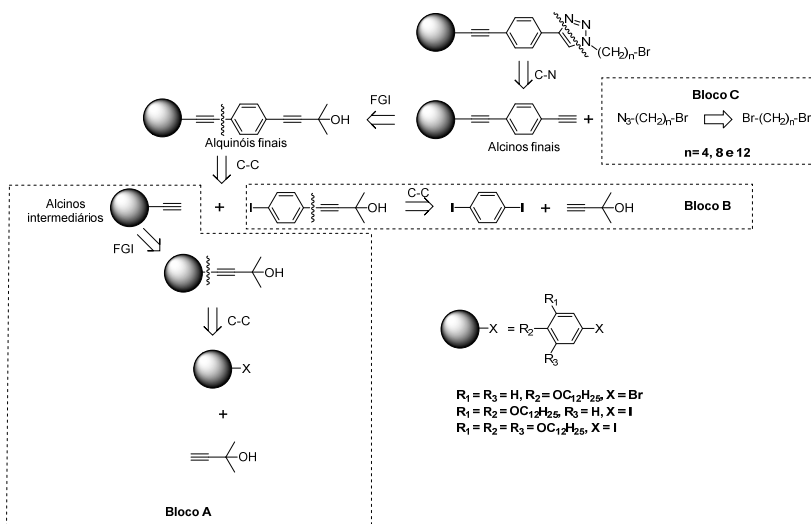
$1C_nBr$) $n = 12$ e $R^1 = R^2 = H$

$2C_nBr$) $n = 4, 8$ ou 12 ; $R^1 = H$ e $R^2 = OC_{12}H_{25}$

$3C_nBr$) $n = 4, 8$ ou 12 ; $R^1 = R^2 = OC_{12}H_{25}$

Figura 15. Brometos, contendo o heterociclo 1,2,3-triazol, utilizados para obter as moléculas-alvo através da reação de *Menschutkin*.

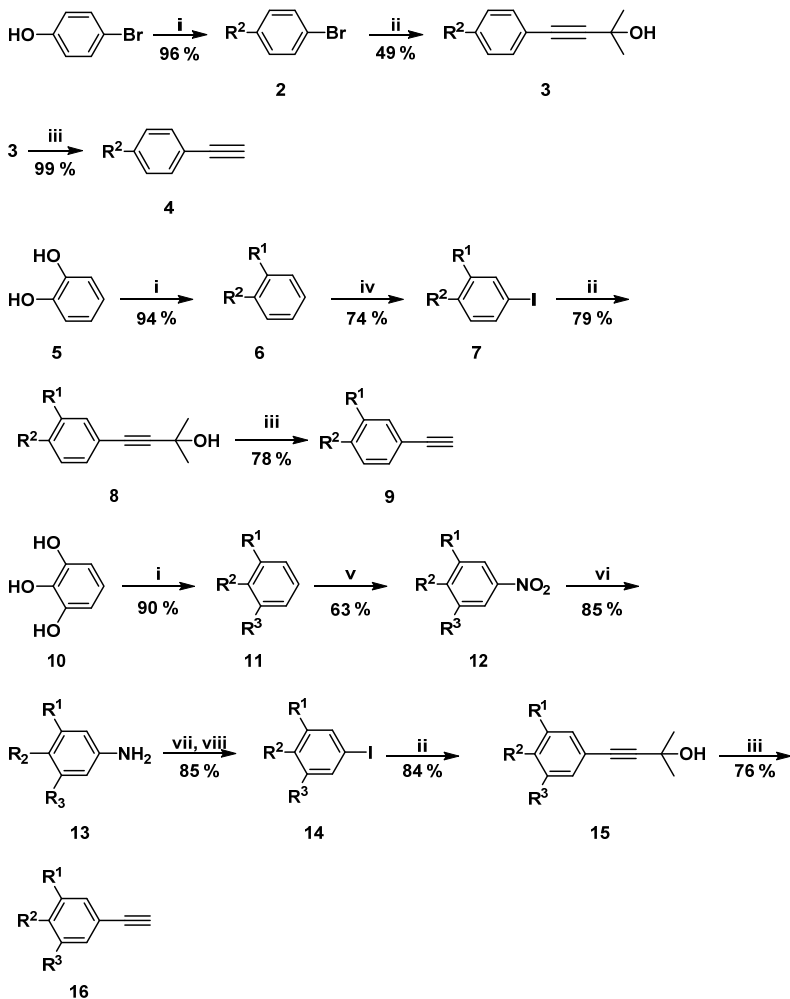
Para a obtenção dos compostos intermediários e finais foi realizada uma análise retrossintética para se determinar os blocos de construção da síntese, conforme Esquema 1.



Esquema 1. Análise retrossintética para obtenção dos compostos **1C₁₂Br**, **2C_nBr** e **3C_nBr**.

3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Para a síntese dos cristais líquidos iônicos, primeiramente foram preparados os arilalcinos terminais **4**, **9** e **16** que se encontram no bloco A da retrossíntese (Esquema 1) a partir de 4-bromofenol, catecol e pirogalol, como é observado no Esquema 2. A primeira reação, na preparação destes alcinos, é uma eterificação de Williamson entre os fenóis **1**, **5** e **10** com o 1-bromododecano como agente de alquilação, carbonato de potássio como base e butan-2-ona (para o alcino **4**) ou DMF (para os alcinos **9** e **16**) como solvente.



Esquema 2. Rota de síntese dos alcinos terminais **4**, **9** e **16**. Reagentes e condições i) $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona, refluxo, 24 horas; ii) 2-metilbut-3-in-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , 60°C , 6 h; iii) KOH , K_3PO_4 , Tolueno, 120°C , 30 min; iv) NIS , TFA , acetonitrila, v) HNO_3 (70% m/v), SiO_2 , CH_2Cl_2 ; vi) H_2 , Pd/C (10%), THF ; vii) HBF_4 , NaNO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$, 15°C ; viii) I_2 , KOAc , éter 18-coroa-6, CHCl_3 .

A fim de se continuar a síntese dos alcinos, é preciso obter os haletos de arila **7** e **14**, projetados na retrosíntese, que são necessários para o acoplamento C-C. No caso do alcino terminal **9**, a segunda etapa

reacional foi a iodação do catecol alquilado (**6**) fazendo uso da *N*-iodosuccimida (NIS) como agente de iodação, ácido trifluoracético (TFA) como catalisador e acetonitrila como solvente.⁵⁵ Cabe mencionar que também existia a possibilidade de se obter o brometo de arila, utilizando a *N*-bromosuccinimida, mas os iodetos são mais reativos nas reações de acoplamento. Para o haleto de arila **14**, derivado do pirogalol, foi realizada uma sequência de reações para se introduzir o iodeto na posição desejada; onde a segunda etapa é a nitração do composto **11** empregando nitrito de sódio, ácido nítrico, sílica gel e diclorometano com solvente.⁵⁶ Continuando é feita a redução catalítica do composto nitrado (**12**) à amina (**13**) com hidrogênio molecular e Pd/C 10% como catalisador. Posteriormente, é realizada a diazotização da amina com o ácido tetrafluorbórico, nitrito de sódio e controlando-se a temperatura; ditas condições são necessárias para se obter o sal de diazônio com tetrafluorborato. Por último, foi gerado o composto iodado **14** com o sal de diazônio, iodo molecular, acetato de potássio, éter 18-coroa-6 e clorofórmio como solvente.

Tendo os haletos de arila (**2**, **7** e **14**) foi realizado o acoplamento de Sonogashira com o alcino 2-metilbut-3-in-2-ol utilizando-se o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como pré-catalisador e o CuI como catalisador nesta reação.⁵⁷ O mecanismo desta reação de acoplamento é apresentado na na Figura 16.

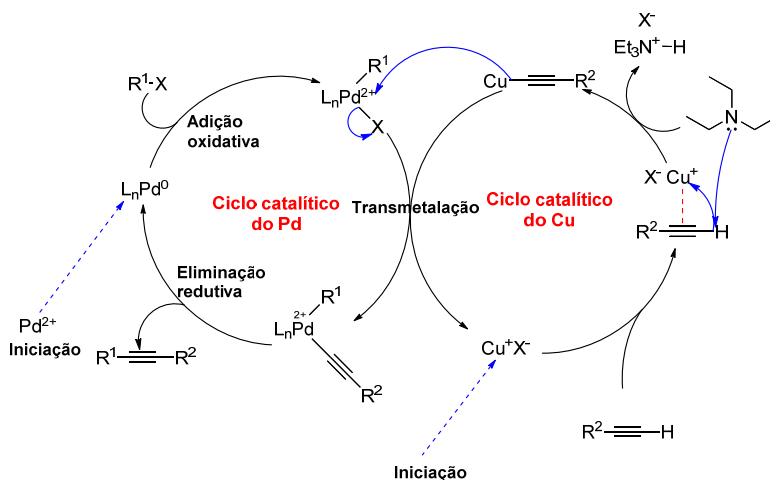


Figura 16. Mecanismo proposto na literatura para o acoplamento de Sonogashira.⁵⁸

A espécie química que começa o principal ciclo catalítico é o Paládio(0), podendo ser utilizado como Pd(0) ou gerado a partir de diferentes fontes de Pd(II) por meio de uma redução com uma base. Neste mecanismo, o Pd(0) sofre um adição oxidativa, passando para o estado de oxidação de +2, com o R¹-X como agente oxidante. A segunda etapa neste ciclo é a transmetalção do acetileno, trocando o Cu(I) para o Pd(II). Por último, ocorre a eliminação reductiva onde se forma o acoplamento C-C e regenera o Pd(0). No ciclo catalítico do cobre, empregando-se uma base orgânica, este é o responsável por gerar os acetiletos usados no ciclo do paládio.

A última reação do bloco de construção A é desproteção do grupo acetileno para gerar os alcinos terminais **4**, **9** e **16**; onde se utilizou uma mistura KOH-K₃PO₄ em tolueno, que se mostrou eficiente em rendimento e tempo de reação.⁵⁹ Para a desproteção deste tipo de compostos, 4-aryl-2-metil-3-butin-2-óis, é preciso o emprego de uma base forte para extrair o próton ácido do grupo álcool; uma vez formado o alcóxi composto, ele decompõe-se no respectivo acetileno e acetona. O acetileno, que é uma base, gera o alcino terminal por desprotonação de outro grupo álcool ou água. Cabe mencionar que a base forte, especificamente hidróxido, é um catalisador porque pode se regenera no final da reação como é observado na Figura 17.

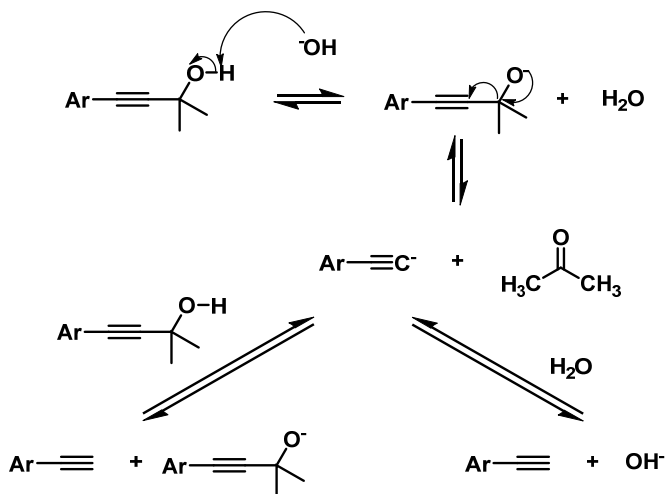


Figura 17. Mecanismo para a reação de desproteção dos alcinos a partir de estrutura 4-Aril-2-metil-3-butin-2-ol.

Os alcinos **4**, **9** e **16** foram caracterizados por RMN ^1H de 200 MHz, na Tabela 1 encontra-se a designação dos hidrogênios aromáticos e do acetileno destes. Em modo de exemplo, se apresenta o espectro para o composto 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (**4**) na Figura 18. Neste observa-se dois sinais desdobrados em 7,41 e 6,82 ppm, com forma de duplete, correspondentes aos hidrogênios \mathbf{H}_A e \mathbf{H}_X ($^3J_{AX} = 8,8$ Hz), mas cabe mencionar que os hidrogênios neste sistema aromático não são magneticamente equivalentes. Em campo mais alto, foi observado um tripleto em 3,94 ppm ($^3J = 6,5$ Hz) correspondente aos hidrogênios alfa (\mathbf{H}_C) ao oxigênio da cadeia alcóxi; continuando, o simpleto em 2,98 ppm, referente ao hidrogênio \mathbf{H}_B do acetileno terminal. Os metilenos restantes da cadeia alcóxi aparecem na forma de dois multipletos, 1,77 e 1,40 ppm, e a integral destes corresponde ao número de hidrogênios faltantes dos grupos $-\text{CH}_2-$. Por último, o tripleto em 0,88 ppm ($^3J = 6,1$ Hz) corresponde aos hidrogênios do grupo metila ($-\text{CH}_3$).

Tabela 1. Dados de RMN ^1H para os compostos **4**, **9** e **16** na região de campo baixo junto com o sinal do hidrogênio do acetileno terminal.

Composto	Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade e Acoplamento (Hz)	Atribuição e integração
4	7,41	d, $^3J = 8,8$	Ar-H, 2
	6,82	d, $^3J = 8,8$	Ar-H, 2
	2,98	s	$\text{C}\equiv\text{C-H}$, 1
9	7,06	dd, $^3J = 8,2$ e $^4J = 1,8$	Ar-H, 1
	6,99	d, $^4J = 1,8$	Ar-H, 1
	6,79	d, $^3J = 8,2$	Ar-H, 1
16	2,98	s	$\text{C}\equiv\text{C-H}$, 1
	6,69	s	Ar-H, 2
	2,99	s	$\text{C}\equiv\text{C-H}$, 1

Os espectros do composto 1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (**9**) e o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (**16**), em anexos, apresentam uma diferença no número de sinais na região aromática por efeito no número de substituintes (cadeias alcóxi) no anel benzênico; ver Tabela 1. Os sinais de hidrogênio das cadeias alcóxi destes têm mesmo deslocamento químico do composto **4** porém as integrações são 2 e 3 vezes maiores, respectivamente.

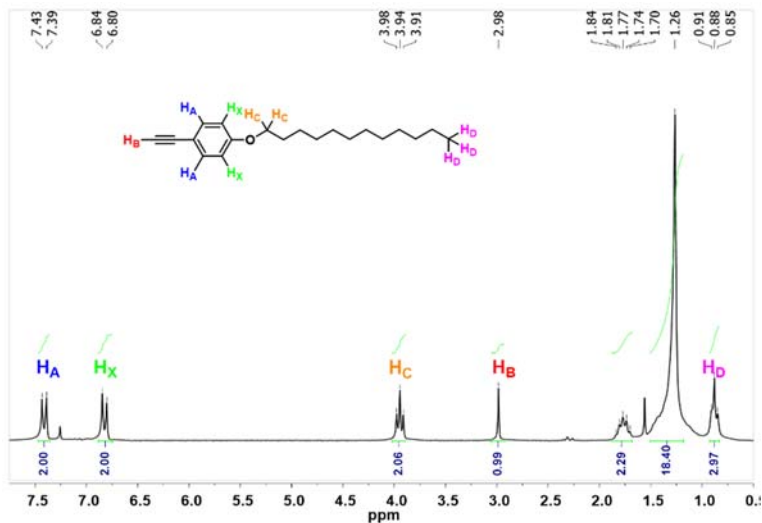
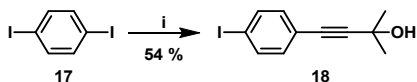


Figura 18. Espectro de RMN ^1H para o 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (**4**) em CDCl_3 (200 MHz).

Continuando com a rota sintética, foi gerado o composto que corresponde ao bloco B (Esquema 1). Na equação química (1) apresenta-se a síntese deste a partir do acoplamento Sonogashira entre o 1,4-diiodobenzeno (**17**) e o composto 2-metilbut-3-in-2-ol; usando o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e CuI como catalisadores e Et_3N como solvente. Na reação se utilizou a mesma proporção equimolar de reagentes resultando em um rendimento de 54 % do produto **18**.



Equação 1

Síntese do composto 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**). Condições de reação: 2-metilbut-3-in-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , temperatura ambiente, 12 h.

No espectro de RMN ^1H , Figura 19, para o composto 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**), foram observados dois sinais em forma de dupletos na região aromática (7,64 e 7,13 ppm) que correspondem aos hidrogênios H_A e H_X ; a forma de duplete é devido à baixa resolução dos sinais, já que os hidrogênios não são magneticamente equivalentes no anel benzênico. O próton do grupo

hidroxila observa-se em 1,99 ppm e, finalmente, o das duas metilas em 1,61 ppm.

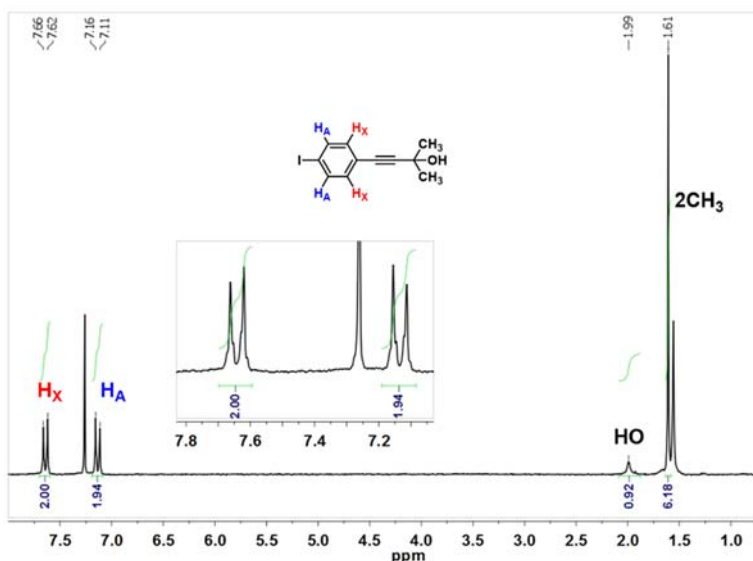
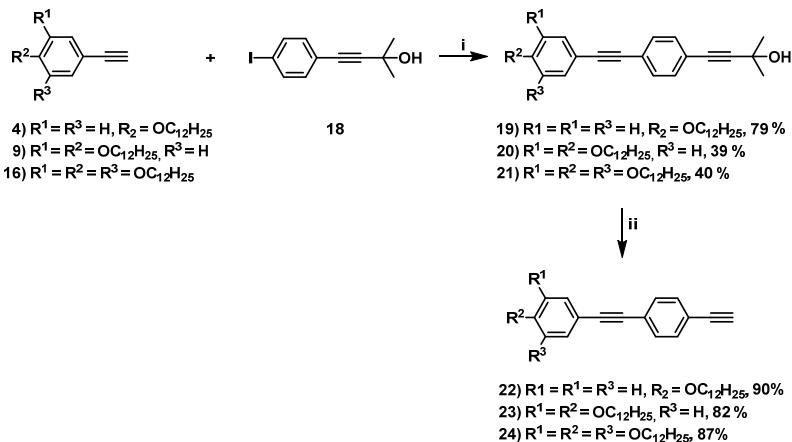


Figura 19. Espectro de RMN ^1H para o 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**) em CDCl_3 (200 MHz) com ampliação da região aromática.

Uma vez sintetizados os compostos pertencentes ao bloco A e B, procedeu-se com a síntese dos alcinos finais, contemplados na retrossíntese, apresentada no Esquema 3. A primeira reação é um acoplamento C-C entre o 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**) e os alcinos terminais **4**, **9** ou **16** para gerar os 4-{4-[(aril)etil]fenil}-2-metilbut-3-in-2-óis com uma, duas e três cadeias (**19**, **20** e **21**). As condições reacionais foram o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e CuI como pré-catalisado e catalisador, respectivamente; Et_3N como base e agente redutor e THF como solvente. Finalmente, foi realizada a desproteção do grupo acetileno para formar os alcinos finais **22**, **23** e **24** utilizando-se KOH , K_3PO_4 , tolueno, a $120\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 15-30 min.



Esquema 3. Sínteses dos alcinos finais 22, 23 e 24. Reagentes e condições: i) $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , Et_3N , THF, $60^\circ C$, 6 h; ii) KOH , K_3PO_4 , Tolueno, $120^\circ C$, 15-30 min.

Os alcinos **22**, **23** e **24** foram caracterizados por RMN 1H de 200 MHz, na Tabela 2 encontra-se a designação dos hidrogênios aromáticos e do acetileno destes. Em modo de exemplo, se apresenta o espectro para o composto 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**23**) na Figura 20 que têm duas cadeias terminais na sua estrutura. O RMN 1H deste mostrou um espectro similar ao composto **9** (ver anexos) com a adição de um sinal em 7,45 ppm que corresponde aos hidrogênios H_E e H_N que tem um deslocamento químico similar em virtude de sua posição *orto* ao grupo acetileno. Os sinais dos hidrogênios aromáticos H_A , H_X e H_M foram observados em 7,09, 7,03 e 6,83, com um desdobramento de duplo-duplete, duplete e duplete, respectivamente; têm uma constante de acoplamento de 8,2 ($^3J_{AM}$) e 1,8 ($^4J_{AX}$) Hz. Os sinais observados em 4,01, 1,83, 1,38 e 0,88 ppm corresponderam a todos os hidrogênios da cadeia alcóxi. Por último, tem-se o próton do grupo acetileno (H_B) em 3,16 ppm.

Os espectros do composto 1-(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**22**) e o 1,2,3-tris(dodecilcoxi)-5-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**24**), em anexos, apresentaram mesmo perfil nos sinais que seus respectivos alcinos de partida (**4** e **16**) com adição do sinal em volta de 7,45 ppm corresponde aos hidrogênios H_E e H_N .

Tabela 2. Dados de RMN ^1H para os compostos **22**, **23** e **24** na região de campo baixo junto com o sinal do hidrogênio do acetileno terminal.

Composto	Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade e Acoplamento (Hz)	Atribuição e integração
22	7,53 – 7,41	m	Ar-H, 6
	6,87	d, $^3J = 8,6$	Ar-H, 2
	3,16	s	C≡C-H, 1
23	7,45	s	Ar-H, 4
	7,09	dd, $^3J = 8,2$ e $^4J = 1,8$	Ar-H, 1
	7,03	d, $^4J = 1,8$	Ar-H, 1
	6,83	d, $^3J = 8,2$	Ar-H, 1
24	3,16	s	C≡C-H, 1
	7,45	s	Ar-H, 4
	6,72	s	Ar-H, 2
	3,17	s	C≡C-H, 1

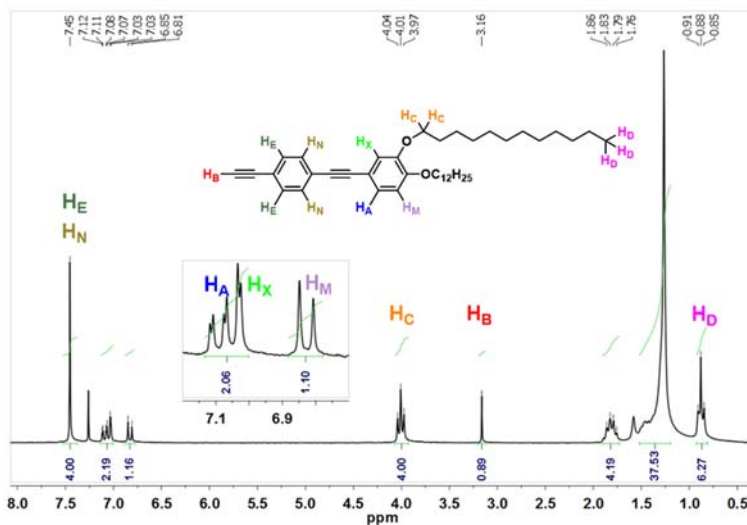
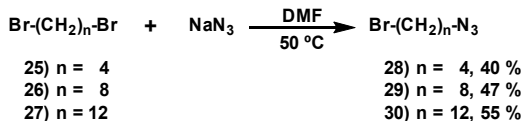


Figura 20. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (**23**) em CDCl_3 com ampliação na região aromática.

A síntese das bromoazidas **28**, **29** e **30**, que encontram-se no bloco C do Esquema 1, foram obtidas a partir dos correspondentes dibromoalcanos de cadeia simples (não-ramificada) (**25**, **26** e **27**) e azida de sódio (NaN_3), como é apresentado no Esquema 4. A reação é *via*

substituição nucleofílica bimolecular, onde o carbono ligado ao bromo sofre um ataque nucleofílico da azida e, empregando-se o DMF como solvente, esse ataque é favorecido por ser um solvente polar aprótico.



Esquema 4. Síntese das bromoazidas de cadeia simple **28**, **29** e **30**.

Na Figura 21 são apresentados os espectros de RMN ^1H das três bromoazidas, onde se observa um tripleto em aproximadamente 3,40 ppm para os hidrogênios do $-\text{CH}_2-\text{Br}$ e outro em 3,33 ppm para os do $-\text{CH}_2-\text{N}_3$. No caso do composto 1-azido-4-bromobutano (**28**) tem-se mais dois sinais em 1,95 e 1,75 ppm que correspondem aos prótons da metila beta ao bromo e a azida, respectivamente.

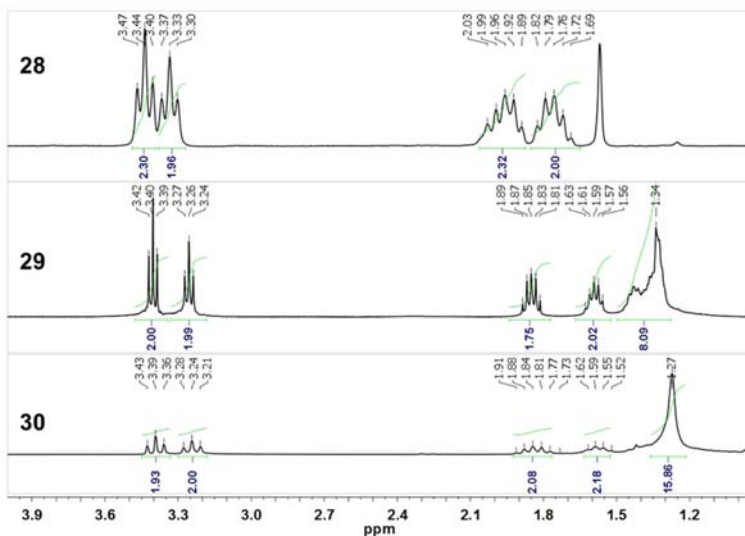


Figura 21. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) das bromoazidas de cadeia simples (**28-30**) em CDCl_3 .

O espectro do composto 1-azido-8-bromooctano (**29**) e 1-azido-12-bromododecano (**30**) contém os sinais anteriores mais um sinal em aproximadamente 1,38 ppm, os quais são atribuídos para os prótons dos

demais metilenos, onde a integral do sinal corresponde a 8H e 16H, respetivamente.

Tendo os alcinos finais (**22-24**) e as bromoazidas de cadeia simples (**28-30**) prosseguiu-se com a síntese dos brometos de 1,2,3-triazol com diferentes tamanhos de cadeia espaçadora, Figura 22, através da reação clique catalisada com Cu(I).⁶⁰

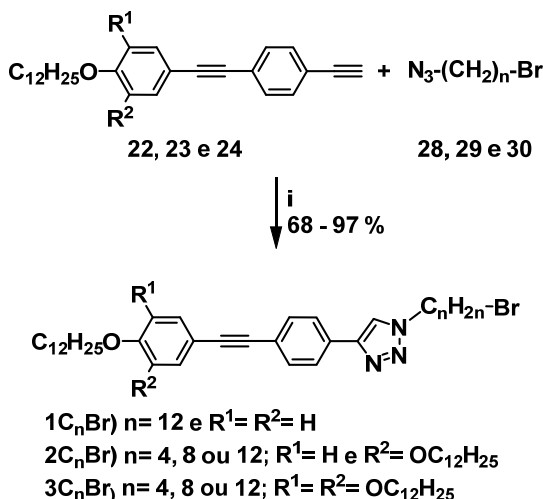


Figura 22. Sínteses dos brometos com o heterociclo 1,2,3-triazol e diferentes tamanho da cadeia espaçadora. Condições de reação: i) CuI, *N*-etil-*N*-isopropilpropan-2-amina, DCM.

O mecanismo da reação clique é conhecido como uma cicloadição 1,3-dipolar [4+2], onde são envolvidos 4 elétrons π a partir do 1,3-dipolo e dois a partir do dipolarófilo. Na cicloadição de acetileno-azida comumente é empregado o Cu(I) como catalisador, onde o uso deste não segue um mecanismo de uma cicloadição 1,3-dipolar concertada. Na Figura 23 é apresentado o mecanismo proposto para a cicloadição catalisada com Cu(I) reportado na literatura.⁶¹ Neste mecanismo, o Cu(I) e o acetileno terminal formam um complexo cobre-acetileno (**a**) e, posteriormente, a base extrai o próton do acetileno; depois dessa etapa, gerar um complexo de cobre com acetileno de cobre(I) (**b**). Continuando, o cobre enriquecido com os elétrons π coordena reversivelmente a azida, fornecendo o complexo no passo **c** que depois, gera o complexo binuclear (**d**) por um arranjo de elétrons

entre o acetileno e azida. Em seguida, tem-se a formação da segunda ligação C-N, onde é eliminado um cobre(I) e formado o 1,2,3-triazolilideno de cobre (e). Finalmente, o 1,2,3-triazol é formado pela protonólise da ligação C-Cu(I) com o ácido conjugado da base ($[H-B]^+$) que foi gerada no passo **b**.

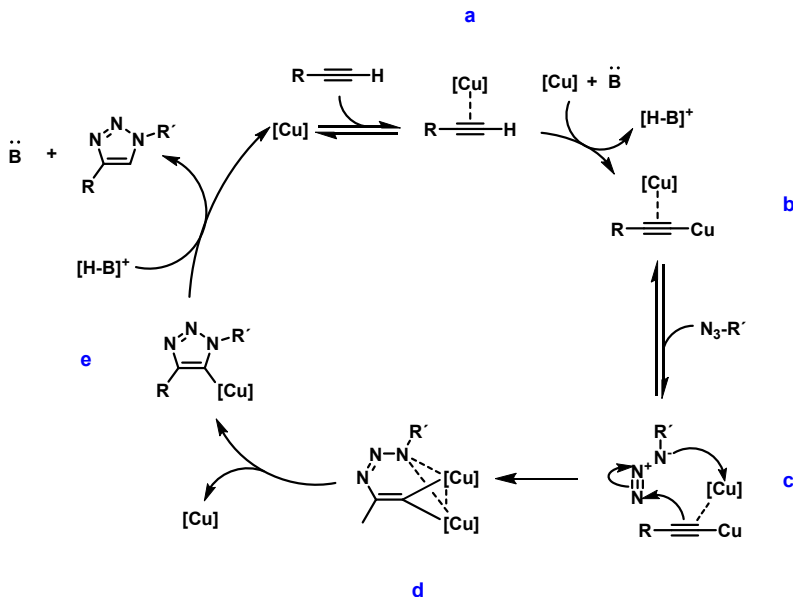


Figura 23. Mecanismo proposto na literatura para a cicloadição alcino-azida.⁶¹

Os setes brometos contendo triazol foram caracterizados por RMN 1H , na Tabela 3 são mostrados os sinais mais importantes encontradas para todos estes e em anexos os espectros deles. Com esses sinais pode se corroborar a formação do heterociclo 1,2,3-triazol a través do deslocamento químico dos hidrogênios do anel benzênico, comparado com os alcinos de partida (**22**, **23** e **24**), e dos hidrogênios do metileno ligados neste; por outro lado, observa-se o sinal dos hidrogênios do metileno alfa ao bromo sem mudança no deslocamento químico comparando com as bromoazidas de partida (**28**, **29** e **30**).

Tabela 3. Deslocamento químico em comum para as series **1C₁₂Br**, **2C_nBr** e **3C_nBr** em CDCl₃ por RMN ¹H.

Deslocamento químico (ppm)	Multiplicidade	Atribuição e integração
7,8	d	Ar-H, 2
7,8	s	Triazol-CH, 1
7,6	d	Ar-H, 2
4,4	t	Triazol-CH ₂ , 2
3,4	t	Br-CH ₂ , 2

Em modo de exemplo é mostrado o espectro do composto **2C₄Br**, na Figura 24, o qual possui em sua estrutura duas cadeias alcóxi terminais e uma cadeia espaçadora com quatro carbonos. Em aproximadamente 7,81 ppm observa-se a sobreposição de dois sinais, um duplete e um simpleto, dos prótons **H_E** e do próton do triazol. O sinal em 7,57 ppm acopla com o **H_E** ($^3J_{NE} = 8,4$ Hz) e é atribuído ao próton **H_N**. O duplo-duplete em 7,10 ppm corresponde ao hidrogênio **H_A**, localizados no sistema de spin AXM, que tem constantes de acoplamento de $^3J_{AM} = 8,2$ e $^4J_{AX} = 1,9$ Hz. Continuando, têm-se dois dupletos em 7,05 ppm com uma constante de acoplamento $^4J_{XA} = 1,9$ H, para o **H_X**, e em 6,83 ppm com uma $^3J_{MA} = 8,2$ Hz para o **H_M**. Para os prótons **H_B**, **H_C** e **H_G** dos metilenos ligados ao triazol, à cadeia alcóxi e ao bromo, os sinais apresentam-se como tripletos em 4,46, 4,01 e 3,45 ppm; onde as integrais dos sinais têm uma relação de 2:4:2, respectivamente. A relação das integrais assim como o deslocamento químico são condizentes com a estrutura deste composto. Na região de 2,26-1,73 ppm observa-se dois multipletos que correspondem aos prótons do metileno em posição beta ao triazol (-CH₂-CH₂-triazol) e beta ao oxigênio (-CH₂-CH₂-O). Por último, tem-se os sinais em aproximadamente 1,42 e 0,88 ppm que são assinalados para os hidrogênios dos metilenos faltantes das cadeias alcóxi terminais e dos grupos metila desta (**H_D**).

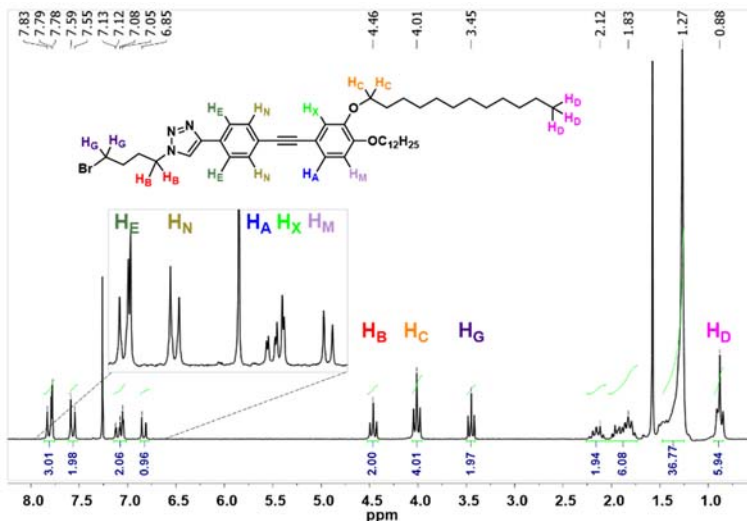


Figura 24. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 4-(4-([3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etiril)fenil)-1-(4-bromobutil)-1H-1,2,3-triazol (**2C4Br**) em CDCl_3 .

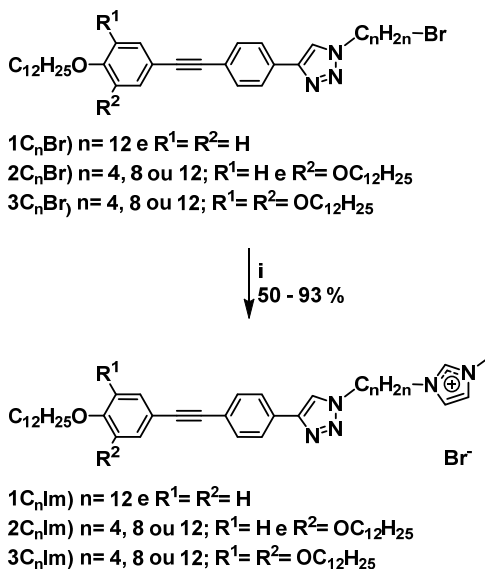
Outra caracterização realizada dos brometos contendo triazol foi a espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) com fotoionização a pressão atmosférica (APPI); os dados obtidos são mostrados na Tabela 4. Em todos os espectros foi observada a distribuição isotópica de compostos que contém um átomo de bromo, caracterizada por ter dois picos com intensidade similar e uma diferença de massa de 2 Da. Essas observações são explicadas pela abundância isotópica do bromo 79 e 81.

Todos os triazóis foram analisados por Microscopia Óptica de Luz Polarizada à procura de uma propriedade líquido cristalina destes. Dos setes compostos, só o **1C12Br** apresentou mesomorfismo, o qual será descrito na seção 3.3.

Uma vez sintetizados e caracterizados os brometos contendo triazol prosseguiu-se com a sínteses dos compostos iônicos finais contendo o íon 1-metilimidazólio. No Esquema 5 apresenta-se a rota sintética destes, usando a reação de *Menschutkin* entre os brometos contendo 1,2,3-triazol e o 1-metilimidazol. A reação foi realizada em um sistema semifechado empregando micro-ondas como fonte de aquecimento.

Tabela 4. Resultados obtidos por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) dos compostos **1C₁₂Br**, **2C_nBr** e **3C_nBr** (n= 4, 8 ou 12) comparados com sua massa calculada.

Composto	Fórmula molecular [M+H] ⁺	Massa _{calc} [M+H] ⁺	Massa _{enc} [M+H] ⁺
1C₁₂Br	[C ₄₀ H ₅₈ BrN ₃ O+H] ⁺	676,3837 e 678,3816	676,3836 e 678,3823
2C₄Br	[C ₄₄ H ₆₆ BrN ₃ O ₂ +H] ⁺	748,4412 e 750,4391	748,4416 e 750,4402
2C₈Br	[C ₄₈ H ₇₄ BrN ₃ O ₂ +H] ⁺	804,5038 e 806,5017	804,5028 e 806,5017
2C₁₂Br	[C ₅₂ H ₈₂ BrN ₃ O ₂ +H] ⁺	860,5664 e 862,5643	860,5658 e 862,5648
3C₄Br	[C ₅₆ H ₉₀ BrN ₃ O ₃ +H] ⁺	932,6239 e 934,6218	932,6222 e 934,6221
3C₈Br	[C ₆₀ H ₉₈ BrN ₃ O ₃ +H] ⁺	988,6865 e 990,6844	988,6856 e 990,6852
3C₁₂Br	[C ₆₄ H ₁₀₆ BrN ₃ O ₃ +H] ⁺	1044,7491 e 1046,7470	1044,7465 e 1046,7468



Esquema 5. Sínteses dos compostos iônicos finais **1C₁₂Im**, **2C_nIm** e **3C_nIm**. Condições: i) 1-metilimidazol, micro-ondas 50 W, 90 °C, 10 min.

Os sete compostos-alvo foram caracterizados por RMN ^1H , apresentados em anexos conforme o aumento do número de cadeias alcóxi e o tamanho da cadeia espaçadora. Nestes podem se destacar cinco sinais importantes que indicam a obtenção dos compostos iônicos. Primeiramente, um simpleto em aproximadamente 10,7 ppm correspondente ao hidrogênio H^1 do heterociclo imidazol, que encontra-se mais desblindado pelo efeito da carga positiva diminuir a densidade eletrônica. Os seguintes sinais são atribuídos para os prótons H^2 e H^3 do imidazol em aproximadamente 7,2 ppm que têm uma integração para 2H, onde podem sair com o mesmo ou diferente deslocamento químico. Continuando, tem-se o tripleto em 4,3 ppm dos hidrogênios do metileno ligado ao imidazol (H_C); o deslocamento químico desses hidrogênios muda de 3,4 para 4,3 ppm, confirmando a substituição do bromo pelo 3-metilimidazol. O último sinal é o simpleto em aproximadamente 4,1 ppm dos prótons do grupo metila ligados ao imidazol ($\text{CH}_3\text{-Im}$). Em modo de exemplo é apresentado o espectro do composto $3\text{C}_{12}\text{Im}$ na Figura 25.

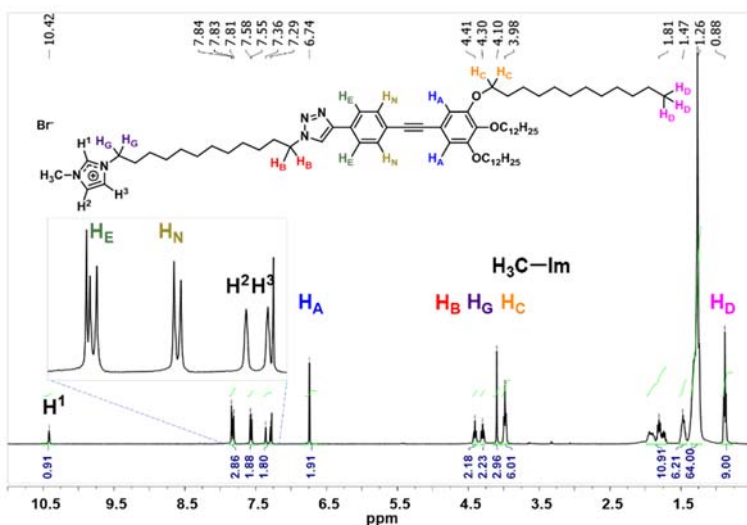


Figura 25. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{12-[4-(4-{3,4,5-tris(dodeciloxy)fenil}etnil)fenil]-1H-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1H-imidazólio ($3\text{C}_{12}\text{Im}$) em CDCl_3 .

Também, os compostos finais foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), onde os dados obtidos são mostrados na Tabela 5. Em todos os espectros de massas observou-se a massa exata da molécula contendo na estrutura o íon imidazólio. A análise foi realizada com uma fonte de fotoionização à pressão atmosférica (APPI) e um analisador de massa microTOF.

Tabela 5. Resultados obtidos por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) dos compostos **1C₁₂Im**, **2C_nIm** e **3C₁Im** (n= 4, 8 ou 12) comparados com sua massa calculada.

Composto	Fórmula molecular [M-Br] ⁺	Massa _{calc} [M-Br] ⁺	Massa _{enc} [M-Br] ⁺
1C₁₂Im	[C ₄₄ H ₆₄ N ₅ O] ⁺	678,5105	678,5103
2C₄Im	[C ₄₈ H ₇₂ N ₅ O ₂] ⁺	750.5681	750.5693
2C₈Im	[C ₅₂ H ₈₀ N ₅ O ₂] ⁺	806.6307	806.6309
2C₁₂Im	[C ₅₆ H ₈₈ N ₅ O ₂] ⁺	862.6933	862.6932
3C₄Im	[C ₆₀ H ₉₆ N ₅ O ₃] ⁺	934.7508	934.7509
3C₈Im	[C ₆₄ H ₁₀₄ N ₅ O ₃] ⁺	990.8134	990.8138
3C₁₂Im	[C ₆₈ H ₁₁₂ N ₅ O ₃] ⁺	1046.8760	1046.8767

Uma vez caracterizados os compostos finais, prosseguiu-se com a determinação das propriedades térmicas e mesomórficas de todos os compostos finais, apresentada na seção 3.3.

3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS DOS COMPOSTOS

Os compostos-alvo, assim como seus intermediários, foram analisados primeiramente por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) em busca das propriedades mesomórficas e das temperaturas de transição de fase.

Posteriormente, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada para determinar com maior exatidão as temperaturas e energias de transição de cada mesofase. A estabilidade térmica destes foi investigada por TGA, considerando-se sua temperatura de decomposição quando começam a perda de massa por *onset*. Na Tabela 6 são apresentadas as temperaturas e energias de transição juntamente com sua temperatura de decomposição.

Tabela 6. Temperaturas e variação de entalpia na transição de fase.

Composto	Transições de Fase – T [ΔH] ^a	T _{dec} ^d
1C₁₂Br	Cr 122 [74,3] SmC 126 [5,6] SmA 145 [10,5] I	-
2C₄Br	Cr 126* I	-
2C₈Br	Cr 122* I	-
2C₁₂Br	Cr 108* I	-
3C₄Br	Cr 66* I	-
3C₈Br	Cr 46* I	-
3C₁₂Br	Cr 51* I	-
1C₁₂Im	Cr 174 [17.5] SmC ₂ 192 [2.8] SmA ₂ 222 [1.8] I	249
2C₄Im	Cr 81 [42.8] Col _{ob} 170 ^b Col _h	234
2C₈Im	Cr 97 [47.7] Col _{ob1} 118 [8.56] Col _{ob2} 171 [0.45] Cub _v	222
2C₁₂Im	Cr 104 [38.2] ^c M 108 [37.3] ^c Col _{ob} 127 [0.5] HCP 228 I	244
3C₄Im	Cr 21.5 [27.1] Col _{ob} 155 [58.4] Col _h	227
3C₈Im	Cr 20.7 [28.1] Col _h	150
3C₁₂Im	Cr 50 [61.8] Col _h	235

Cr = cristal; SmC = esmética C; SmA = esmética A; SmC₂ = esmética C bilamelar; SmA₂ = esmética A bilamelar; Col_h = mesofase colunar hexagonal; Col_o = mesofase colunar oblíqua; Cub_v = mesofase cúbica bicontinua; HCP = mesofase com empacotamento hexagonal compacto; I = líquido isotrópico. ^a Temperaturas de transição (°C) e variação de entalpia de transição (kJ mol⁻¹) determinadas por DSC (picos das temperaturas) durante o primeiro ciclo de aquecimento (10 °C min⁻¹) em atmosfera de N₂. ^b Transição observada por MOLP. ^c Energias estimadas por desconvolução de duas transições térmicas sobreposta. ^d Temperaturas de decomposição determinadas no TGA (10 °C min⁻¹) no onset em atmosfera de N₂. *Temperaturas de transição determinadas por MOLP.

Como observa-se na Tabela 6, só o composto **1C₁₂Br** dos sete brometos de 1,2,3-triazol apresentou propriedade líquido-cristalina; a ausência do mesomorfismo para os compostos com duas e três cadeias alcóxi finais pode se dar devido à dificuldade de se formar forças de interação intermoleculares para a estabilização das mesofases pelo fato que as cadeias ocupam volume. Na Figura 26 é apresentado o termograma de **1C₁₂Br**, onde são observadas três transições térmicas durante o primeiro ciclo de aquecimento; sendo a primeira uma transição Cr-SmC, que depois transita para SmA e finalmente para líquido isotrópico. A obtenção destas mesofases é coerente, primeiramente, com a anisometria molecular do composto (tipo calamítico) em estudo e pela presença do heterociclo 1,2,3-triazol que favorece o empacotamento lateral entre moléculas.⁶² No ciclo de resfriamento, foram observadas duas transições a mais em 100 e 80 °C depois da cristalização do composto, isso pode indicar uma possível

instabilidade do composto. Na Figura 27 é mostrada a segunda corrida no DSC, onde nota-se um alargamento e deformação dos picos endotérmicos assim como uma diminuição nas temperaturas de transição, indicando uma degradação ou transformação térmica em atmosfera inerte. Devido às condições empregadas nas análises, atmosfera inerte, e à natureza do composto, se pode pensar que o composto reage entre si com calor. Em uma análise estrutural do composto, pode-se concluir que ele tem uma parte nucleofílica, relativa aos nitrogênios do 1,2,3-triazol, e uma eletrofílica, relativa ao carbono ligado ao bromo, que são capazes de reagir através de substituição nucleofílica. Essa pode ser sustentada através das diversas metodologias de síntese de haletos de 1,2,3-triazólio partindo do 1,2,3-triazol e um haleto de alquila, onde as reações são com ou livres de solventes^{63,64,65,66}, na Figura 28 é mostrada uma das possíveis reações. Por consequência, não foi possível determinar a temperatura de decomposição por TGA.

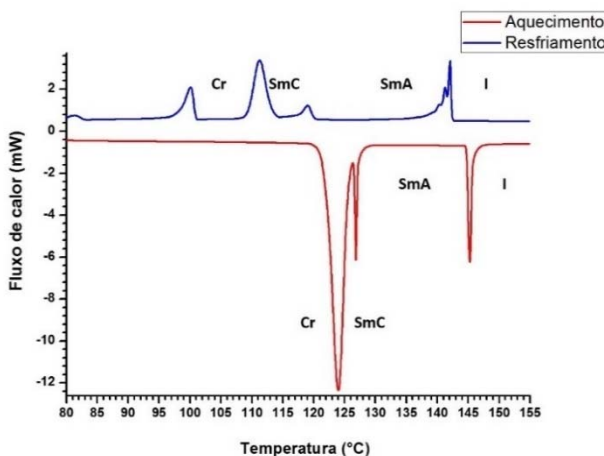


Figura 26. Termograma do composto 1C₁₂Br, mostrando as transições de fase durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento.

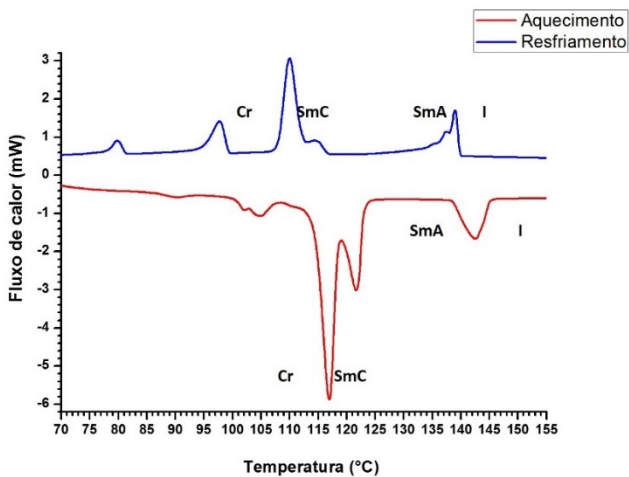


Figura 27. Termograma do segundo ciclo de análise de DSC para o composto **1C₁₂Br**.

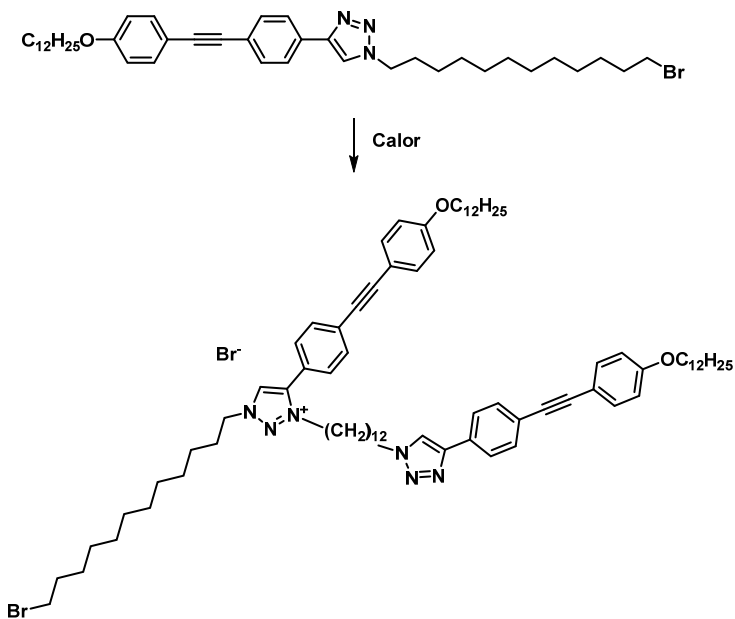


Figura 28. Possível reação do composto **1C₁₂Br**, onde gera o brometo de 1,2,3-triazólio.

As fotomicrografias obtidas por MOLP para o $1C_{12}Br$ durante o resfriamento mostram texturas do tipo *fan-shaped* para mesofases esméticas, A e C, conforme Figura 29. A transição de SmA para SmC foi observada pela formação de ranhuras na textura *fan-shaped*.

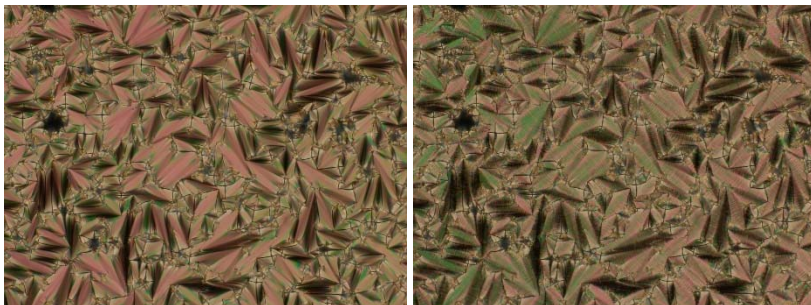


Figura 29. Texturas observadas para o composto $1C_{12}Br$ nas temperaturas de 139 e 118 °C para as mesofases SmA e SmC, respectivamente, durante o resfriamento.

Na análise de difração de raios X (DRX) para o $1C_{12}Br$, Figura 30, só foi possível medir a difração na mesofase SmA pela dificuldade de se controlar a temperatura para intervalos pequenos de existência da mesofase. No difratograma é possível observar dois picos de difração com uma relação entre a distância interplanar de 1 e 2 para d_{100} e d_{200} , respectivamente. A relação entre os planos nos indica uma organização lamelar (esmética) e a distância entre os planos d_{10} refere-se ao tamanho da camada; no caso de uma SmA, o tamanho da camada é aproximadamente o comprimento molecular como é observado na Figura 31. O valor calculado do comprimento molecular da forma mais estendida foi de 44,9 Å, usando o ChemBio3D (versão 13.0.0.3015) da PerkinElmer, comparado com valor obtido no DRX de 44,2 Å, corroborando com o tipo de organização observada por MOLP.

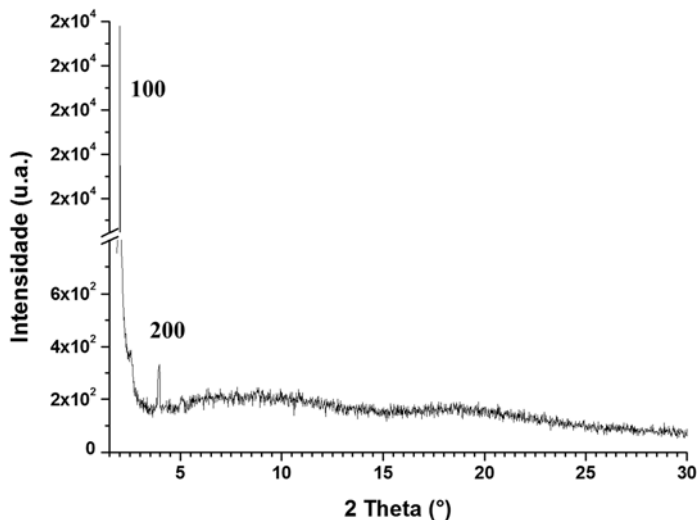


Figura 30. Difractograma $1C_{12}Br$, obtido em $140\text{ }^{\circ}C$ durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, sendo $d_{100} = 44,2\text{ \AA}$ e $d_{200} = 22,3\text{ \AA}$.

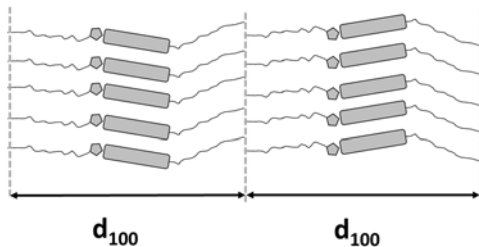


Figura 31. Representação da organização molecular na SmA e a relação do comprimento molecular com o tamanho de camda (d_{100}).

Os sete compostos finais iônicos apresentaram propriedades líquido-cristalinas que dependem fortemente do número de cadeias alcóxi terminais assim como o comprimento da cadeia espaçadora. As propriedades dos compostos serão apresentadas conforme se aumenta o número de cadeias alcóxi terminais nestes.

3.3.1. Compostos com uma cadeia alcóxi terminal ($1C_{12}Im$)

O composto **1C₁₂Im**, caracterizado por ter uma cadeia alcóxi terminal e um cadeia espaçadora de doze metilenos, apresenta uma mesofase SmC₂ (esmética C bilamelar) e SmA₂ (esmética A bilamelar). Na Figura 32 é apresentado o DSC de **1C₁₂Im**, onde se observa as transições Cr'-Cr em 120 °C, Cr-SmC₂ em 174 °C, SmC₂-SmA₂ em 192 °C e SmA₂-I em 222 °C; as energias de transição para SmC₂-SmA₂ e SmA₂-I estão de acordo com as transições de fase observadas (Tabela 6). O composto se mostrou termicamente instável, devido à análise de DSC não ser reproduzível nos outros ciclos de resfriamento e aquecimento depois de haver transitado para o líquido isotrópico.

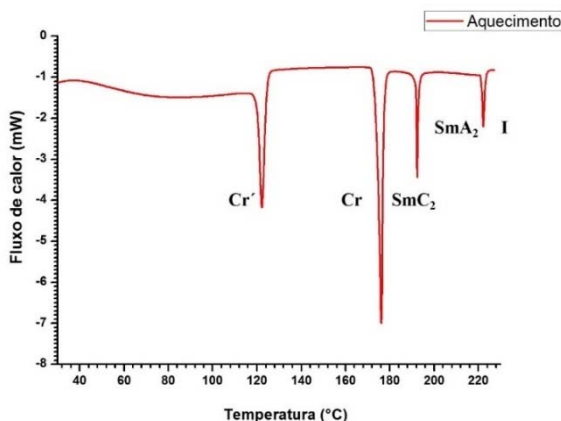


Figura 32. Termograma do composto **1C₁₂Im**, mostrando as transições de fases durante o primeiro ciclo de aquecimento.

Na análise termogravimétrica a temperatura de decomposição do composto foi determinada em aproximadamente 250 °C, por esse motivo a análise por MOLP foi levada até a última mesofase para se evitar a decomposição deste. Na Figura 33 são mostradas as micrografias durante o ciclo de resfriamento, partindo-se da SmA₂ para a SmC₂. A mesofase SmA₂ apresentou uma textura típica *oily streaks*, que é muito comum para este tipo de compostos iônicos, e a SmC₂ foi observada com uma textura tipo *Schileren* com alguns pontos de singularidade (s) ± 1 característicos desta, onde exhibe a união de quatro braços.

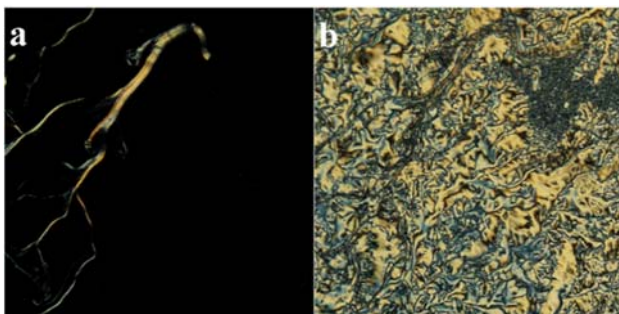


Figura 33. Texturas observadas para o composto **1C₁₂Im** nas temperaturas de 174 e 192 °C para as mesofases SmA₂ (a), mostrando textura *oily streaks*, e SmC₂ (b), mostrando textura *Schilieren*, durante o resfriamento.

Para a análise estrutural de **1C₁₂Im** por raios X foi necessário usar a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), uma vez que o equipamento de DRX a baixo ângulo não foi suficiente para medir o tamanho da camada. Na Figura 34 mostra-se o difratograma do composto por SAXS durante o aquecimento; em todas as medições das presentes temperaturas é encontrado o padrão característico de uma organização lamelar, onde a relação dos picos (d_{100}/d_{100}) é 1, 2, 3..., nos levando a confirmar que o composto tem uma preferência por se organizar em camadas.

Para visualizar melhor as transições no SAXS durante o aquecimento, na Figura 35 se representa graficamente a distância interplanar para o plano com índice de Miller (100) em função da temperatura. A maior distância obtida é de 81,3 Å para mesofase SmA₂ em 192 °C; esse valor é maior que o comprimento molecular (L) do composto **1C₁₂Im** (51,8 Å) em sua forma estendida. A relação do d_{100}/L nos indica que o tamanho da camada é 1,57 vezes maior que uma molécula, sugerindo uma organização bilamelar com uma interdigitação entre as cadeias alcóxi terminais, a qual está de acordo com este tipo de CLs.^{67,68} Para a mesofase SmC₂, se nota um tamanho de camada de 73,2 Å, que é menor a SmA₂ porque as moléculas estão inclinadas dentro da camada. O grau de inclinação das moléculas encontrado é de 26°, com respeito à normal do plano da bicamada, considerando-se que a

mesofase SmC_2 tem a mesma magnitude de interdigitação que a mesofase SmA_2 . Na Tabela 7 é mostrada a indexação das mesofases juntamente com as informações comentadas anteriormente.

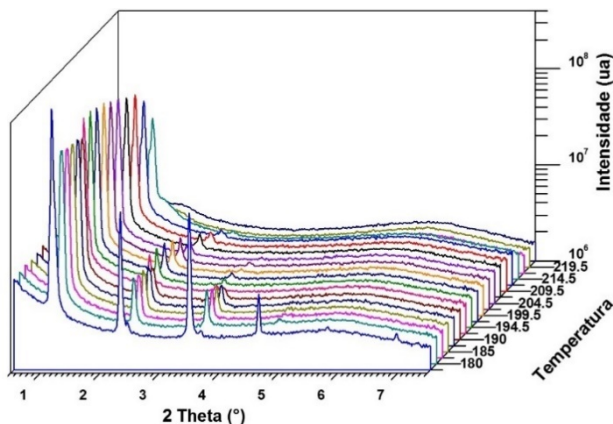


Figura 34. Difratoograma $1\text{C}_{12}\text{Im}$ por SAXS, obtido em diferentes temperaturas durante o aquecimento.

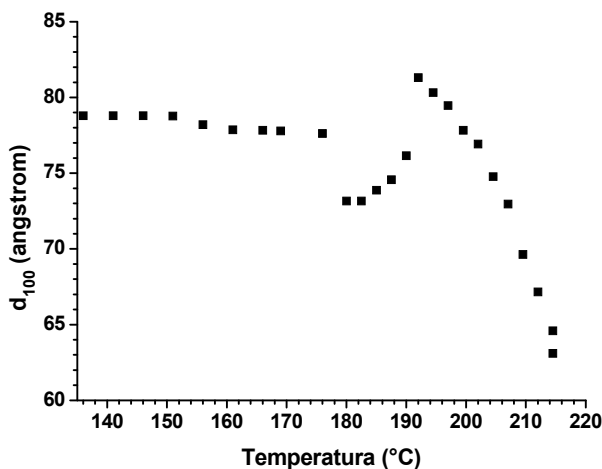


Figura 35. Comprimento do espaço interplanar (d_{100}) em função da temperatura para o composto $1\text{C}_{12}\text{Im}$ por SAXS.

Tabela 7. Dados de difração para o composto **1C₁₂Im** com o comprimento molecular calculado (L) e a relação de d_{001}/L .

Mesofase (T/°C)	d/Å (d _{hkl})	L/Å ^a	d ₁₀₀ /L
SmC₂ (180 °C)	73,2 (d ₁₀₀)	51,8	
	36,6 (d ₂₀₀)		
	24,2 (d ₃₀₀)		
	18,1 (d ₄₀₀)		
SmA₂ (192 °C)	81,3 (d ₁₀₀)	51,8	1,57
	40,2 (d ₂₀₀)		
	26,7 (d ₃₀₀)		

^aO tamanho da molécula foi estimando com o programa ChemBio3D Ultra (Versão 13.0.0.3015) assumindo que a molécula encontra-se na forma estendida.

Em CLI calamíticos é muito mais comum encontrar mesofases SmA quando comparadas com as SmC,⁴⁸ na qual existe uma menor compreensão na formação e estabilização destas. Nos últimos anos, diversos grupos têm reportado estudos de materiais com estas mesofases^{50,68} junto com mesofases SmA de Vries, onde estas últimas se caracterizam por baixa ordem orientacional com uma forte ordem translacional 1D.^{52,69} Um dos fatores importantes para a estabilização da mesofase é a relação do tamanho das cadeias terminais/espaçadora, onde se tem uma melhor estabilização quando a cadeia espaçadora é menor que a cadeia terminal. Por outro lado, Kapernaum et al. reportaram que o íon 3-metilimidazólio tem uma função importante na formação de mesofases SmC.⁶⁹ Com a finalidade de compreender melhor as propriedades mesomórficas do composto, foi determinado o ângulo óptico (θ_{opt}), em -10 °C da temperatura de transição SmC₂-SmA₂, e comparado com o ângulo obtido por difração de raios X (θ_{RX}) na mesma temperatura. O θ_{RX} foi calculado pela equação 2:

$$\theta_{RX}(T) = \cos^{-1} \left[\frac{d_{100}(T)}{d_{AC}} \right] \quad \text{Equação 2}$$

onde d_{AC} é o comprimento da camada na transição SmC₂-SmA₂. O θ_{opt} foi determinado a partir de uma amostra com alinhamento planar do composto e rotacionando ambos polarizadores com magnitude de 5° em um intervalo de -45° até 45°. ⁷⁰ O valor do θ_{opt} obtido foi de 25° a 182 °C, sendo o ângulo onde se observa uma maior extinção nos domínios. As micrografias tomadas na análise são apresentadas na Figura 36.

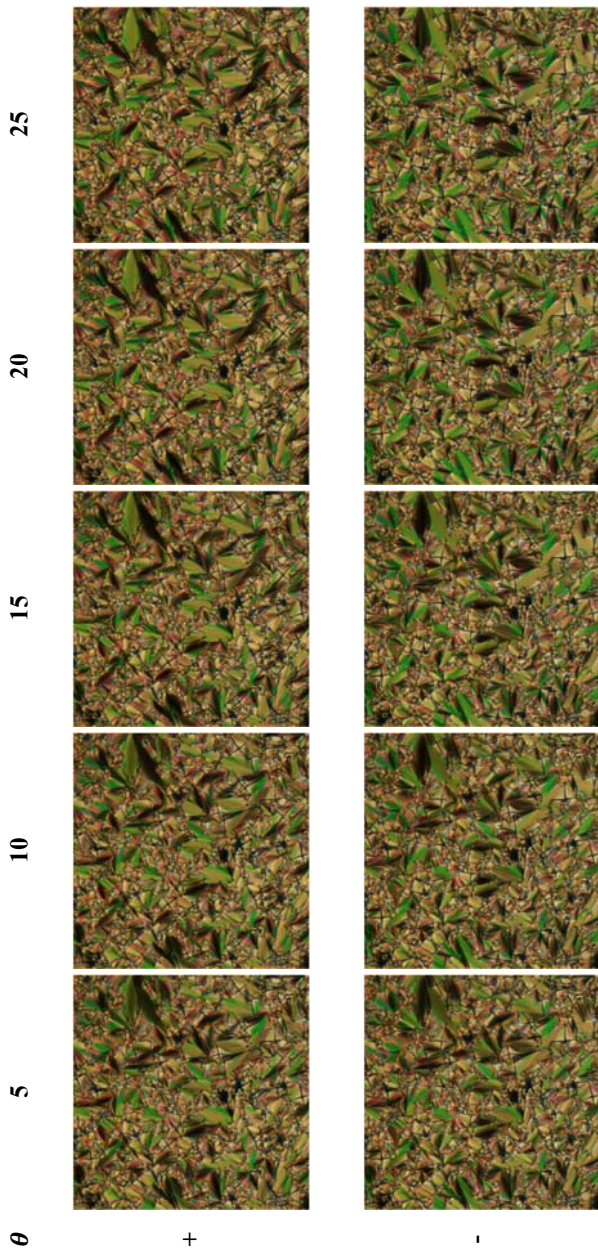


Figura 36. Fotomicrografias do composto **1C₁₂Im** alinhado planarmente na temperatura de 182 °C, os polarizadores foram rotacionados simultaneamente em ambos sentidos. (Continua na seguinte página)

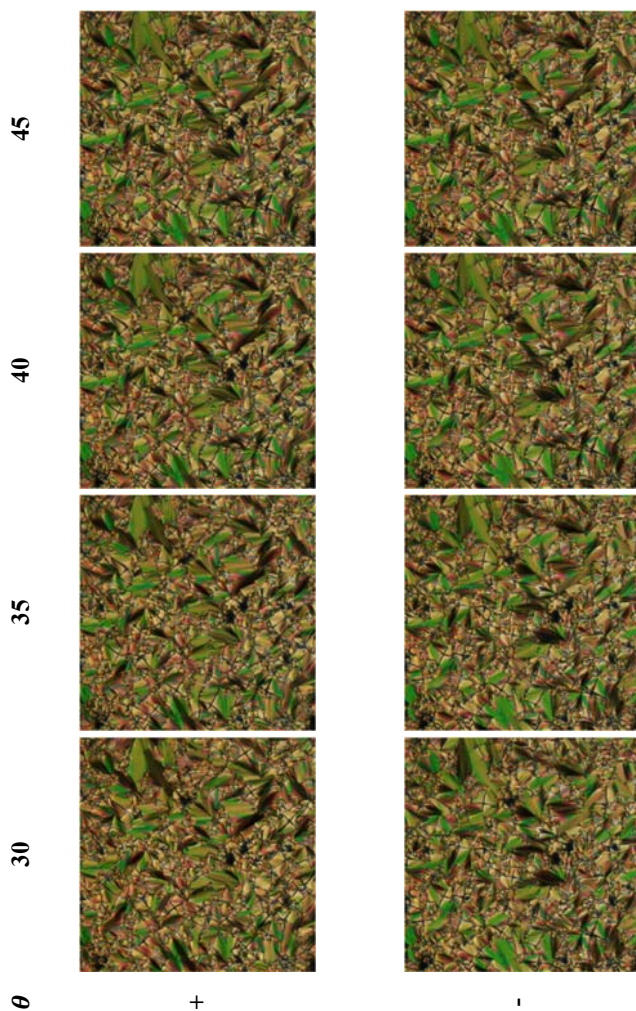


Figura 36. Fotomicrografias do composto **C₁₂Im** alinhado planarmente na temperatura de 182 °C, os polarizadores foram rotacionados simultaneamente em ambos sentidos.

A relação do ângulo por difração de raios X (26°) e o ângulo óptico é aproximadamente igual a 1 que nos indica um comportamento comum de uma mesofase esméctica A. Com esse resultado podemos dizer que a mesofase possui uma ordem orientacional e posicional, onde o primeiro é influenciado termicamente resultando em um contração depois da transição $\text{SmA}_2\text{-SmC}_2$ como é mostrado na Figura 35.

3.3.2. Compostos com duas cadeias alcóxi terminais (**2CnIm**)

Continuando-se com a investigação das propriedades líquido-cristalinas, tem-se os compostos **2CnIm** com duas cadeias alcóxi terminais, onde as transições de fase são mostradas na Tabela 6 e os resultados de SAXS são resumidos nas Tabelas 8, 6 e 9-11. A adição de uma cadeia alcóxi terminal para estes compostos desfavoreceu a mesofase esmética, observada para o composto **1C₁₂Im**, pela incompatibilidade de segmentos entre as moléculas, conhecido como microsegregação, mas esta permitiu a indução de mesofases mais ordenadas como a mesofase colunar, cúbica e hexagonal. As análises termogravimétricas juntamente com o DSC mostraram que alguns compostos decompõem antes ou depois da temperatura de clareamento. O alargamento da cadeia espaçadora de 4 para 12 carbonos permite um aumento na segregação molecular, de modo que permitiu a obtenção de uma organização cúbica bicontínua e uma hexagonal, além das colunares oblíqua e hexagonal.

No composto **2C₄Im** foi observada uma transição térmica em 81 °C por DSC, Figura 37, identificada como Cr-Col_{ob} mas por MOLP observa-se outra transição em 170 °C. Esta última mesofase mostrou pequenos domínios com a similaridade de uma textura de mosaico, podendo ser de uma colunar hexagonal por MOLP, a microfotografias das mesofases são mostradas na Figura 38.

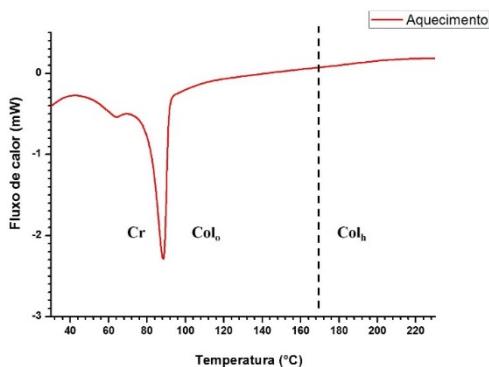


Figura 37. Termograma do composto **2C₄Im**, mostrando as transições de fase cristal, colunar oblíqua (Col_{ob}) e hexagonal (Col_h) durante o primeiro ciclo de aquecimento.

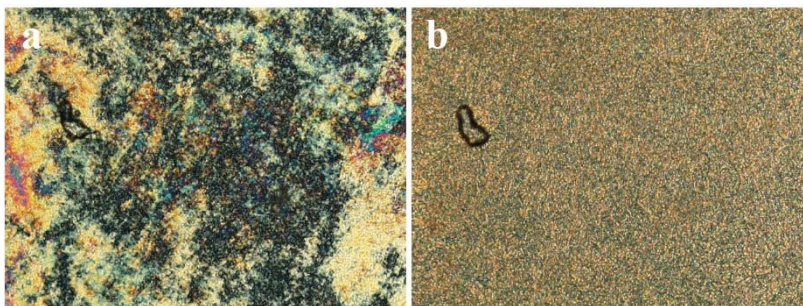


Figura 38. Texturas observadas para o composto **2C₄Im** nas temperaturas de 96 e 170 °C para a mesofase Col_{ob} (a), mostrando uma birrefringência alta, e Col_h (b), mostrando textura com pequenos domínios tipo mosaico, durante o aquecimento.

A indexação e a difração de raios X por SAXS são mostradas na Tabela 8 e Figura 39, respectivamente, para as duas mesofases encontradas para o **2C₄Im**. O padrão dos picos de difração na primeira mesofase não indexaram como fase colunar hexagonal ou retangular mas, foi possível indexar esta como uma mesofase colunar oblíqua (Col_{ob}) usando o programa LCDiXRy desenvolvido por Godbert, N. et al.⁷¹ No caso da mesofase Col_{ob}, as unidades geradoras podem ser discos ou fitas moduladas, ambas formas são viáveis por causa da geometria e natureza química do mesógeno. Na segunda mesofase, os dados de difração indexaram como fase colunar hexagonal, onde a relação entre as distâncias interplanares (d_{100}/d_{hko}) é 1, $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$ para os planos (100), (110) e (200), respectivamente.⁷² Por outra parte, o parâmetro de célula unitária da mesofase Col_h, associado ao tamanho de disco, resultou ser 1,7 vezes o tamanho molecular de **2C₄Im** em sua forma estendida; esse valor indica nos que há uma interdigitação entre as cadeias alcóxi terminais entre discos vizinhos, pois o valor teórico é aproximadamente duas vezes para um disco sem interdigitação quando é formado por mais de um mesógeno.

Tabela 8. Dados de difração de raios X para o composto **2C₄Im**, Índices de Miller (*hkl*) e parâmetros de célula unitária para cada mesofase.

Composto	Mesofase (T/°C)	d_{obs} (Å)	Índices de Miller (<i>hkl</i>)	Parâmetros de célula
2C₄Im	Col _{ob} (112)	83,17	100	$a = 88.16 \text{ \AA}$
		58,95	010	$b = 62.49 \text{ \AA}$
		41,97	110	$\gamma = 71^\circ$
		29,55	200	
		17,93	130	
			001	
	Col _h (197)	56.66	100	$a = 65.42 \text{ \AA}$
		32.88	110	
		28.40	200	
		3.32	001	

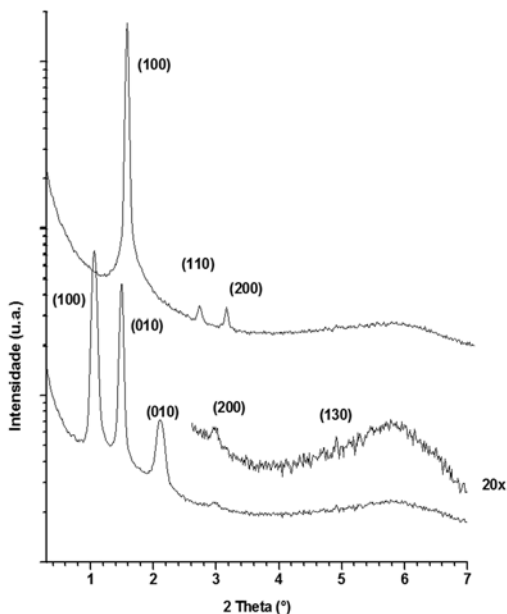


Figura 39. Difratograma do composto **2C₄Im** na mesofase Col_{ob} (embaixo) e Col_h (em cima) nas temperaturas de 112 e 197 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento.

A adição de 4 carbonos a mais na cadeia espaçadora gera a estrutura do composto **2C₈Im**, que por sua vez permite a estabilização de duas fases colunares oblíquas (Col_{ob1} e Col_{ob2}) assim como uma fase cúbica bicontínua (Cub_v). Na Figura 40 é apresentado o termograma do composto **2C₈Im**, onde se observam duas transições cristalinas antes de fundir para a mesofase Col_{ob1}, posteriormente, transita para Col_{ob2} e Cub_v. A análise realizada por MOLP indica a existência das três mesofases, sendo a transição Col_{ob1}- Col_{ob2} observada por uma mudança na birrefringência e, a transição Col_{ob2}-Cub_v pela perda desta na amostra; na Figura 41 é mostrada as fotomicrografias para as fases colunares oblíquas encontradas.

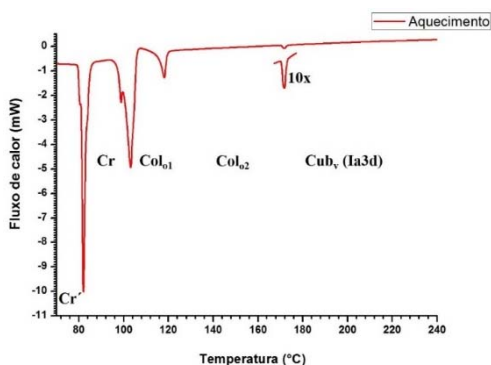


Figura 40. Termograma do composto **2C₈Im** mostrando as transições de fase cristal, as duas colunares oblíquas e a cúbica bicontínua durante o primeiro ciclo de aquecimento. A transição **Col_{ob2}-Cub_v** foi ampliada em 10 vezes.

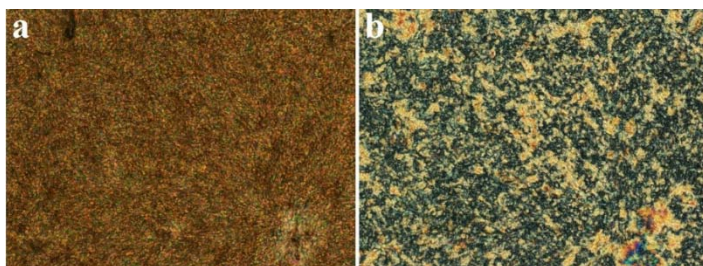


Figura 41. Texturas observadas para o composto **2C₈Im** nas temperaturas de 105 e 115 °C para a mesofase Col_{ob1} (a) e Col_{ob2} (b), respectivamente, mostrando uma mudança na textura e birrefringência durante o aquecimento.

Na Tabela 9 encontram-se resumidos os resultados obtidos por SAXS e na Figura 42 são mostrados os difratogramas das mesofases Col_{ob1} e Col_{ob2}. Na análise feita por SAXS observa-se a mudança no padrão de difração com respeito a temperatura, o que indica a modificação na organização molecular que forma a mesofase colunar oblíqua; a indexação destas foi realizada usando o programa LCDiXRay.⁷¹

Tabela 9. Dados de difração para o composto **2C₈Im**, Índices de Miller (*hkl*) e parâmetros de célula unitária para as mesofases colunares oblíquas.

Composto	Mesofase (T/°C)	d _{obs} (Å)	Índices de Miller (<i>hkl</i>)	Parâmetros de célula
2C₈Im	Col _{ob1} (112)	114,55	100	<i>a</i> = 119,40 Å
		67,25	110	<i>b</i> = 70,47 Å
		57,54	200	<i>γ</i> = 74 °
		52,19	$\bar{1}10$	
		38,43	310	
		35,27	120	
		33,49	220	
		30,54	$\bar{1}20$	
		23,31	230	
	Col _{ob2} (132)	97,27	100	<i>a</i> = 103.20 Å
		65,35	010	<i>b</i> = 69.25 Å
		48,79	200	<i>γ</i> = 70.7 °
		47,47	$\bar{1}10$	
		34,56	120	
		33,80	310	
		32,51	220	
		28,26	$\bar{1}20$	
		22,98	130	

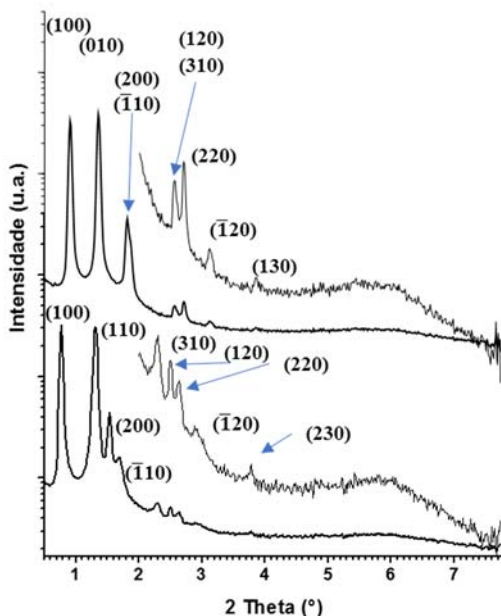


Figura 42. Difratograma do composto **2CsIm** na mesofase Col_{ob1} (inferior) e Col_{ob2} (superior) nas temperaturas de 112 e 132 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento com seus índices de Miller.

Por outro lado, para a mesofase cúbica bicontínua que se encontra a uma temperatura maior que 172 °C, foi possível sua identificação usando o método analítico para padrões de sistemas (cristais) cúbicos.⁷³ Nesse método, a relação do seno quadrado do ângulo difratado com respeito a soma dois índices de Miller ao quadrado ($h^2+k^2+l^2$) cumpre com a equação (3) seguinte:

$$\frac{\text{sen}^2(\theta)}{(h^2+k^2+l^2)} = \frac{\text{sen}^2(\theta)}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = c \quad \text{Equação 3}$$

onde, “s” corresponde a soma de ($h^2+k^2+l^2$) e $\lambda^2/4a^2$ é uma constante (c) relacionada com o comprimento de onda dos raios X (λ) e o parâmetro de célula unitária ou cristalina (a). Deste modo foram tabulados os valores $\text{sen}^2(\theta)/(h^2+k^2+l^2)$ para os primeiros cinco picos de difração, mostrados na Figura 43, com a finalidade de se determinar o valor de “c” da equação 3; onde a constante é valor que se repete nos outros

picos com diferentes índices de Miller. Na Tabela 10 é mostrada a determinação desta constante (**c**) resultando em uma média de 2,46E-5.

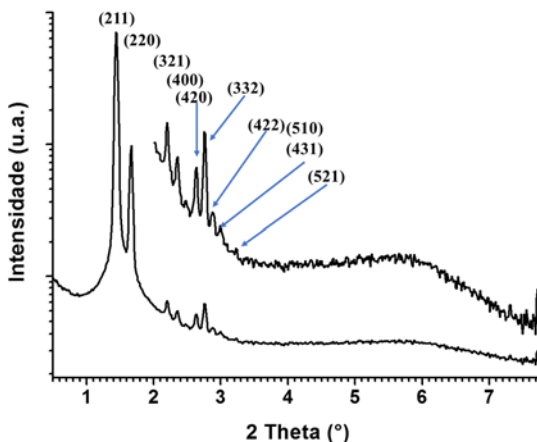


Figura 43. Difratograma do composto **2CsIm** na mesofase Cub_v a 177 °C, obtido durante o aquecimento com seus índices de Miller.

Tabela 10. Valores calculados para determinar a constante **c**, da equação 3, para cada pico ($\text{sen}^2\theta$) em função da somatória dos índices de Miller elevado à 2.

$\text{sen}^2\theta$	1.48E-04	1.97E-04	3.44E-04	3.97E-04	4.92E-04
$(h^2+k^2+l^2)$					
1	1,48E-04	1,97E-04	3,44E-04	3,97E-04	4,92E-04
2	7,39E-05	984E-05	1,72E-04	1,98E-04	2,46E-04
3	4,93E-05	6,56E-05	1,15E-04	1,32E-04	1,64E-04
4	3,70E-05	4,92E-05	8,59E-05	9,92E-05	1,23E-04
5	2,96E-05	3,93E-05	6,87E-05	7,94E-05	9,83E-05
6	2,46E-05	3,28E-05	5,73E-05	6,61E-05	8,19E-05
8	1,85E-05	2,46E-05	4,29E-05	4,96E-05	6,15E-05
9	1,64E-05	2,19E-05	3,82E-05	4,41E-05	5,46E-05
10	1,48E-05	1,97E-05	3,44E-05	3,97E-05	4,92E-05
11	1,34E-05	1,79E-05	3,12E-05	3,61E-05	4,47E-05
12	1,23E-05	1,64E-05	2,86E-05	3,31E-05	4,10E-05
14	1,06E-05	1,41E-05	2,45E-05	2,83E-05	3,51E-05
16	9,24E-06	1,23E-05	2,15E-05	2,48E-05	3,07E-05
20	7,39E-06	9,84E-06	1,72E-05	1,98E-05	2,46E-05

Uma vez conhecida a constante, foram determinadas as outras somatórias dos índices de Miller elevados à dois, colocando em evidência a somatória destes na equação 3 para gerar a equação (4) seguinte:

$$(h^2 + k^2 + l^2) = \frac{\text{seno}^2(\theta)}{c} \quad \text{Equação 4}$$

os valores são mostrados na Tabela 11 para todos os picos de difração junto com os índices de Miller que os geram. Na Figura 43 é mostrado o difratograma com sua indexação.

Tabela 11. Determinação da soma $h^2+k^2+l^2$ para todos os picos de difração e os valores de hkl que geram essa somatória.

Pico	Sen ² (θ)	($h^2 + k^2 + l^2$)	(hkl)
1	1,48E-04	6,00	211
2	1,97E-04	7,99	220
3	3,44E-04	13,94	321
4	3,97E-04	16,11	400
5	4,92E-04	19,96	420
6	5,43E-04	22,04	332
7	5,92E-04	24,03	422
8	6,37E-04	25,85 ≈ 26	510 431
9	7,41E-04	30,08	521

Para a avaliação do método de indexação, foi realizado o gráfico do inverso da distância interplanar ($1/d_{hkl}$) versus a raiz quadrada da soma de $h^2+k^2+l^2$; Figura 44, onde os pontos gerados encontram-se sob uma linha reta com uma correlação linear (r^2) de 0,9999. O valor da correlação mostra que a designação dos índices de Miller é correta. Por outra parte, a sequência observada de 6, 8, 14, 16, 20, 22, 24, 26 e 30 em $h^2+k^2+l^2$ indica um sistema cúbico com grupo espacial Ia3d (giróide) conhecido como uma organização cúbica bicontínua.^{74,75,76,77} O parâmetro de célula unitária “ a ”, calculado a partir da pendente do gráfico, é de 149,9 Å sendo coerente com o calculado com o método analítico, que resultou no mesmo valor.

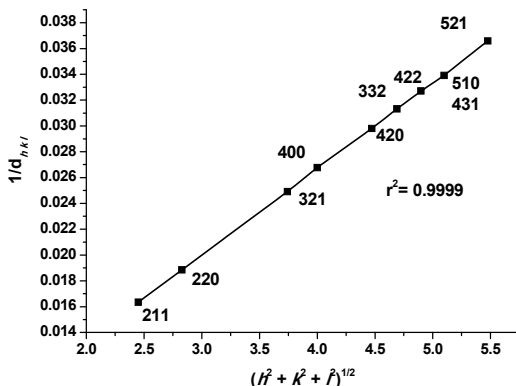


Figura 44. Gráfico de $1/d_{hkl}$ versus a raiz quadrada da soma de $h^2+k^2+l^2$ para atribuição dos índices hkl do composto $2CsIm$ a $177\text{ }^\circ C$.

A partir destes dados pode-se calcular o número de mesógenos que formam a célula unitária a partir da densidade (δ), massa molar (MM), volume da célula unitária (V_{cel}) e número de Avogadro (N_A), como é mostrado na equação (5) seguinte:

$$n_{mesogenos} = \frac{\delta \times V_{cel}}{MM} \times N_A \quad \text{Equação 5}$$

onde na Tabela 12 é mostrado número de mesógenos, calculado a partir de uma densidade de 1 g cm^{-3} , assim como a indexação desta mesofase.

Tabela 12. Dados de difração da mesofase cúbica bicontínua para o composto $2CsIm$, Índices de Miller (hkl), parâmetros da célula unitária e número de mesógenos.

Composto	Mesofase (T/ $^\circ C$)	d_{obs} (Å)	Índices de Miller (hkl)	Parâmetros de célula
$2CsIm$	Cub _v (177)	61,20	211	$a = 149,9\text{ \AA}$ (Ia3d)
		53,05	220	
		40,14	321	2286 moléculas
		37,35	400	
		33,55	420	
		31,93	332	
		30,58	422	
		29,49	510	
			431	
		27,33	521	

O composto **2C₁₂Im**, com doze carbonos na cadeia espaçadora, teve suas propriedades mesomórficas diferentes do composto **2C₈Im**; onde as mesofases oblíquas observadas em **2C₈Im** foram menos estáveis e a fase cúbica foi perdida mas, o aumento da cadeia favoreceu a formação de uma mesofase hexagonal compacta (HCP). A análise térmica de DSC mostrou as três transições: primeiramente, a transição de cristal para uma mesofase não caracterizada (M), provavelmente uma mesofase colunar oblíqua, a segunda é a transição M-Col_{ob} e, finalmente, para uma mesofase hexagonal compacta (HCP). O termograma é apresentado na Figura 45.

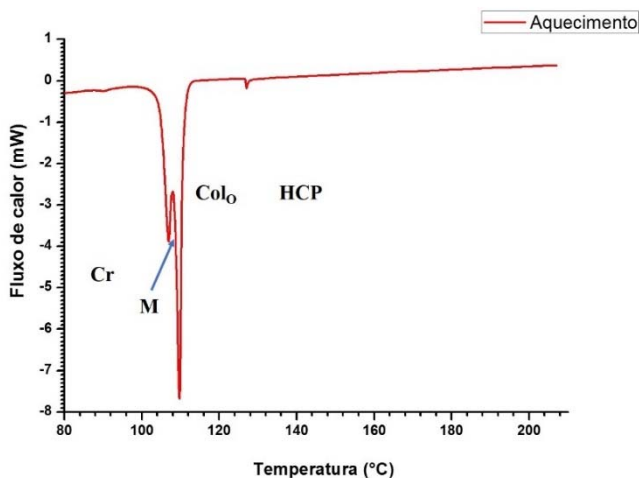


Figura 45. Termograma do composto **2C₁₂Im** mostrando as transições da fase cristal (Cr), mesofase M e hexagonal compacta (HCP) durante o primeiro ciclo de aquecimento.

Na caracterização realizada por MOLP foi possível observar uma textura *fan-shaped* para a transição desconhecida (M) e a Col_{ob}, durante o aquecimento, e para a mesofase hexagonal compacta houve o crescimento de um domínio, em forma de cristal mas fluido, com ausência de birrefringência. As fotomicrografias por MOLP são mostradas na Figura 46.

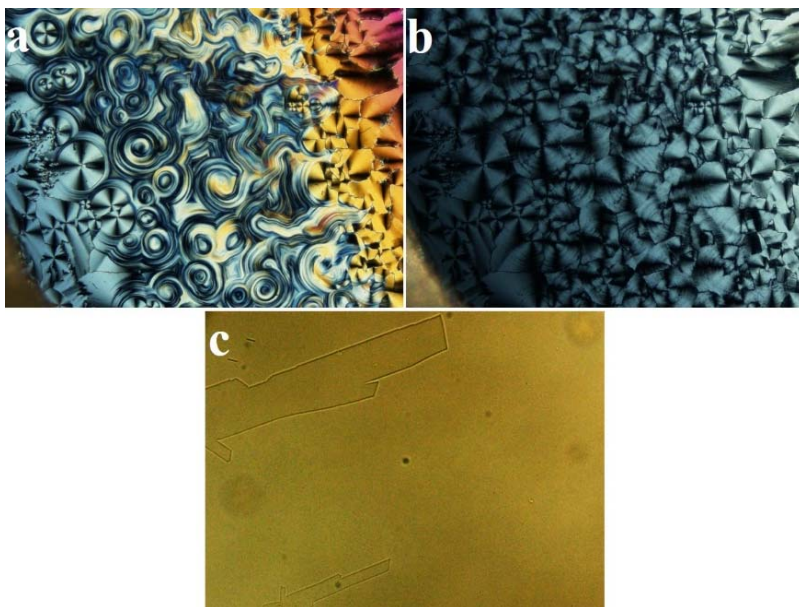


Figura 46. Fotomicrografia do composto $2C_{12}Im$ durante o aquecimento, onde são observadas texturas *fan-shaped* para a mesofase a) M em 105 °C e b) Col_{ob} em 110 °C. c) Crescimento do domínio da mesofase hexagonal compacta em 180 °C com o polarizador des cruzado 25°.

O composto $2C_{12}Im$ analisou-se por SAXS e só foi possível medir a mesofase Col_{ob} e HCP por haver apresentado intervalos maiores de temperatura. Na Tabela 13 e Figura 47 são apresentados os dados de indexação e o difratograma, respectivamente, da mesofase Col_{ob} . Na indexação foi possível observar que a organização tem um arranjo colunar oblíquo, mas os índices de Miller indicam um comportamento lamelar por apresentar difrações 100, 200 e 300 como 010, 020 e 030; deste modo, supõem-se que apresenta uma organização esmética C modulada, as quais indexam como colunar oblíqua.^{78,79}

Tabela 13. Dados de difração da mesofase colunar oblíqua para o composto $2C_{12}Im$, Índices de Miller (hkl) e parâmetros da célula unitária.

Composto	Mesofase (T/°C)	d_{obs} (Å)	Índices de Miller (hkl)	Parâmetros de célula
$2C_{12}Im$	Col _{ob} (112)	139,58	100	$a = 146,65$
		74,16	010	$b = 77,91$
		70,33	200	$\gamma = 72,14$
		58,48	110	
		46,82	300	
		37,26	020	
		24,75	030	

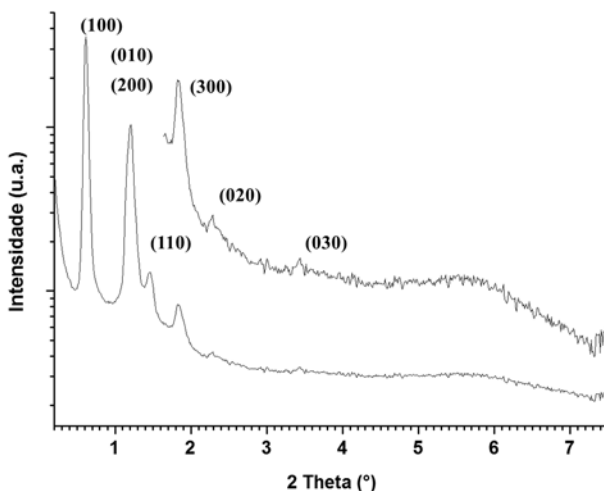


Figura 47. Difratograma do composto $2C_{12}Im$ na mesofase Col_{ob} em 112 °C obtido durante o aquecimento com assinação dos índices de Miller.

Inicialmente, acreditou-se que a mesofase HCP fosse uma mesofase cúbica pelo fato que o composto homólogo com oito carbonos na cadeia espaçadora ($2C_{12}Im$) tinha esta fase e, na análise realizada por MOLP observou-se que o domínio formado, Figura 46, carecia de birrefringência, o que é típico nestes sistemas isotrópicos. Por essas duas razões foram tratados inicialmente os dados, obtidos por SAXS, para um sistema cúbico, mas não foi possível indexar neste sistema. Sabendo-se

que a mesofase não é uma cúbica e que os CLITs se comportam de forma similar aos CLLs só restou a mesofase HCP,⁷⁷ descartando as mesofases de menor ordem de 1- e 2-dimensões pelo alto grau de difração apresentado na análise de SAXS, Figura 48, e por não apresentar texturas típicas destas.

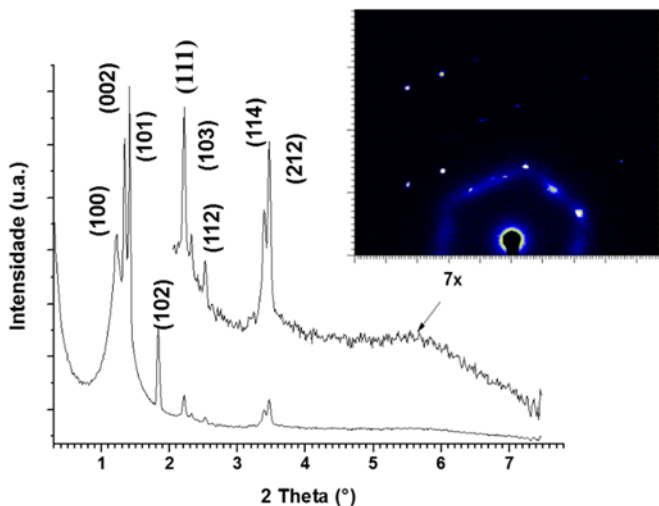


Figura 48. Difractograma do composto $2C_{12}Im$ na mesofase HCP obtido do espalhamento de raios X em SAXS (esquina superior esquerda) na temperatura de $118\text{ }^{\circ}C$, durante o resfriamento com designação dos índices de Miller.

Os padrões de difração na mesofase HCP foram indexados pelo método analítico,⁷³ onde sua atribuição se encontra na Tabela 14 juntamente com os parâmetros de célula unitária.

A indexação foi verificada através da comparação entre a distância interplanar calculada (d_{cal}) e observada (d_{obs}) para cada índice de Miller, resultando em valores similares entre ambos planos. Outro aspecto importante é o valor de 1,58 para a relação entre os parâmetros da célula unitária (c/a), que nos reafirma o arranjo hexagonal compacto, onde o valor teórico é de aproximadamente 1,61.⁸⁰ A unidade geradora desta mesofase pode ser de dois tipos, sendo por lamelar perfurada

hexagonal (HPL) ou a micela.⁸⁰ Na Figura 49 são mostradas as unidades geradoras, onde as perfurações e as micelas arranjam-se em um sistema hexagonal compacto.

Tabela 14. Dados de difração da mesofase hexagonal compacta (HCP) para o composto **2C₁₂Im**, distância interplanar calculada (d_{cal}), índices de Miller (hkl), parâmetros de célula unitária e número de moléculas.

Composto	Mesofase (T/°C)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Índices de Miller de Miller (hkl)	Parâmetros de célula
2C12	HCP (118)	69.66	69.80	100	$a = 80.59$
		63.58	63.86	002	$c = 127.73$
		60.42	61.25	101	
		46.53	47.12	102	$c/a = 1.58$
		38.43	38.43	111	
		36.87	36.35	103	458
		33.80	33.66	112	moléculas
		25.16	25.03	114	
		24.57	24.38	121 211	
	23.03	23.27	300		

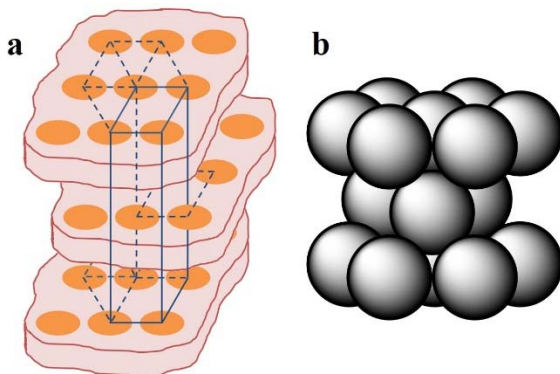


Figura 49. Organização das unidades lamelar perfurada hexagonal (HPL) e micelar; onde ambas arranjam-se em um sistema HCP. No HPL estão representadas as perfurações como os círculos laranjas e na micelar são representadas com as esferas obscuras.

Na difração de raios X foi possível diferenciar qual é a unidade geradora da mesofase HCP; no caso de uma HPL deveríamos observar que a intensidade na difração do plano (002) deveria ser maior que a difração do plano (101),⁸¹ isso justifica-se por se ter uma maior densidade de moléculas nesse plano, que é diretamente proporcional à densidade eletrônica. Para a unidade micelar observa-se o contrário, onde o plano (101) tem uma maior intensidade na difração que o plano (002). No difratograma obtido por SAXS, Figura 48, observa-se que o plano com maior intensidade na difração é o (101) quando comparado com o (002) e deste modo podemos afirmar que os mesógenos encontram-se formando micelas que se arranjam em um sistema hexagonal compacto.

Uma vez determinada a unidade geradora da mesofase e, conhecendo-se os parâmetros de célula unitária, uma analogia entre o parâmetro da célula unitária “*a*” e o diâmetro da micela (D_{micela}) pode ser feita, sendo estes dois iguais entre si. O D_{micela} , 80,6 Å, resultou ser 1,6 vezes o comprimento molecular do mesógeno, 48,9 Å, em sua forma estendida. Com esta informação e a anisometria da molécula pode-se supor que a parte iônica encontra-se no interior da micela e a cadeias alcóxi terminais estão na superfície da micela, havendo uma interdigitação entre as micelas vizinhas através das cadeias terminais alcóxi destas.^{22,24}

A partir dos parâmetros de célula da mesofase HCP pode-se calcular o número de mesógenos que formam a célula unitária a partir da densidade (δ), massa molar (MM), parâmetros da célula unitária (“*a*” e “*c*”) e número de Avogadro (N_A) como é mostrado na equação (6) seguinte:

$$n_{mesogenos} = \frac{\delta \times a^2 \times c}{MM} \times \text{seno } 60^\circ \times N_A \quad \text{Equação 6}$$

a densidade utilizada no cálculo foi de 1 g cm⁻³ que gera um valor de 458 mesógenos por célula unitária e sabendo que uma célula está constituída por duas micelas temos 229 mesógenos por micela; esses dados encontram-se reportados anteriormente na Tabela 14.

3.3.3. Compostos com três cadeias terminais (3CnIm)

Por último tem-se a série dos compostos iônicos **3CnIm** com três cadeias alcóxi terminais, onde suas transições de fases foram reportadas na Tabela 6 e os resultados obtidos por SAXS são resumidos nas Tabela

15-16. A presença das três cadeias alcóxi terminais no mesógeno permitiu obter e estabilizar a mesofase colunar hexagonal, quando comparado com seus homólogos de uma e duas cadeias terminais; além disso, as mesofases de 3-dimensões (Cub_v e HCP) não foram observadas. Os resultados estão de acordo com o aumento na curvatura da molécula, onde são obtidas fases Col_h com o aumento da parte apolar no mesógeno e suprimidas as fases lamelar e lamelar bicontínua (Cub_v). Por outra parte, as fases formadas por micelas deveriam ser favorecidas pelo aumento na curvatura; nesse caso, não foi possível observá-las mesmo ainda tendo sido observada, anteriormente, uma fase destas com o composto **2C₁₂Im**.

O primeiro composto desta série é o **3C₄Im**, o qual possui uma cadeia espaçadora de quatro carbonos. Na análise de DSC para este composto foram observadas duas transições térmicas; sendo a primeira em 21 °C uma transição Cr- Col_o e a segunda, em 155 °C, para Col_h ; na Figura 50 o termograma deste composto é apresentado.

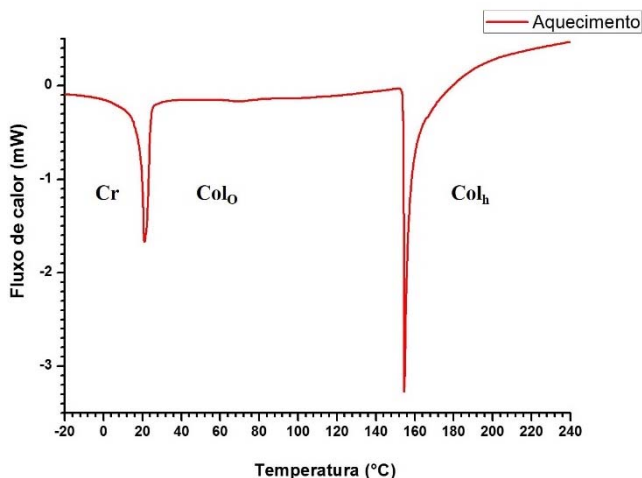


Figura 50. DSC do composto **3C₄Im** mostrando as transições de fases cristal, a colunar oblíqua e hexagonal durante o primeiro ciclo de aquecimento.

A introdução da terceira cadeia para o **3C₄Im** permitiu reduzir as temperaturas de transição de ambas fases, quando comparado com o

composto homólogo **2C₄Im**, além de ser cristal líquido a temperatura ambiente. Na análise por MOLP não foi possível obter texturas características destas mesofases mas, observa-se uma pequena mudança na birrefringência e ambas apresentam fluidez. Na Figura 51 são mostradas as fotomicrografias obtidas por MOLP.

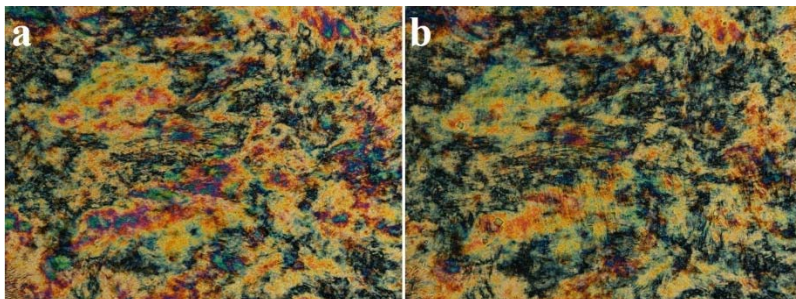


Figura 51. Fotomicrografia do composto **3C₄Im** durante o aquecimento para a mesofase Col_{ob} em 50 °C (a) e Col_h em 195 °C (b).

As mesofases observadas foram caracterizadas por SAXS, onde a indexação e o difratograma são apresentados na Tabela 15 e Figura 52, respectivamente.

Tabela 15. Dados de difração da mesofase Col_{ob} e Col_h para o composto **3C₄Im** mostrando os índices de Miller (*hkl*) e os parâmetros da célula nestas.

Composto	Mesofase (T/°C)	d _{obs} (Å)	Índices de Miller (<i>hkl</i>)	Parâmetros de célula
3C₄Im	Col _{ob} (52)	87,67	100	a = 87.91
		64,98	010	b = 65.16
		37,66	$\bar{2}10$	γ = 86
		32,79	020	11
		3,39	h	mesógenos
		Col _h (152)	53,79	100
	31,14	110	7	
	26,91	200	mesógenos	
	20,28	210		
	18,38	300		
	3,40	h		

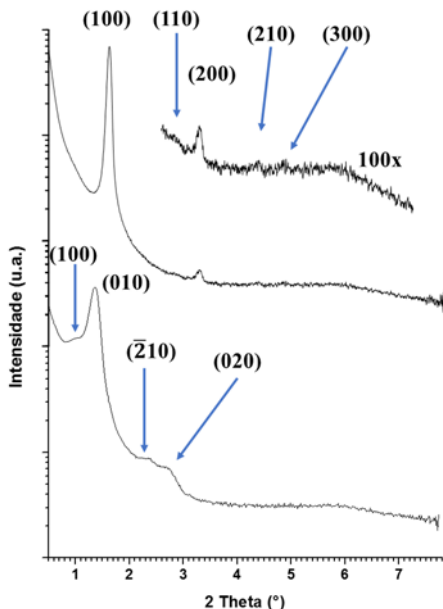


Figura 52. Diffractograma do composto **3C4Im** na mesofase Col_{ob} (inferior) e Col_h (superior) pelas temperaturas de 52 e 152 °C, respectivamente, obtidas durante o aquecimento com seus índices de Miller.

O raios X difratados na primeira mesofase, durante o aquecimento, não indexaram em uma mesofase Col_h ou colunar retangular mas foi possível indexar como Col_{ob} no programa LCDiXRay.⁷¹ Por outra parte, a segunda mesofase apresentou um padrão de difração característico de uma mesofase Col_h , onde a relação entre os planos d_{100}/d_{h10} é 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ e $\sqrt{9}$. Nesta última fase, o parâmetro de rede resultou ser 1,7 vezes o tamanho molecular do mesógeno em sua forma estendida, isso nos indica que os discos estão formados por uma organização molecular tipo fatias de pizza com uma interdigitação entre as cadeias alcóxi. Em ambas fases foi possível observar a distância média entre cada disco por DRX, sendo 3,4 Å, que nos indica um possível empacotamento por empilhamento π - π entre discos de uma mesma coluna. A partir dos parâmetros de rede, a distância entre cada disco e considerando a densidade de 1 g cm⁻³ foi possível calcular 11 e 7 moléculas por disco para as mesofases Col_{ob} e Col_h , respectivamente. Na

Figura 53 é apresentada a organização molécula tipo fatias de pizza em um disco.

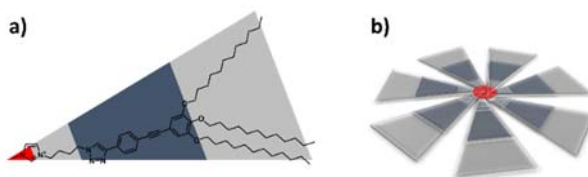


Figura 53. Representação do mesógeno **3C₄Im** com forma de fatia de pizza (a) e o disco formado por 7 moléculas desta (b) na Col_h.

O composto **3C₈Im**, que contém quatro carbonos a mais na cadeia espaçadora que o **3C₄Im**, apresentou só um tipo de mesofase; a transição observada no DSC foi aproximadamente em 20 °C e o termograma é mostrado na Figura 54. Na mesma análise térmica observa-se uma transição endotérmica perto de 150 °C que indica uma decomposição do composto e, o TGA mostra que a perda de massa aumenta nessa mesma temperatura.

Por MOLP foi possível observar a formação de uma textura tipo mosaico durante o resfriamento do líquido isotrópico, Figura 55, o composto foi resfriado até 80 °C.

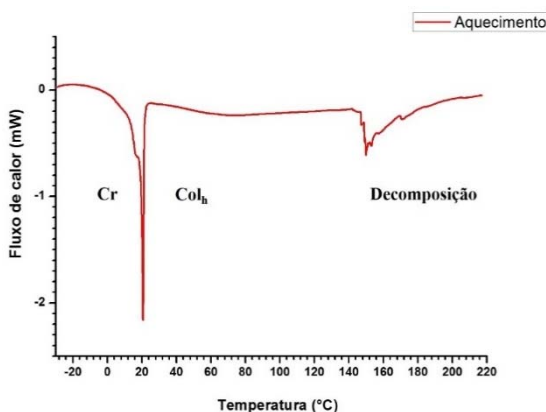


Figura 54. DSC do composto **3C₈Im** mostrando as transições de fases cristal e hexagonal junto com a decomposição durante o primeiro ciclo de aquecimento.

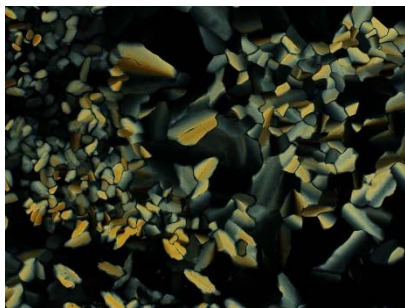


Figura 55. Fotomicrografia do composto **3C₈Im** com uma textura mosaico e alinhamento homeotrópico durante o resfriamento para a mesofase Col_h a 80 °C.

A análise por SAXS do composto **3C₈Im** mostra um padrão de difração de uma mesofase colunar hexagonal com a relação d_{100}/d_{hko} de 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ e $\sqrt{7}$; as medidas foram realizadas durante o aquecimento. Na Figura 56 e Tabela 16 mostra-se o difratograma e indexação da fase Col_h, respectivamente.

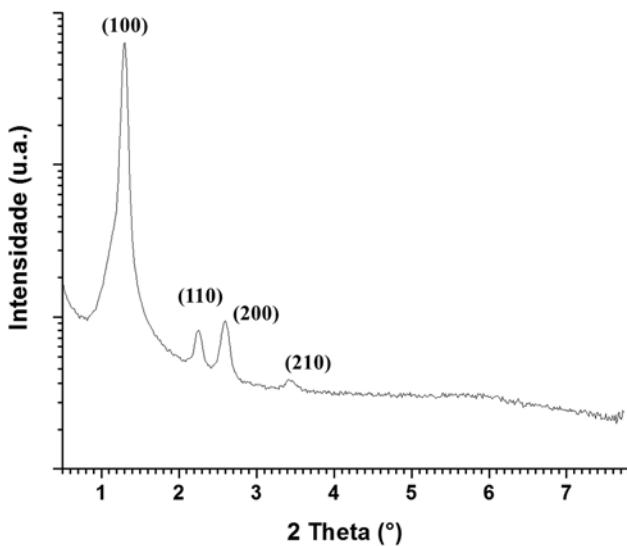


Figura 56. Difratograma do composto **3C₈Im** na mesofase Col_h com a indexação dos picos em 37 °C, respectivamente, obtida durante o aquecimento.

Tabela 16. Dados de difração da mesofase Col_h para o composto **3C₈Im** mostrando os índices de Miller (*hkl*) e parâmetro da célula.

Composto	Mesofase (T/°C)	d _{obs} (Å)	Índices de Miller (<i>hkl</i>)	Parâmetro de célula
3C₈Im	Col _h (37)	68.05	100	a = 78.6
		39.12	110	
		34.00	200	mesógenos
		25.80	210	

O tamanho de disco, que é igual ao parâmetro de rede “*a*”, resultou ser 1,85 vezes o comprimento molecular do mesógeno; de igual forma que **3C₄Im** podemos assumir que a organização molecular dos mesógenos nos discos é tipo fatia de pizza com uma interdigitação entre as cadeias alcóxi terminais como foi mostrada na Figura 53. Na DRX em alto ângulo não foi possível observar a distância entre discos. O número de mesógenos por disco foi 10, assumindo o valor encontrado entre cada disco para o **3C₄Im** (3,4 Å) e a densidade de 1 g cm⁻³.

Por último, o compostos iônico **3C₁₂Im**, com três cadeias alcóxi terminais e uma cadeia espaçadora de doze carbonos, apresentou só uma mesofase do tipo Col_h; onde, a presença de uma cadeia terminal a mais que o composto **2C₁₂Im** ajuda na obtenção e estabilização da mesofase observada mas, tem-se a perda da fases Col_{ob} e HCP. Os resultados obtidos são coerentes com a anisometria do mesógeno, onde é aumentada a curvatura deste pela adição da cadeia alcóxi terminal.⁸² O DSC é apresentado na Figura 57 e neste é observado que a transição Cr-Col_h ocorre em 50 °C.

Por MOLP foi observada uma textura tipo mosaico para o composto **3C₁₂Im** durante o resfriamento rápido a partir do isotrópico, e a textura é mostrada na Figura 58.

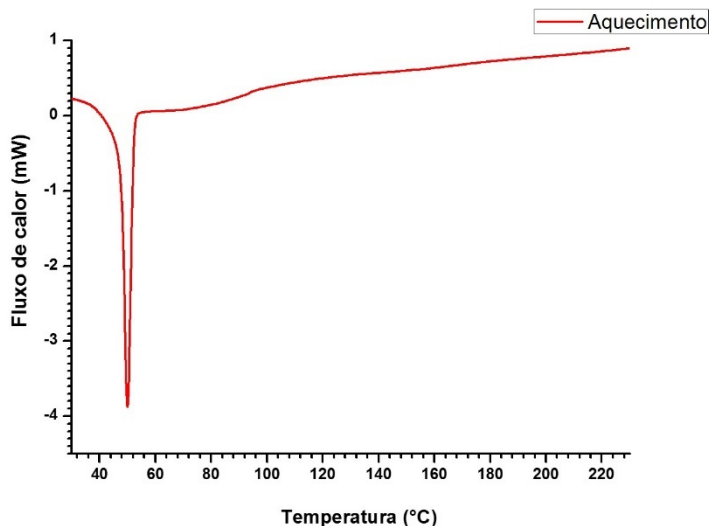


Figura 57. Termograma do composto **3C₁₂Im** durante o primeiro aquecimento.



Figura 58. Fotomicrografia do composto **3C₁₂Im** com uma textura mosaico durante o resfriamento para a mesofase Col_h em 205 °C.

A análise por SAXS do composto **3C₁₂Im** confirma a fase colunar hexagonal observada pelo MOLP, já que este apresentou o padrão de difração típico desta mesofase, onde a relação d_{100}/d_{hko} é 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ e $\sqrt{7}$. Na Figura 59 e Tabela 17 são mostrados o difratograma e a indexação dos picos difratados.

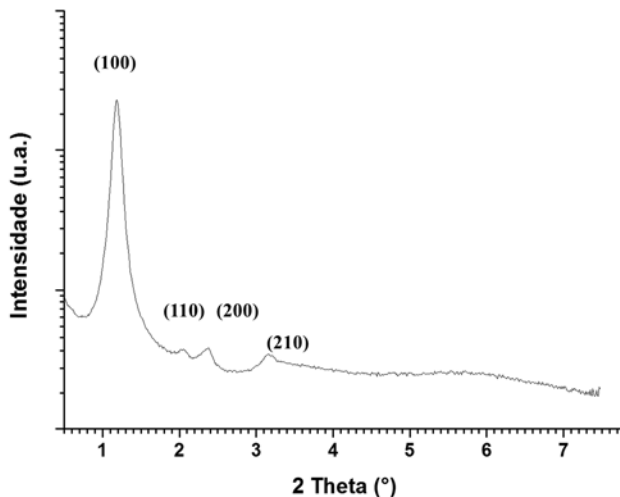


Figura 59. Difractoograma do composto $3C_{12}Im$ na mesofase Col_h com a indexação dos picos em $58\text{ }^\circ C$, respectivamente, obtida durante o aquecimento.

Tabela 17. Dados de difração da mesofase Col_h para o composto $3C_{12}Im$ mostrando os índices de Miller (hkl) e parâmetro da célula nesta.

Composto	Mesofase (T/°C)	d_{obs} (Å)	Índices de Miller (hkl)	Parâmetro de célula
$3C_{12}Im$	Col_h (58)	71.71	100	$a = 82.8$
		41.49	110	11
		35.79	200	mesógenos
		27.03	210	

O parâmetro de rede que é associado ao tamanho de disco resultou ser 1,76 vezes o comprimento molecular do mesógeno, sendo assim apresenta o mesmo tipo de organização encontrado em seus compostos homólogos com três cadeias terminais. Por DRX em alto ângulo não observou-se algum sinal referente ao empilhamento entre discos. O número de mesógenos por disco foi 11, assumindo a distância entre disco $3,4\text{ \AA}$ e a densidade de 1 g cm^{-3} .

Conforme a relação das propriedades mesomórficas e o tamanho da cadeia espaçadora, foi observado uma estabilização da mesofase Col_h e a supressão da Col_{ob} quando se aumento o número de carbonos de 4 até 12. Também se notou um aumento no número de mesógenos por

disco na mesofase Col_h sendo 7, 10 e 11. Essa mudança explica-se através de uma redução no ângulo formado entre as cadeias alcóxi terminais e o íon imidazólio quando aumenta-se o número de carbonos na cadeia espaçadora; isso permite uma acomodação melhor destas moléculas no disco,^{22,24} Figura 60.

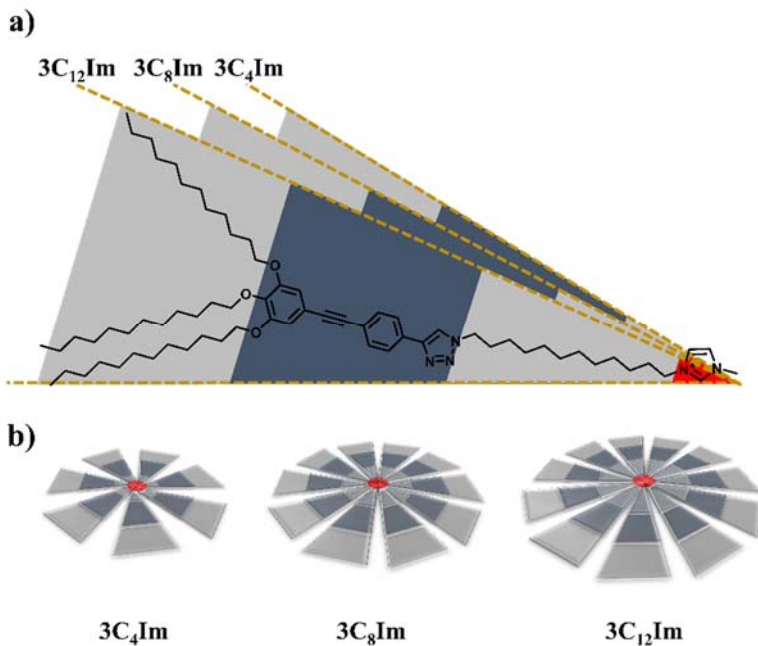


Figura 60. a) Representação na redução do ângulo formado entre as cadeias alcóxi terminais e o íon imidazólio em função do tamanho da cadeia espaçadora. b) Disco formados com 7, 10 e 11 moléculas para os compostos **3C₄Im**, **3C₈Im** e **3C₁₂Im**, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Novos cristais líquidos iônicos termotrópicos foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectroscópicas e espectrométricas, RMN (^1H e ^{13}C) e massas. As propriedades térmicas e mesomórficas foram estudadas por DSC, TGA, MOLP e SAXS/DRX.

Para a sínteses dos CLITs foi necessário sintetizar os brometos contendo 1,2,3-triazol (compostos intermediários) **1C₁₂Br**, **2C_nBr** e **3C_nBr** com a anisometria molecular projetada de tipo bastão e cunha para uma e mais cadeias alcóxi terminais, respectivamente. Destes sete compostos, o **1C₁₂Br** foi o único que apresentou propriedades líquido-cristalinas, mas é instável termicamente porque reage entre ele mesmo à altas temperaturas para formar o composto iônico brometo de 1,2,3-triazólio.

As mesofases observadas para este intermediário foram esmética A e C.

Os CLITs **1C₁₂Im**, **2C_nIm** e **3C_nIm** ($n = 4, 8$ e 12) foram obtidos com êxito a partir dos compostos intermediários (brometos contendo 1,2,3-triazol) **1C₁₂Br**, **2C_nBr** e **3C_nBr**, contendo na estrutura diferentes tamanhos na cadeia espaçadora e número de cadeias alcóxi terminais, com o 1-metilimidazol através da reação de *Menschutkin*. Os compostos foram obtidos com bons rendimentos (50 – 93 %) e todos eles apresentaram propriedade líquido-cristalina.

O composto **1C₁₂Im**, que tem uma anisometria tipo bastão, exibiu somente organização bilamelar, sendo do tipo SmC₂ e SmA₂, em concordância com o seu tipo de CLIs. As análises realizadas por difração de raios X e microscopia óptica de luz polarizada, através do ângulo de raios X e óptico, mostraram uma mesofase SmA₂ comum, onde caracteriza-se por ter ordem posicional e orientacional.

Os compostos **2C_nIm**, destacados por terem duas cadeias alcóxi terminais e diferentes comprimentos na cadeia espaçadora, com anisometria molecular na forma de cunha, mostraram mesofases organizadas em 2 e/ou 3 dimensões confirmadas por SAXS e MOLP. O **2C₄Im** apresentou duas mesofases colunares, uma oblíqua (Col_o) e uma hexagonal (Col_h) durante o aquecimento; a primeira sendo

provavelmente formada por fitas moduladas de SmC_2 ($\text{Sm}\tilde{\text{C}}_2$) que se arranja em um sistema dimensional oblíquo e, a segunda formada por discos com um padrão hexagonal. No **2C₈Im** obteve-se três fases líquido-cristalinas, sendo duas colunares oblíquas (Col_{o1} e Col_{o2}) e uma cúbica bicontínua (giróide, $\text{Ia}3\text{d}$) durante o aquecimento. Por último, o **2C₁₂Im** exibiu uma mesofase M (não caracterizada por SAXS), uma Col_o e uma com empacotamento hexagonal compacto (HCP) formada possivelmente por micelas. O aumento de 4 para 12 carbonos na cadeia espaçadora permite a formação de organizações tridimensionais do tipo giróide e HCP mas, desestabiliza as fases colunares assim como aumenta a temperatura de fusão dos compostos.

Os compostos **3CnIm** que apresenta uma anisometria de cunha maior que os **2CnIm**, e por estar constituída por três cadeias alcóxi terminais, apresentaram uma maior estabilização nas mesofases colunares e supressão das organizações tridimensionais observadas para os compostos com duas cadeias terminais. O composto **3C₄Im** foi o único a exibir duas mesofases colunares, Col_{ob} e Col_h , e os outros, **3C₈Im** e **3C₁₂Im**, somente a Col_h . O alargamento da cadeia espaçadora teve o mesmo efeito observado para os compostos **2CnIm**, onde a fase Col_{ob} é desestabilizada e neste caso foi suprimida a partir de 8 carbonos na cadeia espaçadora.

5. SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

5.1.1. Materiais

Os reagentes empregados no trabalho foram de fontes comerciais, Sigma Aldrich e Vetec, e sem previa purificação; a exceção foi o 1-metilimidazol, qual foi microdestilado. Os solventes usados foram de grau comercial, onde só foram secados o diclorometano, tetrahydrofurano e trietilamina para certo tipo de reações. O diclorometano e tetrahydrofurano secaram se com CaH_2 e a trietilamina foi destilada sob KOH. Os compostos foram purificados por recristalização e/ou coluna cromatográfica usando solventes de grau P.A. Na cromatografia por coluna foi utilizada sílica gel 60 (0.063-0.200 mm).

5.1.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H foram realizados no espectrômetro Bruker modelo AC-200F ou AVANCE DRX 400 operados em 200 e 400 MHz, respectivamente. O RMN de ^{13}C foram realizando nos mesmo equipamentos utilizando uma frequência de 50 e 125 MHz para os modelos respectivos. O deslocamento químico é apresentado em partes por milhão usando como referência o tetrametilsilano (TMS).

5.1.3. Análises Térmicas

As temperaturas de transição como a energia envolvida (variação de entalpia) nestas foram determinadas num equipamento de calorímetro diferencial de varredura, marca Perkin Elmer e modelo DSC-Q 2000. O análises termogravimétrico foi realizado em um TGA Shimadzu com o módulo TGA-50.

5.1.4. Microscopia óptica de luz polarizada.

As texturas das mesofases foram analisadas e obtidas com um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX50 equipado com uma câmara Olympus PM 30. As temperaturas foram controladas com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage com um controlador Mettler Toledo FP 90.

Na determinação do ângulo óptico foi utilizada uma célula recoberta com poli(acetato de vinila) (PVA), tendo um direção de fricção paralela nas paredes, com uma separação de 11 micrometros.

5.1.5. Espectrometria de Massas

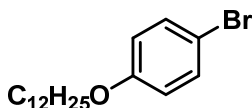
Os espectros de massas foram realizado em um espectrômetro de massas de alta resolução Bruker (MicroTOF QII) equipado com uma fonte de fotoionização a pressão atmosférica (APPI) e um analisador de massa por tempo de voo.

5.1.6. Difração de raios X

Os difratogramas foram adquiridos em um difratômetro Panalytical, modelo X'PERT-PRO, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com potência aplicada de 1,2 kVA e um detector X'Celerator. A temperatura foi controlada com uma placa de aquecimento Anton Paar (TCU2000).

O espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi realizado na línea de luz SAXS1 com um comprimento de onda (λ) de 1,488 Å e uma energia de 8 keV no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A detecção do espalhamento de raio foi feito com o detector Pilatus 300K com uma distância de 971 mm entre a amostra e o detector. Para calibração da distância entre a amostra e o detector foi usado o behenato de prata. As amostras foram preparadas entre dois fitas de Kapton para realizar as medidas. Para controlar a temperatura foi utilizada um forno DSC600 (Linkam Scientific) com um sistema de resfriamento LNP95 usando N_2 líquido. O tempo de aquisição de dados foi de 20 s por cada medida.

5.2. Sínteses

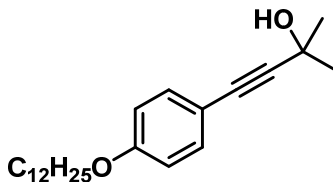
1-bromo-4-dodeciloxibenzeno (2)

Para um balão de fundo redondo de 250 mL foram transferidos 4-bromofenol (**1**) (2,01 g, 11,6 mmol), 1-bromododecano (3,48 g, 14,0 mmol), K_2CO_3 (4,83 g, 34,9 mmol) e 2-butanona (50 mL); a mistura foi refluxada durante vinte e quatro horas e, posteriormente, o carbonato de potássio foi removido por filtração e lavado com 2-butanona quente. O solvente foi removido da fase orgânica, resultando em um sólido que foi purificado por recristalização com metanol.

Rendimento: 95,6 %

Ponto de fusão: 31,0 – 33,0 °C (literatura 34 °C)⁸³

RMN-¹H (CDCl₃ - 400 MHz) δ , ppm: 7,37 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 6,78 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 3,91 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, CH₂-O), 1,78 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1,46 (m, 2H), 1,39 – 1,24 (m, 16H), 0,91 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, -CH₃).

4-(4-dodeciloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (3)

Para um balão Schlenk de dois bocas equipado com um funil de adição e um condensador, sob fluxo de argônio, foram adicionados 1-bromo-4-dodeciloxibenzeno (**2**) (2,65 g, 7,75 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0,27 g, 0,38 mmol), THF (45 mL) e Et_3N (15 mL). A mistura foi esquentada até 65 °C e adicionado CuI (0,007 g, 0,05 mmol), posteriormente, adicionou-se gota a a gota o 2-metil-3-butan-2-ol (1,435 g, 17,06 mmol)

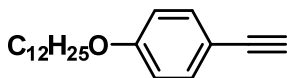
previamente dissolvido em 20 mL de THF seco. A reação foi mantida em 65 °C por 12 h e depois foi filtrado em celite. O solvente do filtrado foi rotoevaporado a pressão reduzida e o sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica em sílica-gel utilizando-se acetato de etila/hexano de 0 até 2,5%.

Rendimento: 49 %

Ponto de Fusão: 49,0 – 51,0 °C

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,33 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,81 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 3,94 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, CH₂-O), 2,03 (s, 1H, OH), 1,86 – 1,69 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1,61 (s, 6H, -CH₃), 1,50 – 1,18 (m, 18H), 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H, -CH₃).

1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (4)

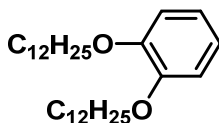


Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 4-(4-dodeciloxi-fenil)-2-metil-3-butin-2ol (**3**) (1,29 g, 3,74 mmol), KOH (0,21 g, 3,74 mmol), K₃PO₄ (0,79 g, 3,74 mmol) e 80 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 15 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano, resultando em um óleo incolor.

Rendimento: 99 %

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,41 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 6,82 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 3,94 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, CH₂-O), 2,98 (s, C≡C-H), 1,87 – 1,63 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1,49 – 1,15 (m, 18H), 0,88 (t, $J = 6,1$ Hz, 3H, -CH₃).

1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (6)



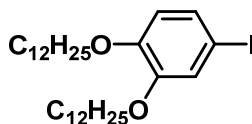
Em um balão de 500 mL foram adicionados o catecol (**5**) (4,00 g, 36,4 mmol), 1-bromododecano (17,60 g, 80,0 mmol), K_2CO_3 (20,10 g, 145,6 mmol), brometo de tetrabutilamonio (TBAB) como catalisador e butanona (150 mL). A mistura foi mantida em refluxo e agitação por 24 h, posteriormente, foi filtrado e lavado com butanona quente o K_2CO_3 . O solvente da fase orgânica foi rotoevaporada a pressão reduzida e o sólido resultante foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 94%

Ponto de Fusão: 47.5 – 49.5 °C (lit. 47 – 48 °C)⁸⁴

RMN-¹H (CDCl₃ - 400 MHz) δ , ppm: 6,90 (s, 4H, Ar-H), 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH₂-O), 1,82 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1,47 (m, 4H), 1,42 – 1,20 (m, 28H), 0,89 (t, $J = 6,3$ Hz, 6H, -CH₃).

1,2-bis(dodeciloxi)-4-iodobenzeno (**7**).



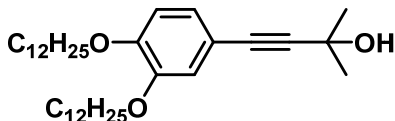
Para um balão de 250 mL foram transferidos o 2-bis(dodeciloxi)benzeno (**6**) (4,51 g, 10,1 mmol), *N*-iodosuccinimida (2,50 g, 11,1 mmol) e duas gotas do ácido tetraflouroacético em 200 mL de acetonitrila. A mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 12 h. Depois, o solvente foi removido em um rotoevaporador a pressão reduzida e o sólido resultante foi dissolvido em 50 mL de diclorometano, posteriormente, lavado com uma solução saturada de Na₂SO₃ (3 x 20 mL). A parte orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidrido, o solvente foi evaporado e o sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica usando sílica-gel e hexano.

Rendimento: 74 %

Ponto de Fusão: 58 - 59 °C (lit. 58 - 60 °C).⁸⁴

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,18 (dd, $J = 8,3$ e 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,13 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 6,62 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, Ar-H), 3,95 (m, $J = 6,5$ Hz, 4H, -CH₂-O), 1,89 – 1,71 (m, 4H, -CH₂-CH₂-O), 1,49 – 1,24 (m, 36H), 0,89 (t, $J = 6,2$ Hz, 6H, -CH₃).

4-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-2-metilbut-3-in-2-ol (**8**)



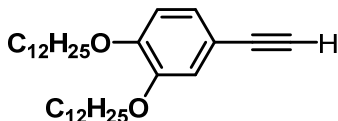
Em um balão Schlenk de dois bocas equipado com um funil de adição e um condensador, sob fluxo de argônio, foram adicionados o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-iodobenzeno (**7**) (2,75 g, 4,8 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,168 g, 0,16 mmol) e 74 mL de THF/TEA (1:1). A mistura foi aquecida até 60 °C para, depois, adicionar o CuI (0,009 g, 0,05 mmol) continuando com adição gota a gota de uma dissolução de 2-metilbut-3-in-2-ol (0,606 g, 7,2 mmol) em 25 mL de THF anidrido. A reação foi agitada durante 12 h na temperatura mencionada anteriormente. A mistura foi resfriada até temperatura ambiente, filtrada em celite e o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica, em sílica-gel, com um gradiente de 0 a 5 % de acetato de etila em hexano.

Rendimento: 79 %

Ponto de Fusão: 61,2 – 63,7 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ, ppm: 6,97 (dd, *J* = 8,3 e 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 6,92 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 6,77 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 3,97 (m, 4H, CH₂-O), 2,00 (s, 1H, -OH), 1,90 – 1,70 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1,61 (s, 6H, -CH₃), 1,49 – 1,17 (m, 36H), 0,88 (m, *J* = 6,4 Hz, 6H, -CH₃).

1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (**9**)



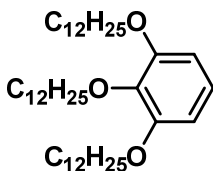
Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 4-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-2-metilbut-3-in-2-ol (**8**) (0,97 g, 1,83 mmol), KOH (0,10 g, 1,8 mmol), K₃PO₄ (0,39 g, 1,8 mmol) e 55 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 30 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano, resultando em um óleo incolor.

Rendimento: 78 %

Ponto de Fusão: 41-42 °C (lit. 41 – 43 °C).⁸⁵

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,06 (dd, $J = 8,2$ e $1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 6,99 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 6,79 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar-H), 3,98 (m, 4H, -CH₂-O), 2,98 (s, 1H), 1,92 – 1,71 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1,51 – 1,20 (m, 36H), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H, -CH₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (11)



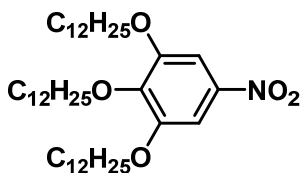
Para um balão de dois bocas equipado com um condensador, sob fluxo de argônio, foi adicionado 300 mL de DMF e purgado com argônio. Posteriormente, foram adicionados o pirogalol (2,5 g, 19,8 mmol), 1-bromododecano (15,0 g, 60,2 mmol) e K₂CO₃ (16,43 g, 118,88 mmol) mantendo o fluxo de argônio. A reação foi aquecida até 90 °C e protegida de luz com papel alumínio por 16 h. A mistura foi filtrada, a fase orgânica foi vertida em 500 ml de água com gelo e extraída com diclorometano (3 × 100 mL). A fase extraída foi seca com Na₂SO₄ anidro e concentrada a pressão reduzida. O produto foi purificado por recristalização em isopropanol.

Rendimento: 90 %

Ponto de Fusão: 54 - 55°C (lit. 52 – 54 °C).⁸⁶

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 6,90 (t, $J = 8,3$ Hz, 1H, Ar-H), 6,54 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 3,95 (m, 6H, CH₂-O), 1,91 – 1,65 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,52 – 1,16 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 5,5$ Hz, 9H, -CH₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (12)



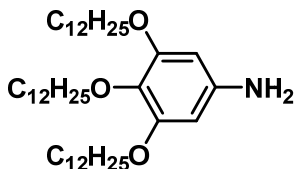
Em um béquer foram transferidos o 1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (**11**) (5,65 g, 8,9 mmol), SiO₂ (4,51 g) e 20 ml de diclorometano. Em agitação vigorosa foi adicionado 1,20 mL de HNO₃ concentrado (70 %) e a mistura foi mantida em agitação por mais de 15 min a temperatura ambiente. A sílica-gel foi filtrada, lavada com diclorometano e a fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por recristalização com isopropanol.

Rendimento: 63 %

Ponto de Fusão: 51,9 – 52,9 °C (lit. 54 – 56).⁸⁶

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,47 (s, 2H, Ar-H), 4,13 – 3,98 (m, 6H, CH₂-O), 1,95 – 1,70 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,53 – 1,22 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 9H, -CH₃).

3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (**13**)



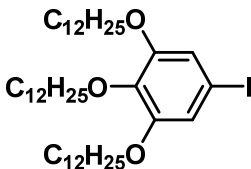
Em um aparato de hidrogenação foi transferido o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (**12**) (3,80 g, 5,6 mmol), Pd/C 10% (0,190 g, 5 % m/m) e 50 mL de THF. A mistura foi agitada à temperatura ambiente com uma pressão de 220 kPa de hidrogênio por 12 h. A mistura foi filtrada em celite e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por recristalização em isopropanol.

Rendimento: 85 %

Ponto de Fusão: 71,1 – 72,3 °C (lit. 72 – 74 °C).⁸⁶

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 5,91 (s, 2H, Ar-H), 3,87 (m, 6H, CH₂-O), 1,88 - 1,62 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,52 – 1,22 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 9H, -CH₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno (**14**)



a) Diazotização. Em um béquer foram adicionados a 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (**13**) (10,39 g, 16,08 mmol), diclorometano (180 mL), THF (87 mL) e 14 mL de uma solução aquosa 48 % HBF₄. A mistura foi agitada durante 10 min em temperatura ambiente e resfriada em banho de gelo até 10-15 °C. Uma solução de NaNO₂ (1,70 g/3 mL de água) foi adicionada lentamente sob a mistura reacional com agitação deixando reagir durante 20 min. Posteriormente, foi resfriada a 5 °C e adicionado 13,4 mL de dietil éter, resultando em um precipitado. O precipitado foi filtrado, lavado com 40 mL de uma dissolução fria de MeOH/Et₂O (1:1) e secado ao ar.

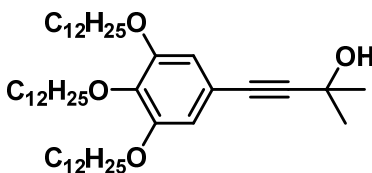
b) Iodação. Para um balão Schlenk, sob fluxo de argônio, foi adicionada toda a sal de diazônio, previamente sintetizada, junto com 180 mL de clorofórmio, éter 18-coroa-6 (0,21 g, 0,8 mmol), I₂ (16,33 g, 64,3 mmol) e KOAc (31,56 g, 321,6 mmol). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 6 h, filtrada e o sólido lavado com clorofórmio. A fase orgânica líquida foi lavada com uma dissolução aquosa saturada de NaHSO₃ (2 × 50 mL), seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente evaporado à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica de sílica-gel e hexano/EtOAc (9:1).

Rendimento: 85 %

Ponto de Fusão: 40,9 – 43,0 °C (lit. 46,4 °C).⁸⁷

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ, ppm: 6,84 (s, 2 H, Ar-H), 3,94 (t, 6 H, CH₂-O), 1,86 – 1,62 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,51 – 1,13 (m, 54H), 0,88 (m, 9 H, -CH₃).

2-metil-4-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]but-3-in-2-ol (**15**)



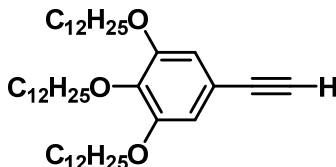
Em um balão Schlenk de dois bocas equipado com um funil de adição e um condensador, sob fluxo de argônio, foram adicionados o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno (**14**) (6,00 g, 7,9 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,055 g, 0,79 mmol) e 100 mL de TEA. A mistura foi aquecida até 60 °C para, depois, adicionar o CuI (0,009 g, 0,05 mmol) continuando com adição gota a gota de uma dissolução de 2-metilbut-3-in-2-ol (1,00 g, 11,9 mmol) em 25 mL de TEA anidrido. A reação foi agitada durante 12 h na temperatura mencionada anteriormente. A mistura foi resfriada até temperatura ambiente, filtrada em celite e o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica, em sílica-gel, com um gradiente de 0 a 5 % de acetato de etila em hexano.

Rendimento: 84 %

Ponto de Fusão: 39,8 – 41,4 °C

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 6,61 (s, 2H, Ar-H), 3,94 (m, 6 H, CH₂-O), 1,99 (s, 1H, -OH), 1,86 – 1,64 (m, 6 H, CH₂-CH₂-O), 1,61 (s, 6H, -CH₃), 1,50 – 1,19 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 9H, CH₂-CH₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (**16**)



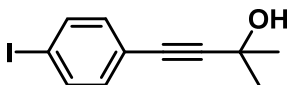
Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 2-metil-4-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]but-3-in-2-ol (**15**) (3,21 g, 4,5 mmol), KOH (0,25 g, 4,5 mmol), K₃PO₄ (0,96 g, 4,5 mmol) e 135 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 30 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano, resultando em um óleo incolor.

Rendimento: 76 %

Ponto de Fusão: 48,0 – 49,5 °C (lit. 49,2 °C).⁸⁸

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 6,69 (s, 2H, Ar-H), 3,95 (t, J = 6,3 Hz, 6H, CH₂-O), 2,99 (s, 1H), 1,93 – 1,61 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,50 – 1,17 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 9H, -CH₃).

4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**)



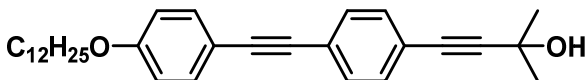
Para um balão de dois bocas, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 1,4-diiodobenzeno (**17**) (2,06 g, 6,2 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,22 g, 0,3 mmol), CuI (5,9 mg, 0,03 mmol) e 2-metilbut-3-in-2-ol (0,53 g, 6,2 mmol) em 75 mL de TEA anidrida. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 12 h. Posteriormente, foi concentrada, por evaporação a pressão reduzida, e purificada por coluna cromatográfica utilizando sílica-gel e um gradiente de 0 – 5 % de acetato de etila em hexano.

Rendimento: 54 %.

Ponto de fusão: 89-90 °C (lit. 89-90).⁸⁹

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 7,64 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,13 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 1,99 (s, 1H, O-H), 1,61 (s, 6H, -CH₃).

4-(4-{[4-(dodeciloxi)fenil]etnil}etil)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**19**)



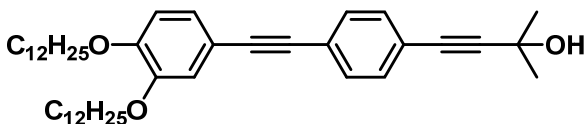
Para um balão Schlenk de dois bocas, sob fluxo de argônio, equipado com um funil de adição e condensador, foram transferidos o PdCl₂(PPh₃)₂ (0,032 g, 0,04 mmol), THF seco (30 mL), TEA seca (5 mL) e 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**) (0,262 g, 0,9 mmol). A mistura foi aquecida até 60 °C, CuI (1,7 mg, 0,01 mmol) foi adicionado e seguido da adição gota a gota de uma solução de 1-dodeciloxi-4-etnilbenzeno (**4**) (0,289 g, 1,0 mmol) em 20 mL de THF seco. A reação foi mantida por 12 h na mesma temperatura e em atmosfera inerte. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com um gradiente de 20 – 30 % de diclorometano em hexano.

Rendimento: 79 %.

Ponto de fusão.: 128.6 - 131.0 °C

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 7,44 (m, 4H, Ar-H), 7,37 (d, J = 7,9 Hz, 2H, Ar-H), 6,86 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 3,97 (t, J = 6,7 Hz, 2H, CH₂-O), 2,02 (s, 1H, -OH), 1,79 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1,61 (s, 6H, -CH₃), 1,45 – 1,20 (m, 18H), 0,88 (t, J = 6,1 Hz, 3H, -CH₃).

4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etininl}fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (20)



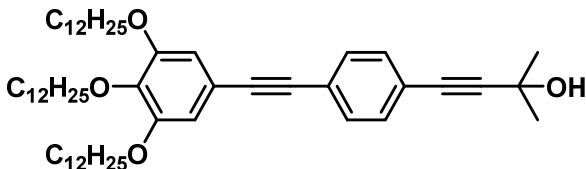
Para um balão Schlenk de dois bocas, sob fluxo de argônio, equipado com um funil de adição e condensador, foram transferidos o PdCl₂(PPh₃)₂ (0,075 g, 0,10 mmol), THF seco (30 mL), TEA seca (5 mL) e 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**) (0.614 g, 2,1 mmol). A mistura foi aquecida até 60 °C, CuI (4,0 mg, 0.02 mmol) foi adicionado e seguido da adição gota a gota de uma solução de 1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (**9**) (1,111 g, 2,3 mmol) em 20 mL de THF seco. A reação foi mantida por 12 h na mesma temperatura e em atmosfera inerte. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com um gradiente de 20 – 30 % de diclorometano em hexano.

Rendimento: 39 %

Ponto de fusão: 85.4 - 88.3 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 7,45 (d, J = 8,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,37 (d, J = 8,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,09 (dd, J = 8,2 e 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,03 (d, J = 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, J = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 4,01 (t, J = 6,4 Hz, 4H, CH₂-O), 2,01 (s, 1H, -OH), 1,92 – 1,73 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1,63 (s, 6H, -CH₃), 1,37 – 1,22 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 6H, -CH₃).

4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etininl}fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (21).



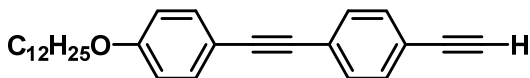
Para um balão Schelenk de dois bocas, sob fluxo de argônio, equipado com um funil de adição e condensador, foram transferidos o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,083 g, 0,11 mmol), THF seco (30 mL), TEA seca (5 mL) e 4-(4-iodofenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**18**) (0,677 g, 2,36 mmol). A mistura foi aquecida até 60 °C, CuI (4,5 mg, 0,02 mmol) foi adicionado e seguido da adição gota a gota de uma solução de 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (**16**) (1,706 g, 2,6 mmol) em 20 mL de THF seco. A reação foi mantida por 12 h na mesma temperatura e em atmosfera inerte. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica com um gradiente de 20 – 30 % de diclorometano em hexano.

Rendimento: 40 %

Ponto de fusão: 45,7 - 48,4 °C

RMN- ^1H (CDCl_3 – 200 MHz) δ , ppm: 7,45 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,38 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 6,72 (s, 2H, Ar-H), 3,97 (t, J = 6,4 Hz, 9H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2,01 (s, 1H, -OH), 1,89 – 1,68 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1,62 (s, 6H, - CH_3), 1,42 – 1,20 (m, 54H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 9H, - CH_3).

1-(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (**22**)



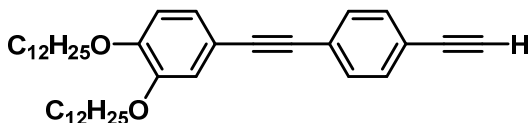
Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 4-(4-[[4-(dodeciloxi)fenil]etinilfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**19**) (0,308 g, 0,7 mmol), KOH (0,039 g, 0,7 mmol), K_3PO_4 (0,147 g, 0,7 mmol) e 40 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 30 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na_2SO_4 anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/diclorometano (90:10 %) como eluente, resultando em um sólido branco.

Rendimento: 90 %

Ponto de fusão: 104 – 105 °C

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 7,53 – 7,41 (m, 6H, Ar-H), 6,87 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 3,97 (t, J = 6,6 Hz, 2H, CH₂-O), 3,16 (s, 1H, C \equiv C-H), 1,90 – 1,68 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1,52 – 1,20 (m, 18H), 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H, -CH₃).

1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (23).



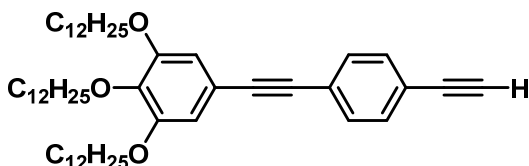
Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 4-(4-{{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil}-2-metilbut-3-in-2-ol (**20**) (0,527 g, 0,83 mmol), KOH (0,047 g, 1,0 mmol), K₃PO₄ (0,177 g, 0,83 mmol) e 50 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 30 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/diclorometano (90:10 %) como eluente, resultando em um sólido branco.

Rendimento: 82 %

Ponto de fusão: 60,4 – 61,9 °C

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 7,45 (s, 4H, Ar-H), 7,09 (dd, J = 8,2 e 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,03 (d, J = 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, J = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 4,01 (t, J = 6,6 Hz, 4H, CH₂-O), 3,16 (s, 1H, C \equiv C-H), 1,91 - 1,73 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1,53 – 1,17 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,3 Hz, 6H, -CH₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (24).



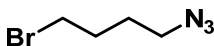
Para um balão Schlenk com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**21**) (0,77 g, 0,94 mmol), KOH (0,053 g, 0,94 mmol), K_3PO_4 (0,201 g, 0,94 mmol) e 60 mL tolueno. A mistura foi colocada em um banho de óleo em 120 °C com agitação durante 30 min. O tolueno foi evaporado a pressão reduzida, o sólido resultante foi dissolvido em diclorometano, a fase orgânica foi lavada com água, seca com Na_2SO_4 anidrido e o solvente evaporado. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/diclorometano (90:10 %) como eluente, resultando em um sólido branco.

Rendimento: 87 %

Ponto de fusão: 46,0 – 45,9 °C

RMN- 1H ($CDCl_3$ – 200 MHz) δ , ppm: 7,45 (s, 4H, Ar-H), 6,72 (s, 2H, Ar-H), 3,97 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H, CH_2-O), 3,17 (s, 1H, $C\equiv C-H$), 1,89 – 1,67 (m, 6H, \underline{CH}_2-CH_2-O), 1,54 – 1,16 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 9H, $-CH_3$).

1-azido-4-bromobutano (**28**).

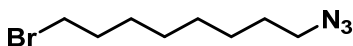


Para um balão de uma boca foram transferidos azida de sódio (0,36 g, 5,5 mmol), 1,4-dibromobutano (**25**) (1,08 g, 5,0 mmol) e 8 mL de *N,N*-dimetilformamida. A mistura foi aquecida até 50 °C e agitada durante 12 h; depois foi resfriada até temperatura ambiente e feita uma extração com diclorometano (2 x 20 mL) em água. A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o óleo transparente resultante foi purificado por coluna cromatográfica usando hexano.

Rendimento: 40 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$ – 200 MHz) δ , ppm: 3,44 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, CH_2-Br), 3,34 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, CH_2-N_3), 1,96 (m, 2H, \underline{CH}_2-CH_2-Br), 1,76 (m, 2H, $\underline{CH}_2-CH_2-N_3$).

1-azido-8-bromooctano (**29**).

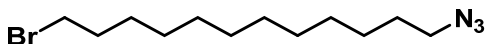


Para um balão de uma boca foram transferidos azida de sódio (0,36 g, 5,5 mmol), 1,8-dibromooctano (**26**) (1,35 g, 5,0 mmol) e 8 mL de *N,N*-dimetilformamida. A mistura foi aquecida até 50 °C e agitada durante 12 h; depois foi resfriada até temperatura ambiente e feita uma extração com diclorometano (2 x 20 mL) em água. A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o óleo transparente resultante foi purificado por coluna cromatográfica usando hexano.

Rendimento: 47 %.

RMN-¹H (CDCl₃ – 400 MHz) δ , ppm: 3,40 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, 2H, CH₂-Br), 3,25 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H, CH₂-N₃), 1,91 – 1,79 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br), 1,64 – 1,53 (m, 2H, CH₂-CH₂-N₃), 1,48 – 1,26 (m, 8H).

1-azido-12-bromododecano (**30**).

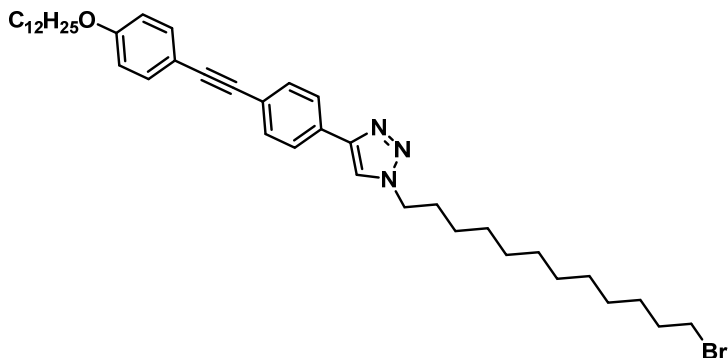


Para um balão de uma boca foram transferidos azida de sódio (0,36 g, 5,5 mmol), 1,12-dibromododecano (**27**) (1,63, 5 mmol) e 8 mL de *N,N*-dimetilformamida. A mistura foi aquecida até 50 °C e agitada durante 12 h; depois foi resfriada até temperatura ambiente e feita uma extração com diclorometano (2 x 20 mL) em água. A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o óleo transparente resultante foi purificado por coluna cromatográfica usando hexano.

Rendimento: 55 %.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 3,39 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH₂-Br), 3,24 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH₂-N₃), 1,93 – 1,76 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br), 1,68 – 1,49 (m, 2H), 1,44 – 1,13 (m, 16H).

1-(12-bromododecil)-4-(4-{[4-(dodeciloxi)fenil]etininl}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (1C₁₂Br)



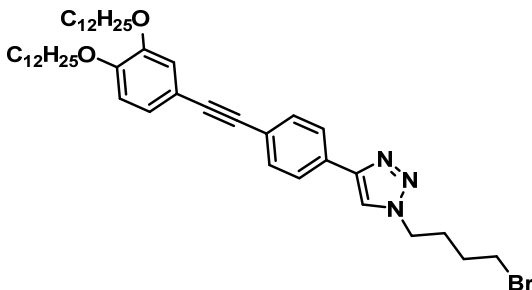
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1-(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etininl]benzeno (**22**) (0,217 g, 0,56 mmol), 1-azido-12-bromododecano (**30**) (0,195 g, 0,67 mmol), CuI (0.107 g, 0.56 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0.082 g, 0.63 mmol) e 110 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 68 %.

Ponto de fusão: Cr 122 [74,3] SmC [5,6] SmA 126 [10,5] I.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,81 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,76 (s, 1H, trz-CH), 7,56 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,46 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,40 (t, J = 7,2 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 3,97 (t, J = 6,5 Hz, 2H, -CH₂-O), 3,41 (t, J = 6,8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,04 - 1,54 (m, 6H), 1,47 - 1,19 (m, 34H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 3H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 159,27, 147,16, 133,00, 131,87, 130,09, 125,47, 123,25, 119,54, 114,96, 114,53, 90,33, 87,85, 68,06, 50,46. Q-TOF: m/z calculado for C₄₀H₅₈BrN₃O [M+H]⁺: 676,3836; encontrado: 676,3836

4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etiniz}fenil)-1-(4-bromobutil)-1H-1,2,3-triazol (2C₄Br)



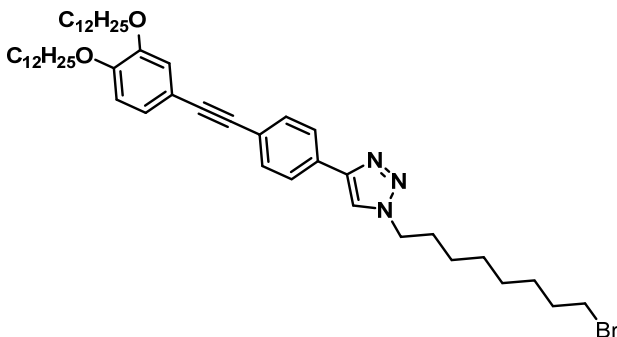
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinizfenil)etiniz]benzeno (**23**) (0,098 g, 0,17 mmol), 1-azido-4-bromobutano (**28**) (0,036 g, 0,21 mmol), CuI (0,032 g, 0,17 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0,025 g, 0,19 mmol) e 35 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 83 %.

Ponto de fusão: 126,0 - 127,5 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ, ppm: 7,81 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,78 (s, 1H, trz-CH), 7,57 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,10 (dd, *J* = 8,2 e 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 4,46 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 4,01 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -CH₂-O), 3,45 (t, *J* = 6,3 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,25 - 2,05 (m, 2H), 2,01 - 1,73 (m, 6H), 1,54 - 1,16 (m, 36H), 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 6H, -CH₃). Q-TOF: *m/z* calculado for C₄₄H₆₆BrN₃O₂ [M+H]⁺: 748,4411; encontrado: 748,4416.

4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1-(8-bromooctil)-1H-1,2,3-triazol (2C₈Br)



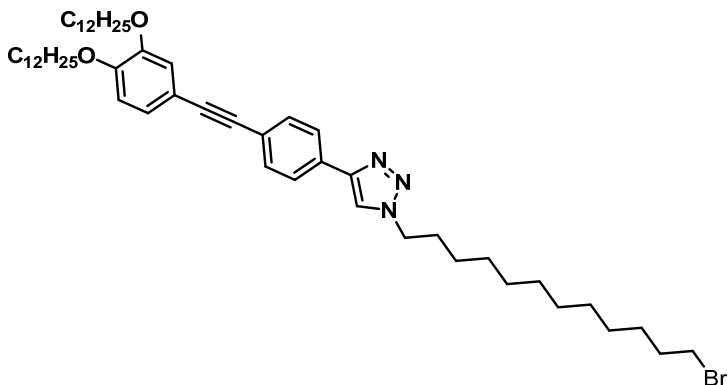
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etnilfenil)etnil]benzeno (**23**) (0,091 g, 0,16 mmol), 1-azido-8-bromooctano (**29**) (0,045 g, 0,19 mmol), CuI (0.030 g, 0.16 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0.023 g, 0.18 mmol) e 30 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 89 %.

Ponto de fusão: 122,0 – 123,1 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ, ppm: 7,82 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,76 (s, 1H, trz-CH), 7,57 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,11 (dd, *J* = 8,2 e 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 6,84 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 4,41 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -CH₂-O), 3,40 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,03 - 1,75 (m, 8H), 1,47 - 1,22 (m, 44H), 0,88 (t, *J* = 6,3 Hz, 6H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ, ppm: 149,81, 148,79, 147,21, 131,89, 130,12, 125,48, 124,97, 123,22, 119,50, 116,77, 115,26, 113,38, 90,54, 87,65, 69,29, 69,19, 50,38. Q-TOF: *m/z* calculado for C₄₈H₇₄BrN₃O₂ [M+H]⁺: 804,5037; encontrado: 804,5028.

4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil)-1-(12-bromododecil)-1H-1,2,3-triazol (2C₁₂Br)



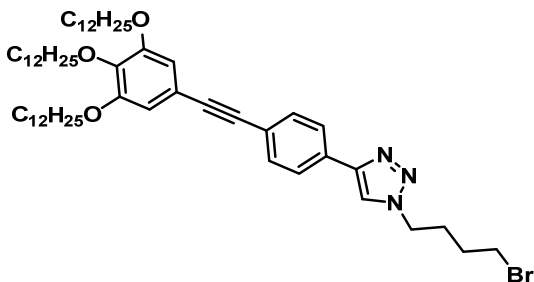
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (**23**) (0,196 g, 0,34 mmol), 1-azido-12-bromododecano (**30**) (0,119 g, 0,41 mmol), CuI (0,065 g, 0,34 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0,050 g, 0,39 mmol) e 70 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 82 %.

Ponto de fusão: 106,9 - 108,9 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ, ppm: 7,82 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,76 (s, 1H, trz-CH), 7,57 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,10 (dd, *J* = 8,3 e 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 4,40 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 4,01 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, -CH₂-O), 3,41 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,04 - 1,73 (m, 8H), 1,47 - 1,24 (m, 52H), 0,88 (t, *J* = 6,2 Hz, 6H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ, ppm: 149,77, 148,74, 147,15, 131,89, 130,15, 125,47, 124,95, 123,17, 119,55, 116,66, 115,22, 113,28, 90,54, 87,66, 69,25, 69,14, 50,45. Q-TOF: m/z calculado for C₅₂H₈₂BrN₃O₂ [M+H]⁺: 860,5663; encontrado: 860,5658.

1-(4-bromobutil)-4-(4-{{3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil}etinil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (3C₄Br)



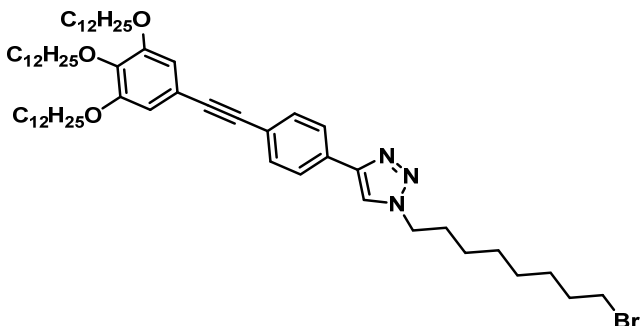
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (**24**) (0,140 g, 0,19 mmol), 1-azido-4-bromobutano (**28**) (0,039 g, 0,22 mmol), CuI (0,035 g, 0,19 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0,027 g, 0,21 mmol) e 40 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 97 %.

Ponto de fusão: 65 - 67 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,82 (m, 3H, Ar-H e trz-CH), 7,57 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar-H), 6,74 (s, 2H, Ar-H), 4,47 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -CH₂-Ar), 3,98 (t, $J = 6,1$ Hz, 6H, -CH₂-O), 3,45 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,26 - 2,02 (m, 2H), 2,02 - 1,70 (m, 8H), 1,54 - 1,20 (m, 54H), 0,88 (t, $J = 6,1$ Hz, 9H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 153,00, 147,39, 139,25, 131,98, 130,13, 125,51, 123,10, 119,53, 117,47, 110,22, 90,65, 87,90, 73,51, 69,16, 49,40. Q-TOF: m/z calculado for C₅₆H₉₀BrN₃O₃ [M+H]⁺: 932,6238; encontrado: 932,6222.

1-(8-bromooctil)-4-(4-{{3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil}etinil}fenil)-1H-1,2,3-triazol (3C₈Br)



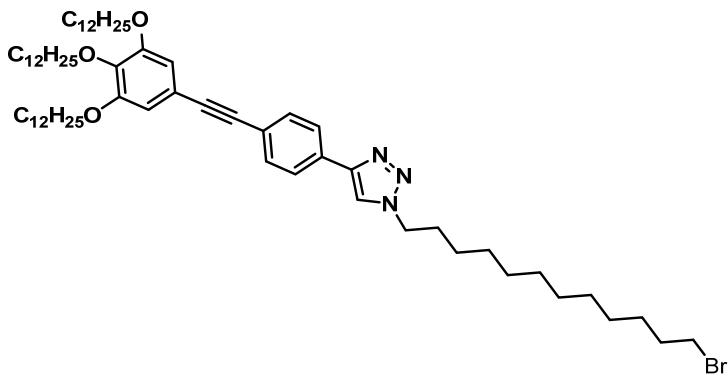
Para um balão Schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-[(4-etinilfenil)etinil]benzeno (**24**) (0,124 g, 0,16 mmol), 1-azido-8-bromooctano (**29**) (0,046 g, 0,19 mmol), CuI (0,031 g, 0,16 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0,024 g, 0,18 mmol) e 32 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 91 %.

Ponto de fusão: 45 - 46 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 400 MHz) δ, ppm: 7,82 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,77 (s, 1H, trz-CH), 7,57 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 6,74 (s, 2H, Ar-H), 4,41 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 3,98 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH₂-O), 3,40 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,00 - 1,90 (m, 2H), 1,89 - 1,70 (m, 8H), 1,54 - 1,15 (m, 62H), 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 9H, -CH₃). Q-TOF: *m/z* calculado for C₆₀H₉₈BrN₃O₃ [M+H]⁺: 988,6864; encontrado: 988,6856.

1-(12-bromododecil)-4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (3C₁₂Br)



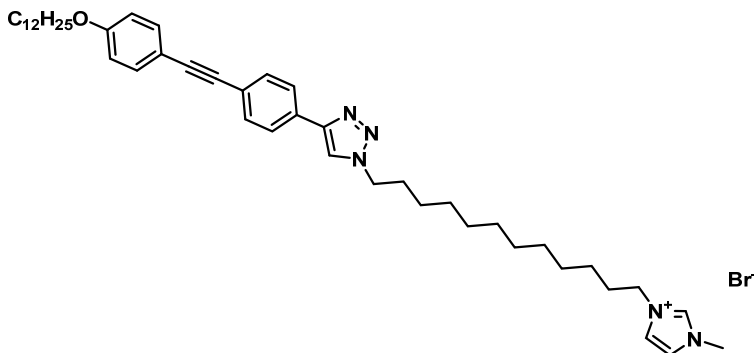
Para um balão schlenk protegido da luz e baixo fluxo de argônio, foram transferidos o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**24**) (0,254 g, 0,34 mmol), 1-azido-12-bromododecano (**30**) (0,117 g, 0,40 mmol), CuI (0.064 g, 0.34 mmol), EtN(*i*-Pr)₂ (0.049 g, 0.38 mmol) e 65 mL diclorometano anidrido. A mistura foi agitada durante 12 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidrido e o solvente removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica usando hexano/diclorometano (40:60 %) como eluente.

Rendimento: 85 %.

Ponto de fusão: 51 - 53 °C.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 7,82 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,76 (s, 1H, trz-CH), 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 6,75 (s, 2H, Ar-H), 4,39 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H, -CH₂-Ar), 3,98 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H, -CH₂-O), 3,40 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, -CH₂-Br), 2,03 - 1,64 (m, 10H), 1,53 - 1,11 (m, 70H), 0,88 (t, $J = 6,2$ Hz, 9H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 152,99, 147,08, 139,16, 131,95, 130,35, 125,48, 122,92, 119,59, 117,53, 110,14, 90,57, 87,97, 73,51, 69,13, 50,44. Q-TOF: m/z calculado para C₆₄H₁₀₆BrN₃O₃ [M+H]⁺: 1044,7490; encontrado: 1044,7475.

Brometo de 3-{12-[4-(4-{4-(dodeciloxi)fenil}etnil)}fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-*io* (1C₁₂Im).

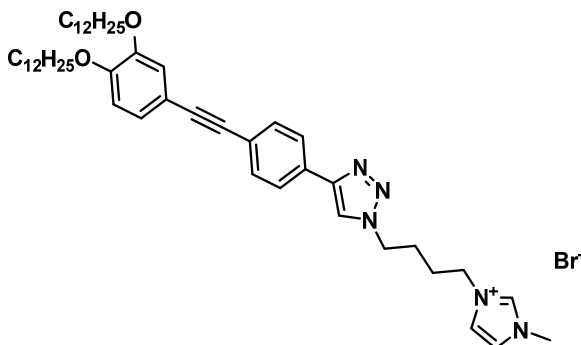


Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{4-(dodeciloxi)fenil}etnil)fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**1C₁₂Br**) (0,238 g, 0,35 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente. Rendimento: 60 %.

Ponto de fusão: Cr 174 [17,5] SmC₂ 192 [2,8] SmA₂ 222 [1,8] I.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 10,70 (s, 1H, Im-H), 7,86 (d, J = 4,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,83 (s, 1H, trz-CH), 7,59 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,49 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,24 (s, 2H, Im-H), 6,90 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 4,44 (t, J = 7,1 Hz, 2H, CH₂-Im), 4,34 (t, J = 7,3 Hz, 2H, -CH₂-Ar), 4,14 (s, 3H, CH₃-Im), 4,01 (t, J = 6,5 Hz, 2H, -CH₂-O), 2,06 - 1,71 (m, 6H), 1,56 - 1,23 (m, 34H), 0,91 (t, J = 6,3 Hz, 3H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 159,29, 147,14, 138,44, 133,00, 131,86, 130,10, 125,48, 122,73 (2x), 121,31, 119,74, 114,91, 114,54, 90,37, 87,85. Q-TOF: m/z calculado para C₄₄H₆₄N₅O [M]⁺: 678,5105; encontrado: 678,5103.

Brometo de 3-{4-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]butil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-íio (2C₄Im)



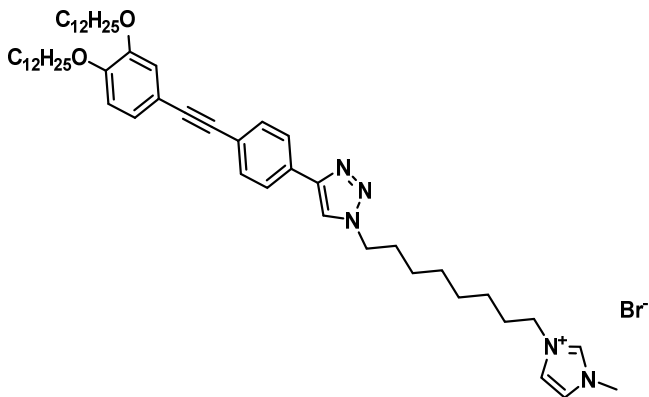
Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 4-{4-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]butil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-íio (**2C₄Br**) (0,101 g, 0,13 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente.

Rendimento: 91 %.

Ponto de fusão: Cr 81 [42,8] Col_{ob} 170 Col_h.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 10,60 (s, 1H, Im-H), 8,31 (s, 1H, trz-CH), 7,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,56 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,27 (s, 1H), 7,19 – 7,07 (m, 2H, Ar-H), 7,05 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar-H), 4,59 (m, 2H, CH₂-Im), 4,45 (m, 2H, CH₂-Ar), 4,09 – 3,95 (m, 7H), 2,27 – 1,99 (m, 4H), 1,52 – 1,23 (m, 4H), 1,53 – 1,21 (m, 36H), 0,88 (t, $J = 6,2$ Hz, 6H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ – 50 MHz) δ , ppm: 149,77, 148,72, 147,04, 138,24, 131,93, 129,74, 125,64, 124,98, 123,29, 123,04, 122,17, 121,70, 116,59, 115,11, 113,23, 90,70, 87,62, 69,24, 69,12, 49,40 (2x). Q-TOF: m/z calculado para C₄₈H₇₂N₅O₂ [M]⁺: 750,5681; encontrado: 750,5693.

Brometo de 3-{8-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil})fenil]-1H-1,2,3-triazol-1-il]octil}-1-metil-1H-imidazol-3-io (2C₈Im).



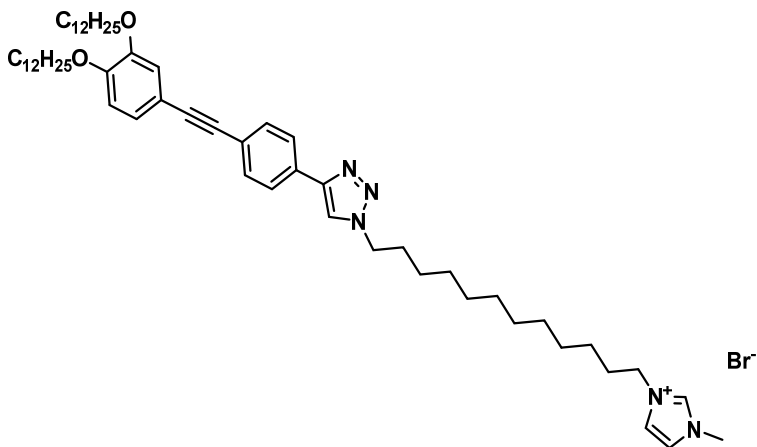
Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1-(8-bromoetil)-1H-1,2,3-triazol (**2C₈Br**) (0,104 g, 0,13 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente.

Rendimento: 87 %.

Ponto de fusão: Cr 97 [47.7] Col_{ob1} 118 [8.56] Col_{ob2} 171 [0.45] Cub_v.

RMN-¹H (CDCl₃ - 200 MHz) δ , ppm: 10,47 (s, 1H, Im-H), 7,96 (s, 1H, trz-CH), 7,83 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,56 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,27 (m, 2H, Im-H), 7,10 (dd, J = 8,3 e 1,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, J = 1,2 Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 4,42 (t, J = 6,8 Hz, 2H, CH₂-Im), 4,30 (t, J = 7,2 Hz, 2H, CH₂-Ar), 4,08 (s, 3H, CH₃-Im), 4,01 (t, J = 6,6 Hz, 4H, -CH₂-O), 2,00 - 1,71 (m, 8H), 1,56 - 1,19 (m, 44H), 0,88 (t, J = 6,0 Hz, 6H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 149,84, 148,80, 147,07, 138,06, 131,88, 130,16, 125,50, 124,98, 123,16, 122,96, 121,63, 120,19, 116,76, 115,20, 113,38, 90,59, 87,64, 69,32, 69,18, 50,27, 50,09. Q-TOF: m/z calculado para C₅₂H₈₀N₅O₂ [M]⁺: 806,6307; encontrado: 806,6309.

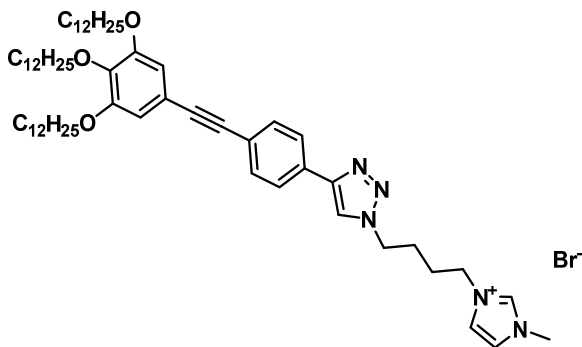
Brometo de 3-{12-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1*H*-imidazol-3-io (2C₁₂Im).



Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1-(12-bromododecil)-1*H*-1,2,3-triazol (**2C₁₂Br**) (0,237 g, 0,27 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente. Rendimento: 60 %.

Ponto de fusão: Cr 104 [38,2]^o M 108 [37,3]^o Col_{ob} 127 [0,5] HCP 228 I. RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 10,44 (s, 1H, Im-H), 7,93 – 7,76 (m, 3H, Ar-H e trz-CH), 7,58 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s, 1H, Im-H), 7,33 (s, 1H, Im-H), 7,12 (dd, J = 8,3 e 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,07 (d, J = 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,85 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 4,43 (t, J = 7,1 Hz, 2H, CH₂-Im), 4,32 (t, J = 7,4 Hz, 2H, Ar-H), 4,12 (s, 3H, CH₃-Im), 4,03 (t, J = 6,6 Hz, 4H, -CH₂-O), 2,03 – 1,73 (m, 8H), 1,57 – 1,15 (m, 52H), 0,90 (t, J = 5,9 Hz, 6H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 149,76, 148,73, 147,13, 138,46, 131,89, 130,15, 125,49, 124,95, 123,14, 122,77, 121,34, 119,75, 116,60, 115,14, 113,23, 90,57, 87,65, 69,24, 69,12, 50,46, 50,26. Q-TOF: m/z calculado para C₅₆H₈₈N₅O₂ [M]⁺: 862,6933; encontrado: 862,6932.

Brometo de 1-metil-3-{4-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]butil}-1*H*-imidazol-3-íio (3C₄Im).



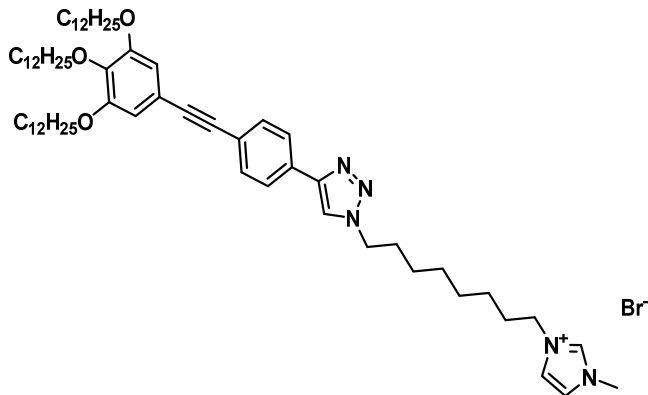
Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 1-(4-bromobutil)-4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₄Br**) (0,167 g, 0,18 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente.

Rendimento: 87 %.

Ponto de fusão: Cr 21,5 [27,1] Col_{ob} 155 [58,4] Col_h.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 10,19 (s, 1H, Im-H), 8,30 (s, 1H, trz-CH), 7,84 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,54 (d, $J = 8,4$ Hz, 3H, Ar-H), 7,38 (s, 1H, Im-H), 7,22 (s, 1H, Im-H), 6,73 (s, 2H, Ar-H), 4,55 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H, CH₂-Im), 4,43 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, CH₂-Ar), 4,07 – 3,91 (m, 9H), 2,18 - 1,94 (m, 4H), 1,91 - 1,66 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,52 – 1,22 (m, 56H), 0,87 (t, $J = 6,0$ Hz, 9H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 153,01, 147,05, 139,23, 137,85, 131,97, 130,15, 125,56, 122,97, 122,91, 122,02, 121,39, 117,46, 110,19, 90,69, 87,93, 73,52, 69,17, 49,20, 49,14. Q-TOF: m/z calculado para C₆₀H₉₆N₅O₃ [M]⁺: 934,7508; encontrado: 934,7509.

Brometo de 1-metil-3-{8-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]octil}-1*H*-imidazol-3-io (3C₈Im)



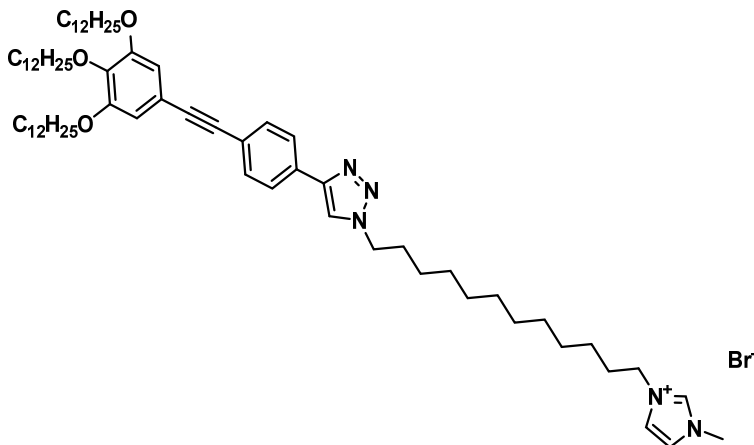
Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 1-(8-bromoocil)-4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₈Br**) (0,147 g, 0,15 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente.

Rendimento: 55 %.

Ponto de fusão: Cr 20,7 [28,1] Colh.

RMN-¹H (CDCl₃ – 200 MHz) δ , ppm: 10,64 (s, 1H, Im-H), 7,94 (s, 1H, trz-CH), 7,84 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,56 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,21 (s, 1H, Im-H), 7,18 (s, 1H, Im-H), 6,74 (s, 2H, Ar-H), 4,43 (t, J = 6,8 Hz, 2H, CH₂-Im), 4,30 (t, J = 7,2 Hz, 2H, CH₂-Ar), 4,08 (s, 3H, CH₃-Im), 3,98 (t, J = 6,3 Hz, 6H, -CH₂-O), 2,06 – 1,66 (m, 10H), 1,56 – 1,22 (m, 62H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 9H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 50 MHz) δ , ppm: 153,01, 147,05, 139,26, 138,34, 131,97, 130,36, 125,52, 122,92, 122,83, 121,51, 120,20, 117,49, 110,23, 90,61, 87,95, 73,52, 69,18, 50,27, 50,14. Q-TOF: m/z calculado para C₆₄H₁₀₄N₅O₃ [M]⁺: 990,8134; encontrado: 990,8138.

Brometo de 1-metil-3-{12-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1*H*-imidazol-3-*io* (3C₁₂Im).



Em um tubo para reação em micro-ondas foram transferidos o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₁₂Br**) (0,299 g, 0,29 mmol) e 2 mL de 1-metilimidazol. O tubo foi fechado, agitado e aquecido até 90 °C por 10 min com uma potência inicial de 50 W em um micro-ondas CEM Explorer. Posteriormente, a mistura foi diluída em diclorometano e lavada com 80 mL de uma solução aquosa de HBr (10 % v/v). A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida e o produto foi purificado em coluna cromatográfica usando metanol/diclorometano (10:90 %) como eluente. Rendimento: 93 %.

Ponto de fusão: Cr 50 [61,8] Col_h.

RMN-¹H (CDCl₃ – 400 MHz) δ , ppm: 10,42 (s, 1H, Im-H), 7,84 (s, 1H, trz-CH), 7,82 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,36 (s, 1H, Im-H), 7,29 (s, 1H, Im-H), 6,74 (s, 2H, Ar-H), 4,41 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH₂-Im), 4,30 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, CH₂-Ar), 4,10 (s, 3H, CH₃-Im), 3,98 (m, 6H, -CH₂-O), 2,01 – 1,68 (m, 10H), 1,52 – 1,42 (m, 6H, CH₂-CH₂-O), 1,36 – 1,21 (m, 64H), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H, -CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃ - 100 MHz) δ , ppm: 153,04, 147,06, 139,38, 138,00, 131,95, 130,41, 125,52, 123,15, 122,96, 121,60, 119,82, 117,52, 110,36, 90,62, 87,97, 73,54, 69,25, 50,46, 50,22. Q-TOF: m/z calculado para C₆₈H₁₁₂N₅O₃ [M]⁺: 1046,8760; encontrado: 1046,8767.

6. REFERÊNCIAS

- 1 GEELHAAR, T.; GRIESAR, K.; RECKMANN, B. 125 years of liquid crystals a scientific revolution in the home. **Angew Chem Int Ed Engl**, 2013. v. 52, n. 34, p. 8798-8809. 10.1002/anie.201301457.
- 2 REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liquid Crystals**, 1989. v. 5, n. 1, p. 7-18. 10.1080/02678298908026349.
- 3 KELKER, H. History of Liquid Crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 1973. v. 21, n. 1-2, p. 1-48. 10.1080/15421407308083312.
- 4 DEMUS, D. et al. **Handbook of liquid crystals**. 1. 1998. 950 ISBN 3-527-29270-5.
- 5 KASCH, N. Liquid crystals: applications and industry. **Liquid Crystals Today**, 2014. v. 23, n. 4, p. 92-93. 10.1080/1358314x.2014.929263.
- 6 ABOUTALEBI, S. H. et al. High-performance multifunctional graphene yarns: toward wearable all-carbon energy storage textiles. **ACS Nano**, 2014. v. 8, n. 3, p. 2456-2466. 10.1021/nn406026z.
- 7 CHEN, L.; XIE, C.; CHEN, Y. Self-Assembled Conjugated Polyelectrolyte-Ionic Liquid Crystal Complex as an Interlayer for Polymer Solar Cells: Achieving Performance Enhancement via Rapid Liquid Crystal-Induced Dipole Orientation. **Macromolecules**, 2014. v. 47, n. 5, p. 1623-1632. 10.1021/ma5001282.
- 8 GOODBY, J. W. et al. An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, 2001. v. 11, n. 11, p. 2631-2636. 10.1039/b108757f.
- 9 CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. Cambridge University Press, 1992. 460 ISBN 9780521417471.

- 10 NEALON, G. L. et al. Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures. **Beilstein J Org Chem**, 2012. v. 8, p. 349-370. 10.3762/bjoc.8.39.
- 11 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Discotic nematic liquid crystals: science and technology. **Chem Soc Rev**, 2010. v. 39, n. 1, p. 264-285. 10.1039/b901792p.
- 12 XUE, C.; LI, Q. Self-Organized Semiconducting Discotic Liquid Crystals for Optoelectronic Applications. In: (Ed.). **Liquid Crystals Beyond Displays**: John Wiley } Sons, Inc., 2012. p.29-82. ISBN 9781118259993.
- 13 KUMAR, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. **Chem Soc Rev**, 2006. v. 35, n. 1, p. 83-109. 10.1039/b506619k.
- 14 PISULA, W. et al. Helical Packing of Discotic Hexaphenyl Hexaperi-hexabenzocoronenes: Theory and Experiment. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2007. v. 111, n. 26, p. 7481-7487. 10.1021/jp071167i.
- 15 PARK, S.; CHO, B.-K. Sequential phase transformation of propeller-like C3-symmetric liquid crystals from a helical to ordered to disordered hexagonal columnar structure. **Soft Matter**, 2015. v. 11, n. 1, p. 94-101. 10.1039/C4SM02004A.
- 16 TSCHERSKE, C. Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation. **Journal of Materials Chemistry**, 1998. v. 8, n. 7, p. 1485-1508. 10.1039/a800946e.
- 17 GUPTA, S. K. et al. New perylene-based non-conventional discotic liquid crystals. **RSC Advances**, 2013. v. 3, n. 30, p. 12060–12065. 10.1039/c3ra41186a.
- 18 ARAOKA, F. et al. Liquid crystal for paintable ferroelectrics. **SPIE Newsroom**, 2014. 10.1117/2.1201407.005536.
- 19 LEHMANN, M. et al. Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens.

- Advanced Materials**, 2008. v. 20, n. 23, p. 4414-4418.
10.1002/adma.200800852.
- 20 MORALE, F. et al. Columnar mesomorphism from hemi-disklike metallomesogens derived from 2,6-bis[3',4',5'-tri(alkoxy)phenyliminomethyl]pyridines (L): crystal and molecular structures of [M(L)Cl₂] (M=Mn, Ni, Zn). **Chemistry**, 2003. v. 9, n. 11, p. 2484-2501. 10.1002/chem.200204578.
- 21 DOBBS, W. et al. Mesomorphic Imidazolium Salts: New Vectors for Efficient siRNA Transfection. **Journal of the American Chemical Society**, 2009. v. 131, n. 37, p. 13338-13346. 10.1021/ja903028f.
- 22 CHENG, X. et al. Self-assembly of imidazolium-based rodlike ionic liquid crystals: transition from lamellar to micellar organization. **Chemistry**, 2010. v. 16, n. 15, p. 4588-4601. 10.1002/chem.200903210.
- 23 TANABE, K. et al. Full-color tunable photoluminescent ionic liquid crystals based on tripodal pyridinium, pyrimidinium, and quinolinium salts. **J Am Chem Soc**, 2012. v. 134, n. 12, p. 5652-61. 10.1021/ja3001979.
- 24 CHENG, X. et al. Effect of central linkages on mesophase behavior of imidazolium-based rod-like ionic liquid crystals. **Soft Matter**, 2012. v. 8, n. 7, p. 2274-2285. 10.1039/c2sm06854k.
- 25 LAVA, K. et al. Quinolinium and isoquinolinium ionic liquid crystals. **RSC Advances**, 2012. v. 2, n. 21, p. 8061. 10.1039/c2ra21208k.
- 26 ZAPP, E. et al. Liquid crystal and gold nanoparticles applied to electrochemical immunosensor for cardiac biomarker. **Biosens Bioelectron**, 2014. v. 59, p. 127-33. 10.1016/j.bios.2014.03.026.
- 27 SCHENKEL, M. R. et al. Effect of counter-ion on the thermotropic liquid crystal behaviour of bis(alkyl)-tris(imidazolium salt) compounds. **Liquid Crystals**, 2014. v. 41, n. 11, p. 1668-1685. 10.1080/02678292.2014.948087.
- 28 LI, X. et al. Synthesis and characterisation of imidazolium-based ionic liquid crystals bearing a cholesteryl mesogenic group. **Liquid**

- Crystals**, 2014. v. 41, n. 12, p. 1843-1853.
10.1080/02678292.2014.951884.
- 29 PASTOR, M. J. et al. New Pyrazolium Salts as a Support for Ionic Liquid Crystals and Ionic Conductors. **Materials (Basel)**, 2018. v. 11, n. 4, 10.3390/ma11040548.
- 30 SÁNCHEZ, I. et al. Pyrazolium salts as a new class of ionic liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, 2012. v. 22, n. 26, p. 13239. 10.1039/c2jm31939j.
- 31 LAU, G. P. et al. Highly stable dye-sensitized solar cells based on novel 1,2,3-triazolium ionic liquids. **ACS Appl Mater Interfaces**, 2014. v. 6, n. 16, p. 13571-7. 10.1021/am502838u.
- 32 ARMEL, V. et al. Ionic liquid electrolyte porphyrin dye sensitised solar cells. **Chem Commun (Camb)**, 2010. v. 46, n. 18, p. 3146-8. 10.1039/b926087k.
- 33 XU, D. et al. Imidazolium functionalized cobalt tris(bipyridyl) complex redox shuttles for high efficiency ionic liquid electrolyte dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, 2013. v. 1, n. 38, p. 11933. 10.1039/c3ta12031g.
- 34 MACFARLANE, D. R. et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. **Nature Reviews Materials**, 2016. v. 1, n. 2, p. 15005. 10.1038/natrevmats.2015.5.
- 35 COSTA, R. D. et al. Beneficial Effects of Liquid Crystalline Phases in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, 2013. v. 3, n. 5, p. 657-665. 10.1002/aenm.201200860.
- 36 SASI, R. et al. Green Solid Ionic Liquid Crystalline Electrolyte Membranes with Anisotropic Channels for Efficient Li-Ion Batteries. **Advanced Sustainable Systems**, 2017. v. 1, n. 3-4, p. 1600031. 10.1002/adsu.201600031.
- 37 MOHD NOOR, S. A. et al. Gelled ionic liquid sodium ion conductors for sodium batteries. **Electrochimica Acta**, 2015. v. 169, p. 376-381. 10.1016/j.electacta.2015.03.024.

- 38 YANG, Q. et al. Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries. **Chem Soc Rev**, 2018. v. 47, n. 6, p. 2020-2064. 10.1039/c7cs00464h.
- 39 KATO, T. et al. Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. **Nature Reviews Materials**, 2017. v. 2, n. 4, p. 17001. 10.1038/natrevmats.2017.1.
- 40 YOSHIO, M. et al. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids. **J Am Chem Soc**, 2004. v. 126, n. 4, p. 994-5. 10.1021/ja0382516.
- 41 SOBERATS, B. et al. Zwitterionic liquid crystals as 1D and 3D lithium ion transport media. **J. Mater. Chem. A**, 2015. v. 3, n. 21, p. 11232-11238. 10.1039/c5ta00814j.
- 42 LEE, J. H. et al. Facilitated Ion Transport in Smectic Ordered Ionic Liquid Crystals. **Adv Mater**, 2016. v. 28, n. 42, p. 9301-9307. 10.1002/adma.201602702.
- 43 ATASIEI, R. et al. Investigation of the conduction properties of ionic liquid crystal electrolyte used in dye sensitized solar cells. **Journal of Molecular Liquids**, 2018. 10.1016/j.molliq.2018.01.010.
- 44 SOBERATS, B. et al. Macroscopic photocontrol of ion-transporting pathways of a nanostructured imidazolium-based photoresponsive liquid crystal. **J Am Chem Soc**, 2014. v. 136, n. 27, p. 9552-5. 10.1021/ja5041573.
- 45 XIAO, S. et al. Liquid-crystalline ionic liquids modified conductive polymers as a transparent electrode for indium-free polymer solar cells. **J. Mater. Chem. A**, 2015. v. 3, n. 44, p. 22316-22324. 10.1039/c5ta06810j.
- 46 SASI, R.; SAROJAM, S.; DEVAKI, S. J. High Performing Biobased Ionic Liquid Crystal Electrolytes for Supercapacitors. **ACS Sustainable Chemistry } Engineering**, 2016. v. 4, n. 6, p. 3535-3543. 10.1021/acssuschemeng.6b00585.
- 47 MOUSAVI, M. P. et al. Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that

- Optimize Specific Energy. **ACS Appl Mater Interfaces**, 2016. v. 8, n. 5, p. 3396-406. 10.1021/acsami.5b11353.
- 48 GOOSSENS, K. et al. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. **Chem Rev**, 2016. v. 116, n. 8, p. 4643-4807. 10.1021/cr400334b.
- 49 ALVAREZ FERNANDEZ, A.; KOUWER, P. H. Key Developments in Ionic Liquid Crystals. **Int J Mol Sci**, 2016. v. 17, n. 5, 10.3390/ijms17050731.
- 50 FILIPPI, N. G. et al. Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals. **Liq. Cryst.**, 2016. v. 43, n. 13-15, p. 2163-2190. 10.1080/02678292.2016.1199817.
- 51 WESTPHAL, E. et al. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. **RSC Advances**, 2013. v. 3, n. 18, p. 6442. 10.1039/c3ra23456h.
- 52 KAPERNAUM, N. et al. First Examples of de Vries-like Smectic A to Smectic C Phase Transitions in Ionic Liquid Crystals. **ChemPhysChem**, 2016. v. 17, n. 24, p. 4116-4123. 10.1002/cphc.201600829.
- 53 YAZAKI, S. et al. Ionic Liquid Crystals: Self-assembly of Imidazolium Salts Containing an L-Glutamic Acid Moiety. **Chemistry Letters**, 2008. v. 37, n. 5, p. 538-539. 10.1246/cl.2008.538.
- 54 MU, X. et al. New Insight into the Formation Mechanism of Imidazolium-Based Ionic Liquids from N-Alkyl Imidazoles and Halogenated Hydrocarbons: A Polar Microenvironment Induced and Autopromoted Process. **J Phys Chem A**, 2017. v. 121, n. 5, p. 1133-1139. 10.1021/acs.jpca.6b11610.
- 55 KARUNAKARAN, V. et al. Transformation of photophysical properties from solution to solid state in alkoxy-cyano-diphenylacetylene molecules. **Phys Chem Chem Phys**, 2015. v. 17, n. 28, p. 18768-18779. 10.1039/c5cp02762d.

- 56 JEONG, M. J. et al. Discotic Liquid Crystalline Hydrazone Compounds: Synthesis and Mesomorphic Properties. **Organic Letters**, 2006. v. 8, n. 11, p. 2221-2224. 10.1021/ol060479l.
- 57 GIROTTO, E. et al. Thiophene-based bent-shaped luminescent liquid crystals: synthesis and characterisation. **Liquid Crystals**, 2016. v. 44, n. 8, p. 1231-1239. 10.1080/02678292.2016.1272723.
- 58 SHI, Z. J.; YU, D. G. 6.03 - Cross-Coupling Reactions. In: POEPPELMEIER, K. (Ed.). **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p.47-77. ISBN 978-0-08-096529-1.
- 59 SMEYANOV, A.; SCHMIDT, A. K3PO4-KOH Mixture as Efficient Reagent for the Deprotection of 4-Aryl-2-methyl-3-butyn-2-ols to Terminal Acetylenes. **Synthetic Communications**, 2013. v. 43, n. 20, p. 2809-2816. 10.1080/00397911.2012.744841.
- 60 EGGENSPILLER, A. et al. Synthesis and photodynamics of fluorescent blue BODIPY-porphyrin tweezers linked by triazole rings. **J Phys Chem A**, 2012. v. 116, n. 15, p. 3889-3898. 10.1021/jp300415a.
- 61 WORRELL, B. T.; MALIK, J. A.; FOKIN, V. V. Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. **Science**, 2013. v. 340, n. 6131, p. 457-460. 10.1126/science.1229506.
- 62 HUGO, G.; EDUARD, W. Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid Crystals. **Current Organic Synthesis**, 2015. v. 12, n. 6, p. 806-821. 10.2174/157017941206150828113416.
- 63 MUDRABOYINA, B. P. et al. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy. **Chemistry of Materials**, 2014. v. 26, n. 4, p. 1720-1726. 10.1021/cm500021z.
- 64 CARMO, A. M. L. et al. Synthesis of 1,2,3-triazolium-based ionic liquid and preliminary pretreatment to enhance hydrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014. v. 25, p. 2088-2093.

- 65 STAPPERT, K. et al. New triazolium based ionic liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, 2014. v. 2, n. 37, p. 7976-7986. 10.1039/c3tc31366b.
- 66 OBADIA, M. M. et al. Accelerated solvent- and catalyst-free synthesis of 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s. **Macromol Rapid Commun**, 2014. v. 35, n. 8, p. 794-800. 10.1002/marc.201400075.
- 67 STARKULLA, G. et al. Liquid crystalline imidazolium salts bearing 5-phenylpyrimidine: dependence of mesomorphic properties on spacer lengths, terminalN-alkyl group and counterions. **Liquid Crystals**, 2011. v. 38, n. 11-12, p. 1515-1529. 10.1080/02678292.2011.614699.
- 68 TRBOJEVIC, N. et al. Induction of ionic smectic C phases: a systematic study of alkyl-linked guanidinium-based liquid crystals. **Liquid Crystals**, 2016. v. 43, n. 8, p. 1135-1147. 10.1080/02678292.2016.1161093.
- 69 KAPERNAUM, N. et al. Hunting for smectic C in calamitic azobenzene ionic liquid crystals with different cationic head groups. **Journal of Physical Organic Chemistry**, 2017. p. e3779. 10.1002/poc.3779.
- 70 DIERKING, I. The Fluid Smectic Phases. In: (Ed.). **Textures of Liquid Crystals**: Wiley-VCH Verlag GmbH } Co. KGaA, 2004. p.91-122. ISBN 9783527602056.
- 71 GODBERT, N. et al. LCDiXRay: a user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. **Journal of Applied Crystallography**, 2014. v. 47, n. 2, p. 668-679. 10.1107/s1600576714003240.
- 72 LASCHAT, S. et al. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. **Angew Chem Int Ed Engl**, 2007. v. 46, n. 26, p. 4832-4887. 10.1002/anie.200604203.
- 73 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1967.
- 74 IMPEROR-CLERC, M. Three-dimensional periodic complex structures in soft matter: investigation using scattering methods.

- Interface Focus**, 2012. v. 2, n. 5, p. 589-601.
10.1098/rsfs.2011.0081.
- 75 ZHONG, K.-L. et al. Self-assembly of coil-rod-coil molecules into bicontinuous cubic and oblique columnar assemblies depending on coil chain length. **European Polymer Journal**, 2013. v. 49, n. 10, p. 3244-3250. 10.1016/j.eurpolymj.2013.06.030.
- 76 KOHMOTO, S.; HARA, Y.; KISHIKAWA, K. Hydrogen-bonded ionic liquid crystals: pyridinylmethylimidazolium as a versatile building block. **Tetrahedron Letters**, 2010. v. 51, n. 11, p. 1508-1511. 10.1016/j.tetlet.2010.01.045.
- 77 SHEARMAN, G. C. et al. Ordered micellar and inverse micellar lyotropic phases. **Liquid Crystals**, 2010. v. 37, n. 6-7, p. 679-694. 10.1080/02678292.2010.484917.
- 78 SEDDON, J. M. et al. Structural Studies of Liquid Crystals by X-Ray Diffraction. In: (Ed.). **Handbook of Liquid Crystals Set**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. p.635-679. ISBN 9783527619276.
- 79 KIMOTO, Y. et al. Layer modulated smectic-C phase in liquid crystals with a terminal hydroxyl group. **Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys**, 2014. v. 89, n. 4, p. 042503. 10.1103/PhysRevE.89.042503.
- 80 JIN, L. Y. et al. Structural inversion in 3-D hexagonal organization of coil-rod-coil molecule. **Chem Commun (Camb)**, 2005. n. 9, p. 1197-1199. 10.1039/b416089d.
- 81 LEE, M. et al. Supramolecular Honeycomb by Self-Assembly of Molecular Rods in Rod-Coil Molecule. **Journal of the American Chemical Society**, 2001. v. 123, n. 19, p. 4647-4648. 10.1021/ja004071+.
- 82 TSCHIRSKE, C. Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid Crystal Self-Assembly. **Israel Journal of Chemistry**, 2012. v. 52, n. 10, p. 935-959. 10.1002/ijch.201200053.
- 83 SON, S.-K. et al. Synthesis and properties of phenothiazylene vinylene-based polymers: New organic semiconductors for field-

- effect transistors and solar cells. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 2010. v. 48, n. 3, p. 635-646. 10.1002/pola.23814.
- 84 ROMERO, C. et al. Structural characterization and physical properties of new tetrabenzopentaphene mesogens. **Journal of Materials Chemistry**, 2009. v. 19, n. 27, p. 4725-4731. 10.1039/B901260E.
- 85 FRIZON, T. E. A. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. **Dyes and Pigments**, 2016. v. 135, n. Supplement C, p. 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.011>.
- 86 YELAMAGGAD, C. V. et al. A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris(N-salicylideneaniline)s Existing in C3h and Cs Keto-Enamine Forms. **The Journal of Organic Chemistry**, 2007. v. 72, n. 22, p. 8308-8318. 10.1021/jo0712650.
- 87 LINCKER, F. et al. Synthesis, Photonic Characteristics, and Mesomorphism of an Oligo Biphenylene Vinylene π -Electron System. **Organic Letters**, 2005. v. 7, n. 8, p. 1505-1508. 10.1021/ol050161d.
- 88 WU, J. et al. Hexakis(4-iodophenyl)-peri-hexabenzocoronene- A Versatile Building Block for Highly Ordered Discotic Liquid Crystalline Materials. **Journal of the American Chemical Society**, 2004. v. 126, n. 1, p. 177-186. 10.1021/ja037519q.
- 89 RODRÍGUEZ, J. G. et al. Synthesis of conjugated 2,7-bis(trimethylsilylethynyl)-(phenylethynyl)nfluoren-9-one and 9-(p-methoxyphenyl)-9-methyl derivatives: optical properties. **Tetrahedron**, 2006. v. 62, n. 14, p. 3355-3361. 10.1016/j.tet.2006.01.058.

7. ANEXOS

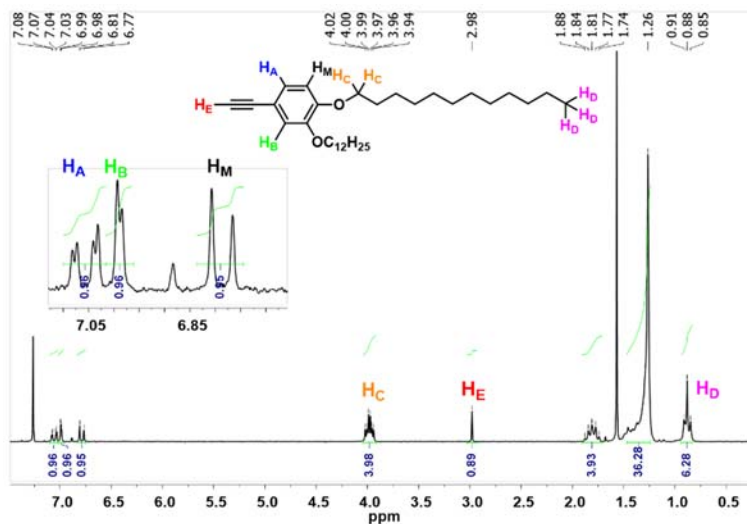


Figura 61. Espectro de RMN ^1H para o 1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (9) em CDCl_3 (200 MHz) com ampliação da região aromática.

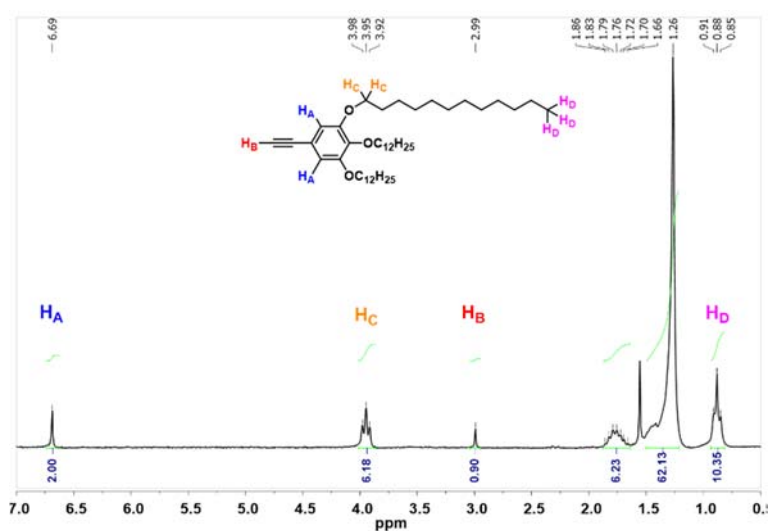


Figura 62. Espectro de RMN ^1H para o 1,2,3-tris(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (16) em CDCl_3 (200 MHz).

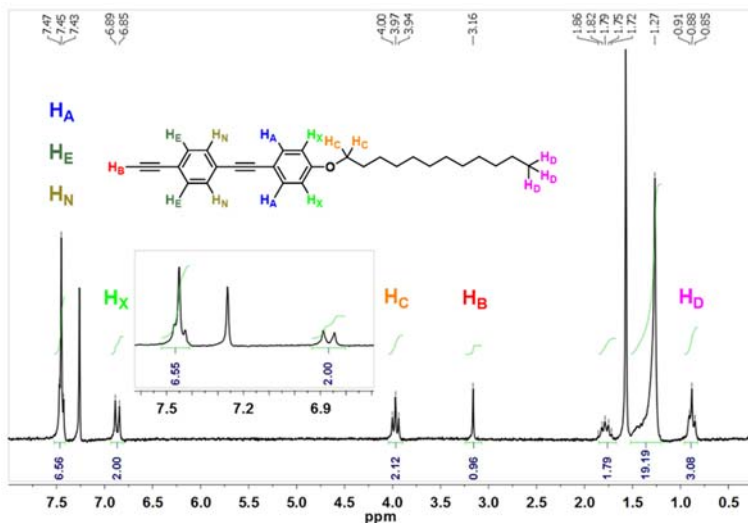


Figura 63. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1-(dodecilo)-4-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**22**) em CDCl_3 com ampliação na região aromática.

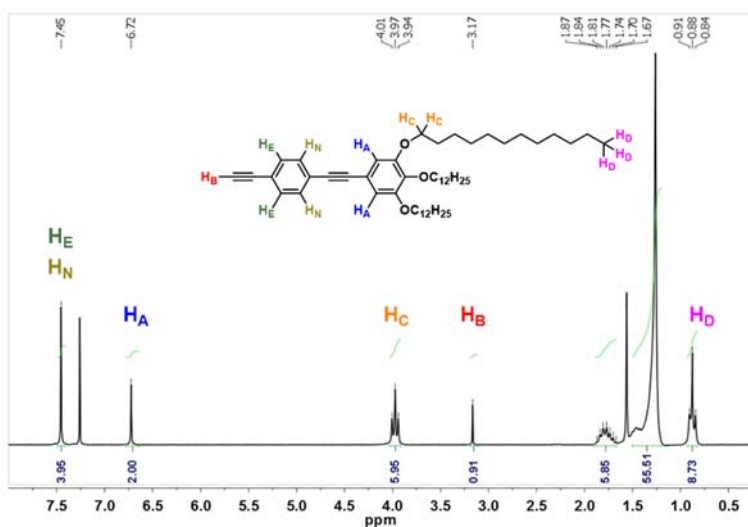


Figura 64. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1,2,3-tris(dodecilo)-5-[(4-etinilfenil)etnil]benzeno (**24**) em CDCl_3 .

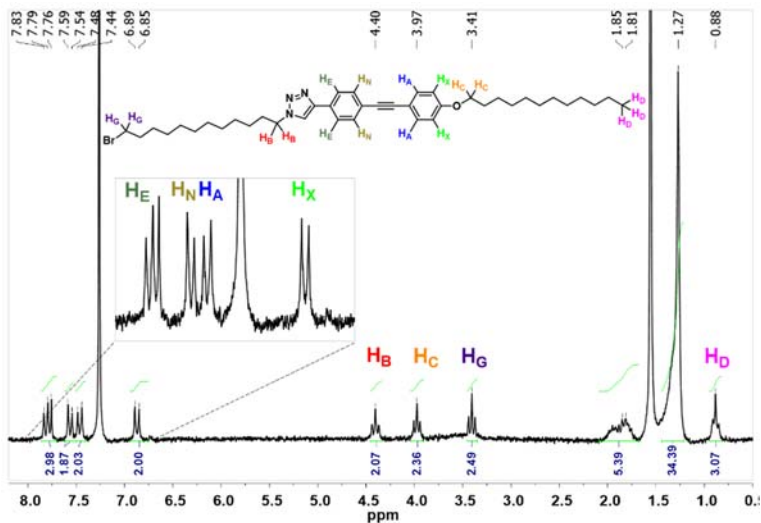


Figura 65. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{4-(dodeciloxi)fenil}etnil)fenil)-1H-1,2,3-triazol (**1C₁₂Br**) em CDCl_3 .

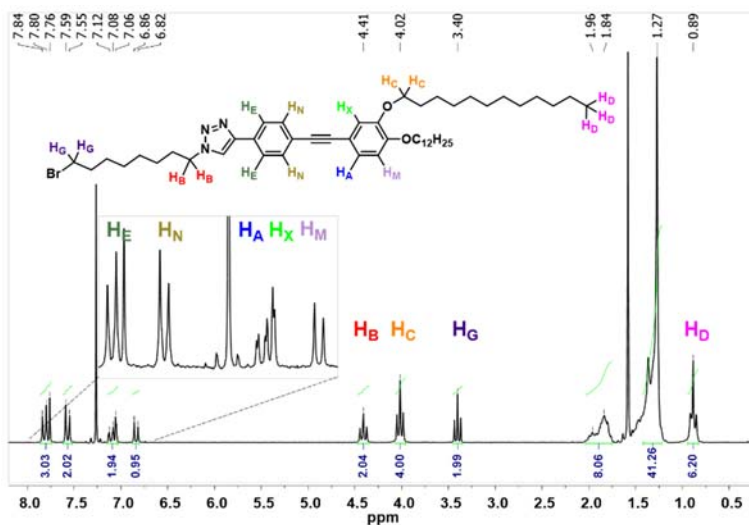


Figura 66. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 4-(4-{3,4-bis(dodeciloxi)fenil}etnil)fenil)-1-(8-bromooctil)-1H-1,2,3-triazol (**2C₈Br**) em CDCl_3 .

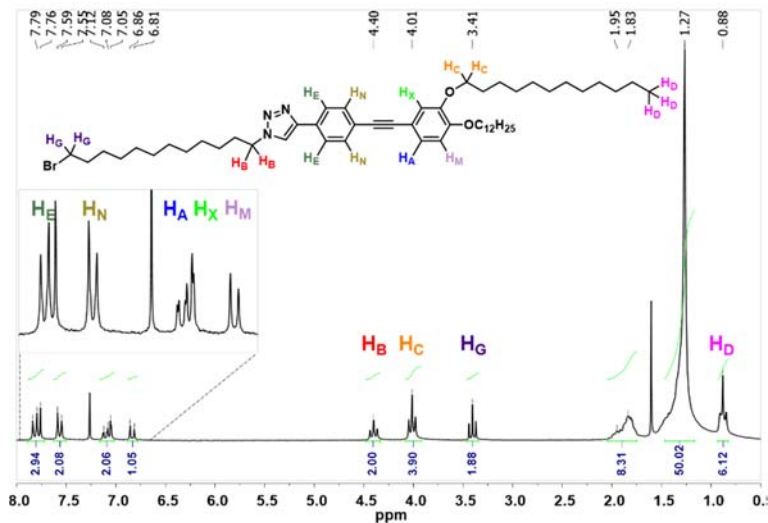


Figura 67. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 4-([3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etinil)fenil-1-(12-bromododecil)-1*H*-1,2,3-triazol (**2C₁₂Br**) em CDCl_3 .

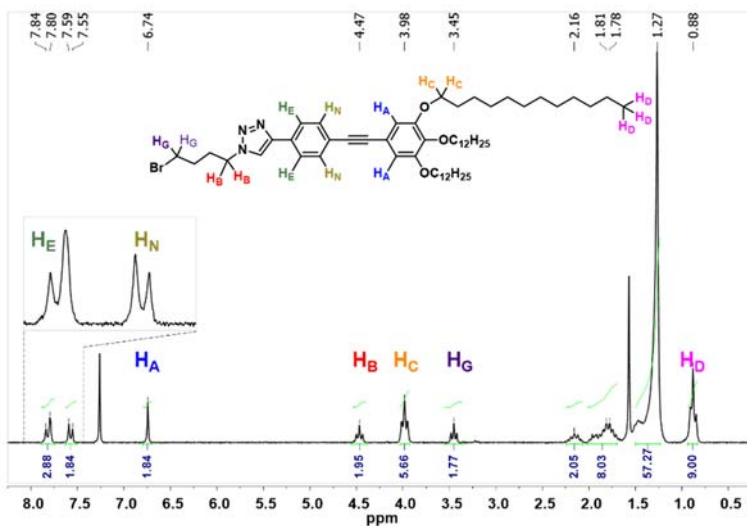


Figura 68. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1-(4-bromobutil)-4-(4-([3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil)fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₄Br**) em CDCl_3 .

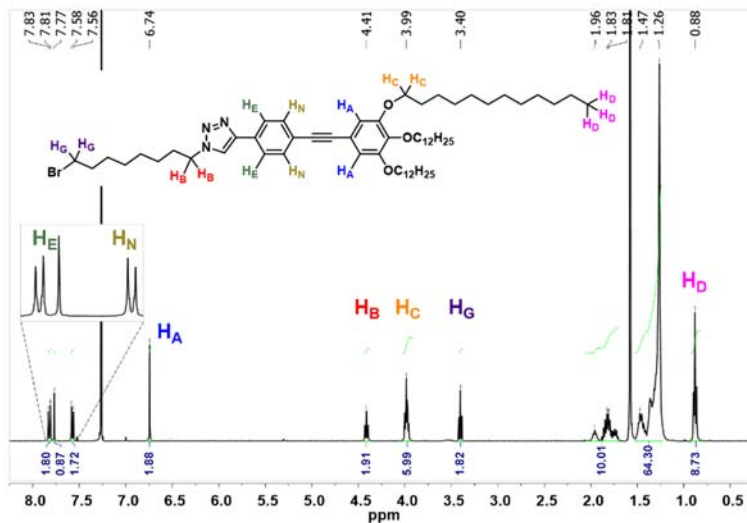


Figura 69. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1-(8-bromooctil)-4-(4-{3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil}etiril)fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₈Br**) em CDCl_3 .

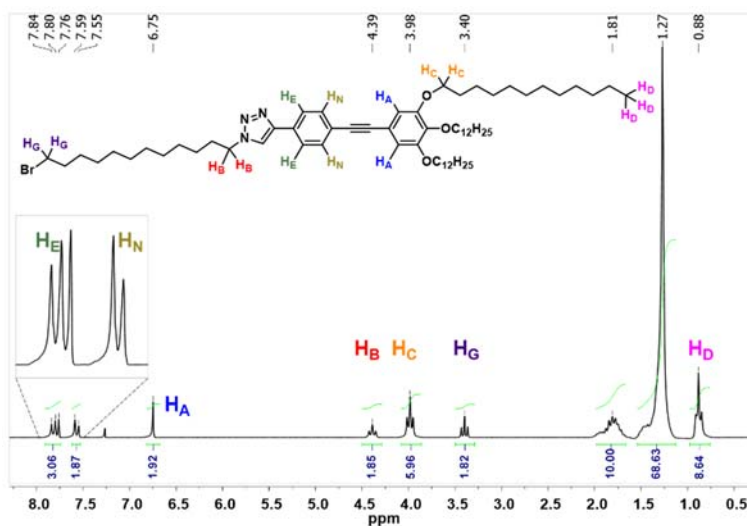


Figura 70. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o 1-(12-bromododecil)-4-(4-{3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil}etiril)fenil)-1*H*-1,2,3-triazol (**3C₁₂Br**) em CDCl_3 .

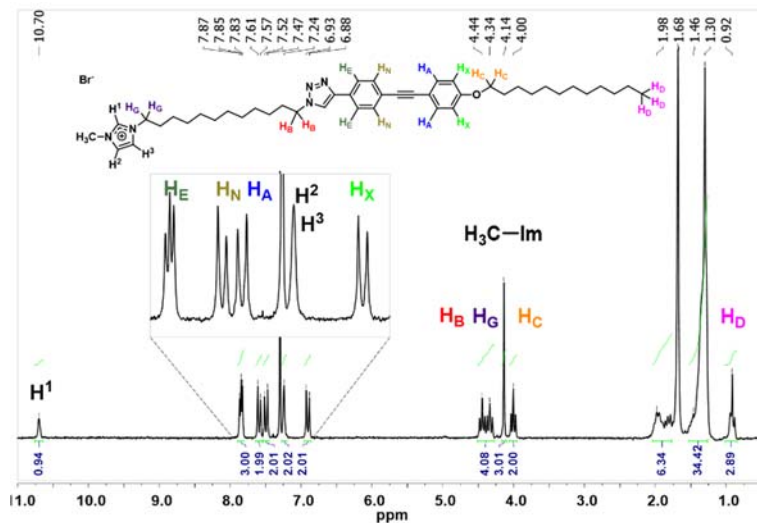


Figura 71. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o brometo de 3-{12-[4-(4-[[4-(dodeciloxi)fenil]etnil]fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1*H*-imidazólio (**1C₁₂Im**) em CDCl_3 .

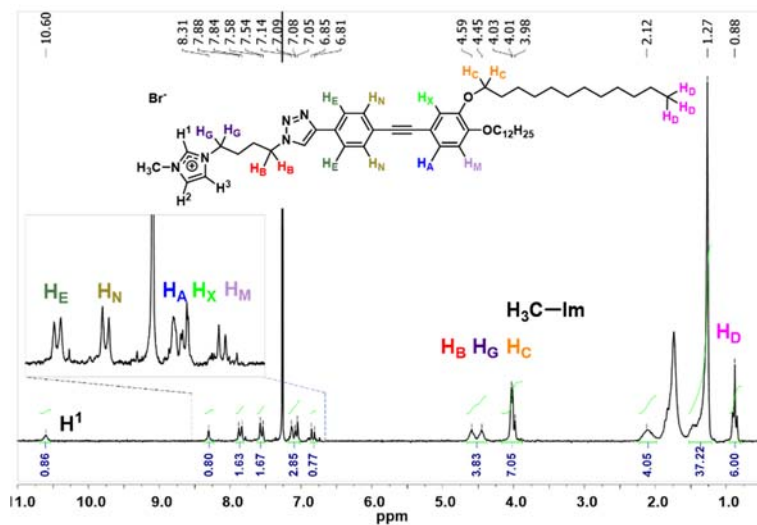


Figura 72. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o brometo de 3-{4-[4-(4-{3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil]fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]butil}-1-metil-1*H*-imidazólio (**2C₄Im**) em CDCl_3 .

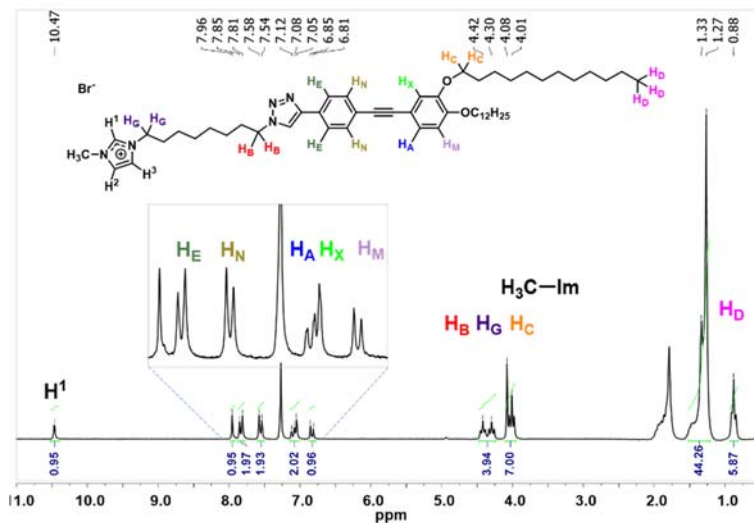


Figura 73. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para o brometo de 3-{8-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]octil}-1-metil-1*H*-imidazólio (**2C₈Im**) em CDCl₃.

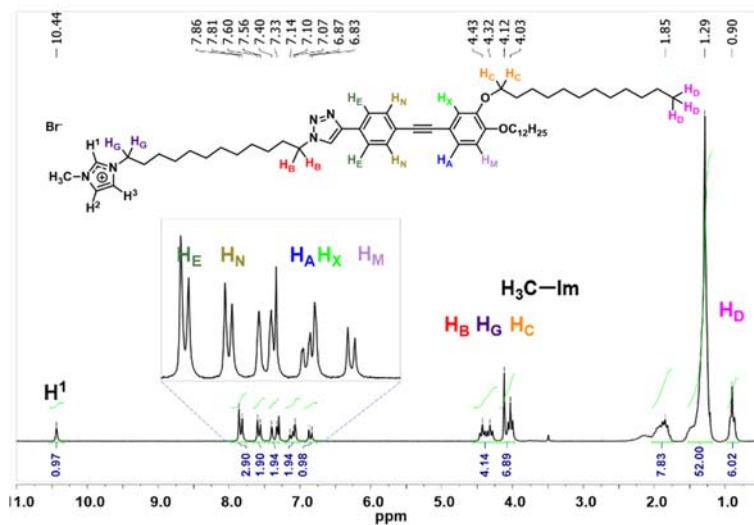


Figura 74. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para o brometo de 3-{12-[4-(4-{[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etnil}fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]dodecil}-1-metil-1*H*-imidazólio (**2C₁₂Im**) em CDCl₃.

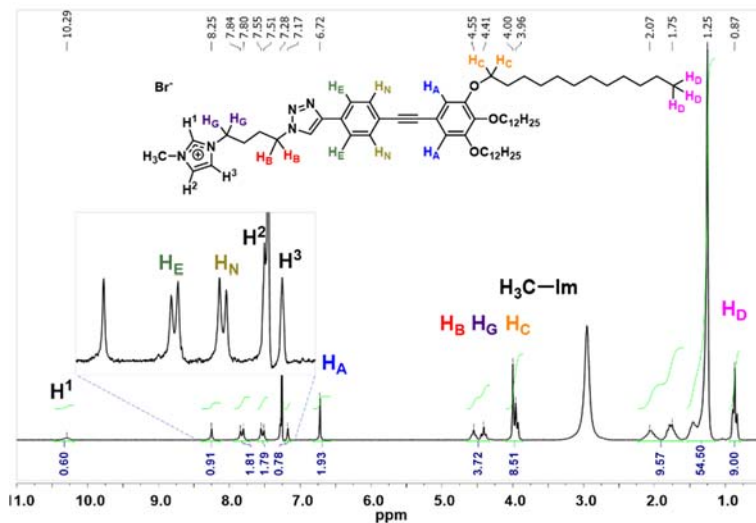


Figura 75. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{4-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil} fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]butil}-1*H*-imidazólio (**3C₄Im**) em CDCl_3 .

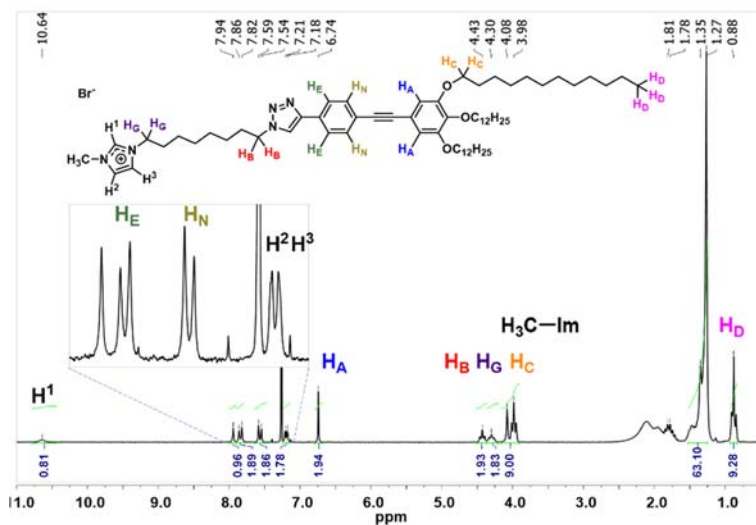


Figura 76. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o brometo de 1-metil-3-{8-[4-(4-{[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]etinil} fenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il]octil}-1*H*-imidazólio (**3C₈Im**) em CDCl_3 .

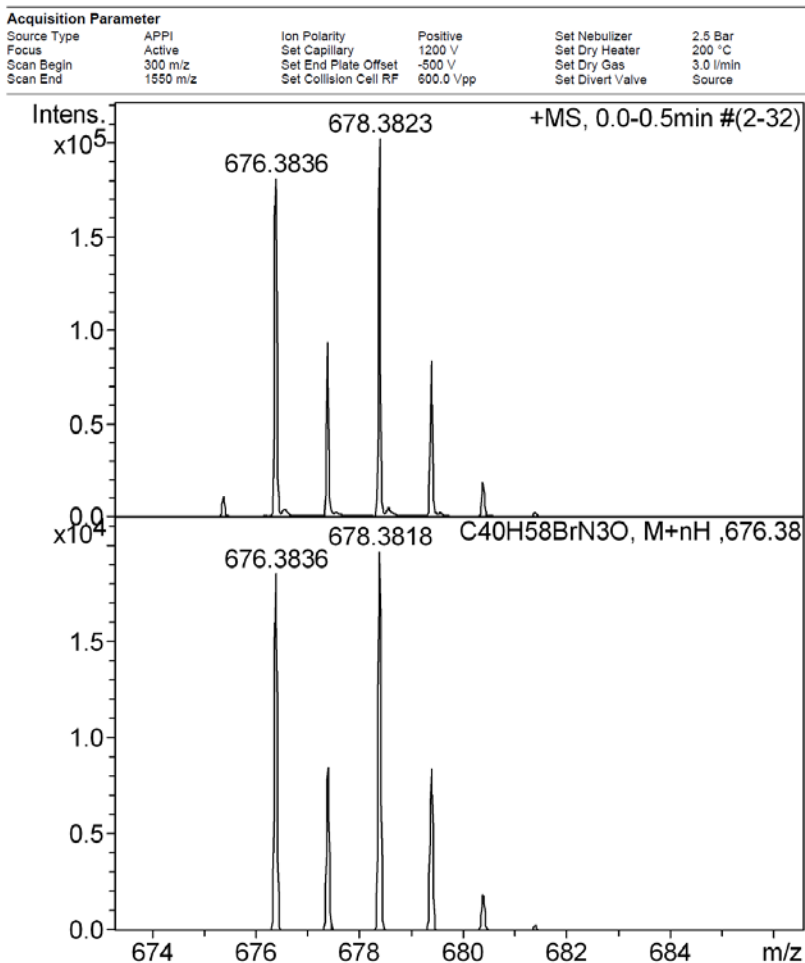


Figura 77. HRMS para o composto **1C₁₂Br**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

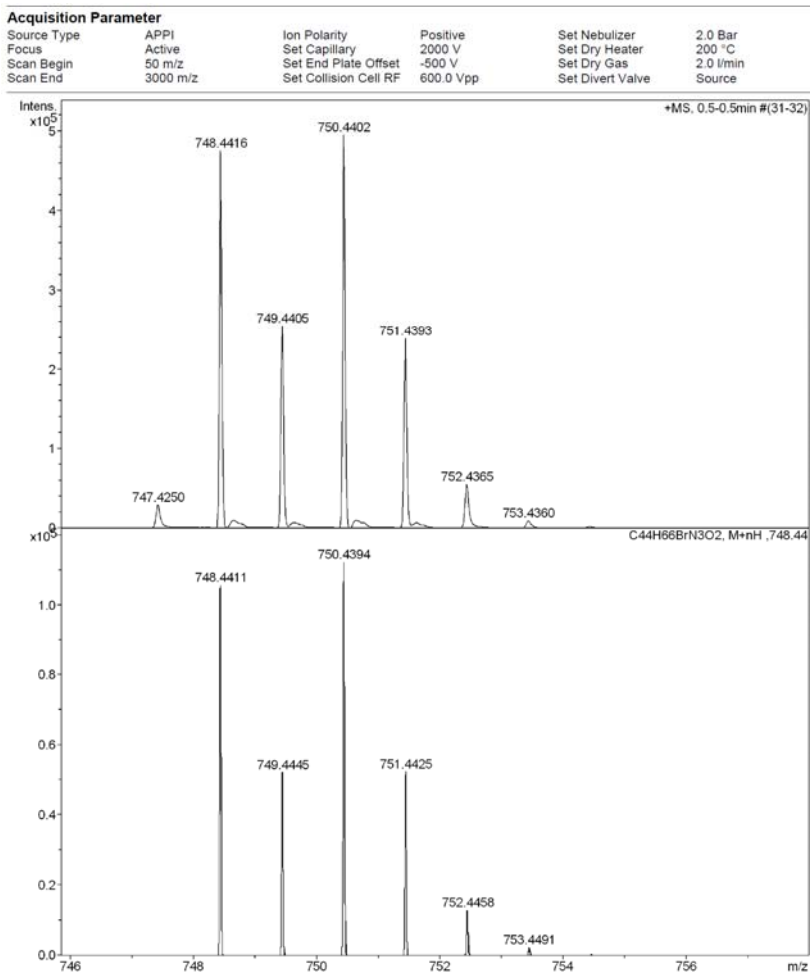


Figura 78. HRMS para o composto **2C4Br**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

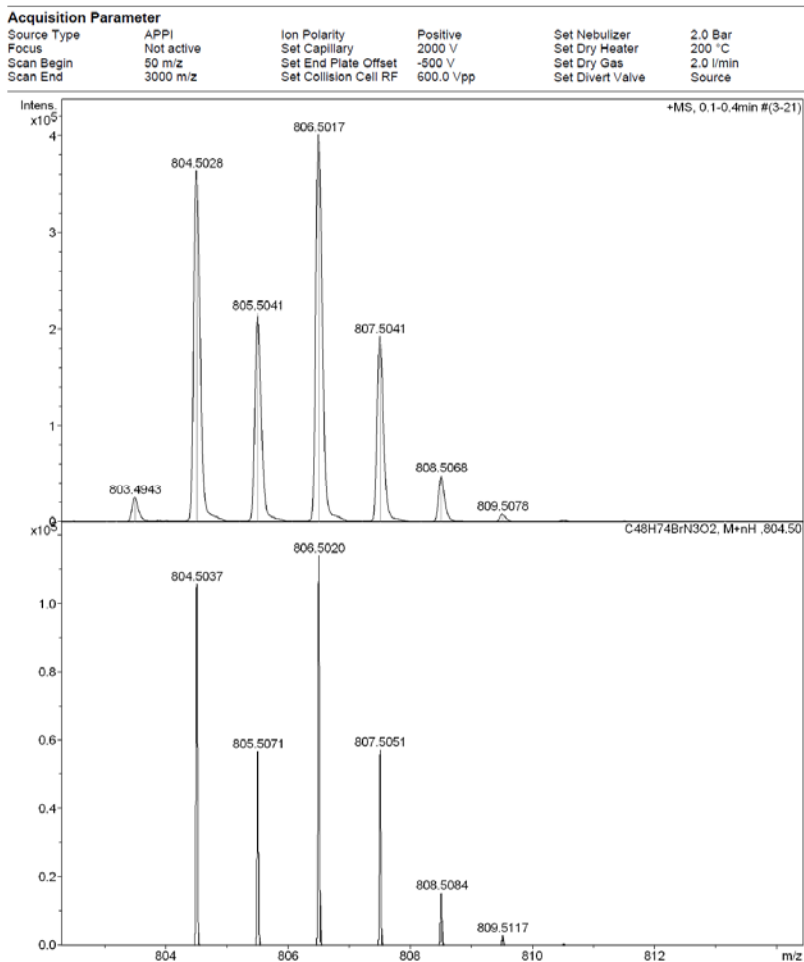


Figura 79. HRMS para o composto **2C₈Br**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

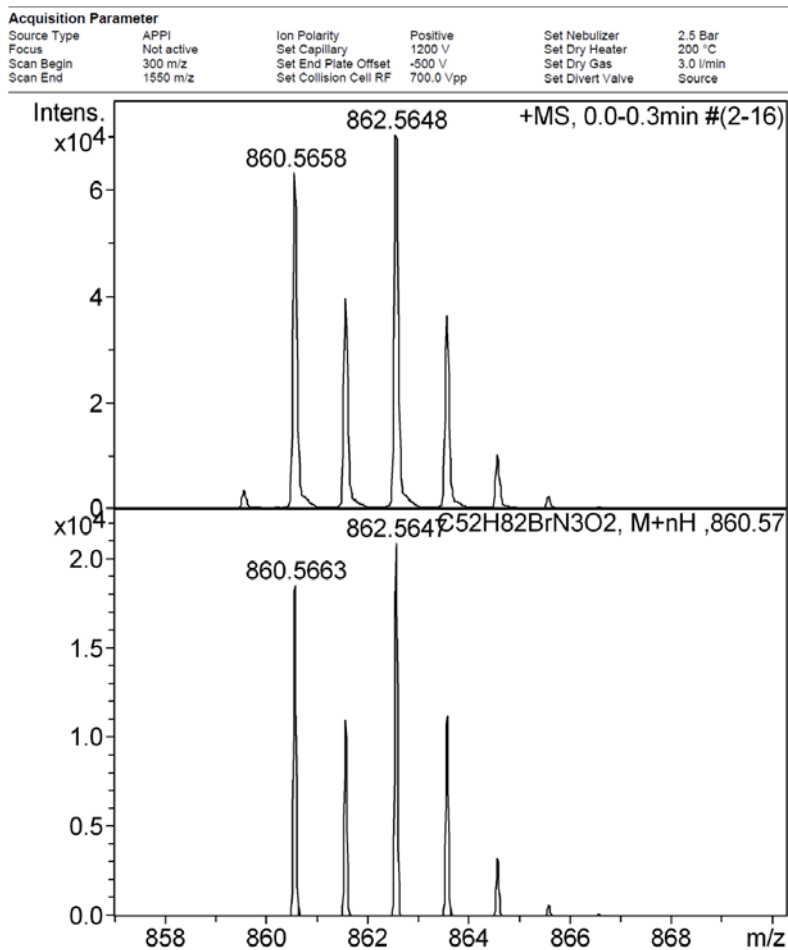


Figura 80. HRMS para o composto $2C_{12}Br$, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

Acquisition Parameter

Source Type	APPI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.0 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	2000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	2.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	600.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

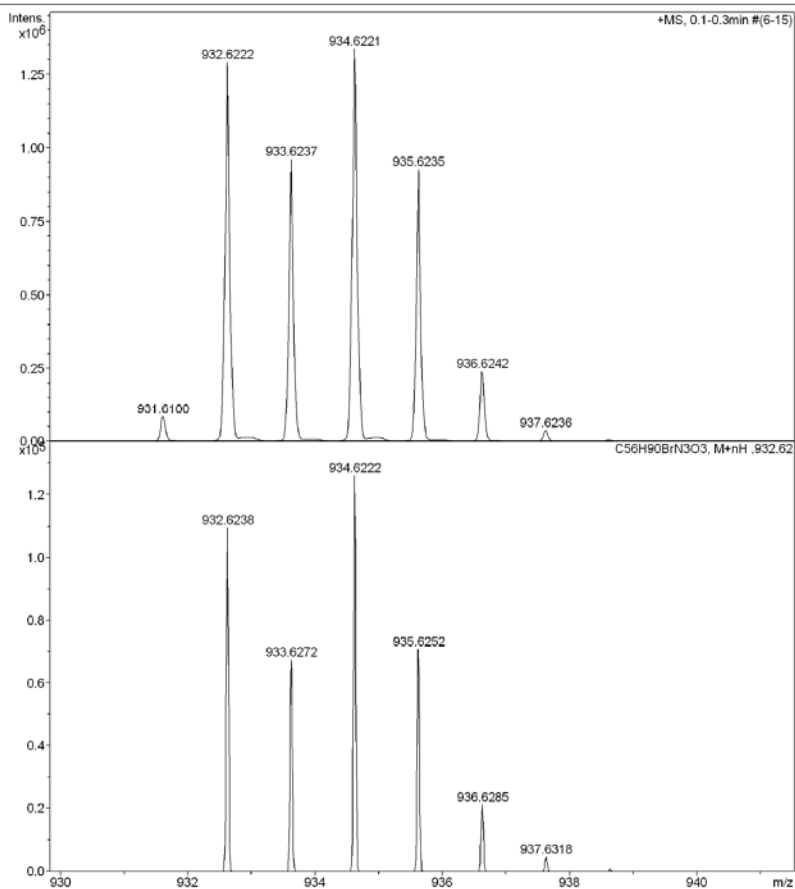


Figura 81. HRMS para o composto **3C₄Br**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

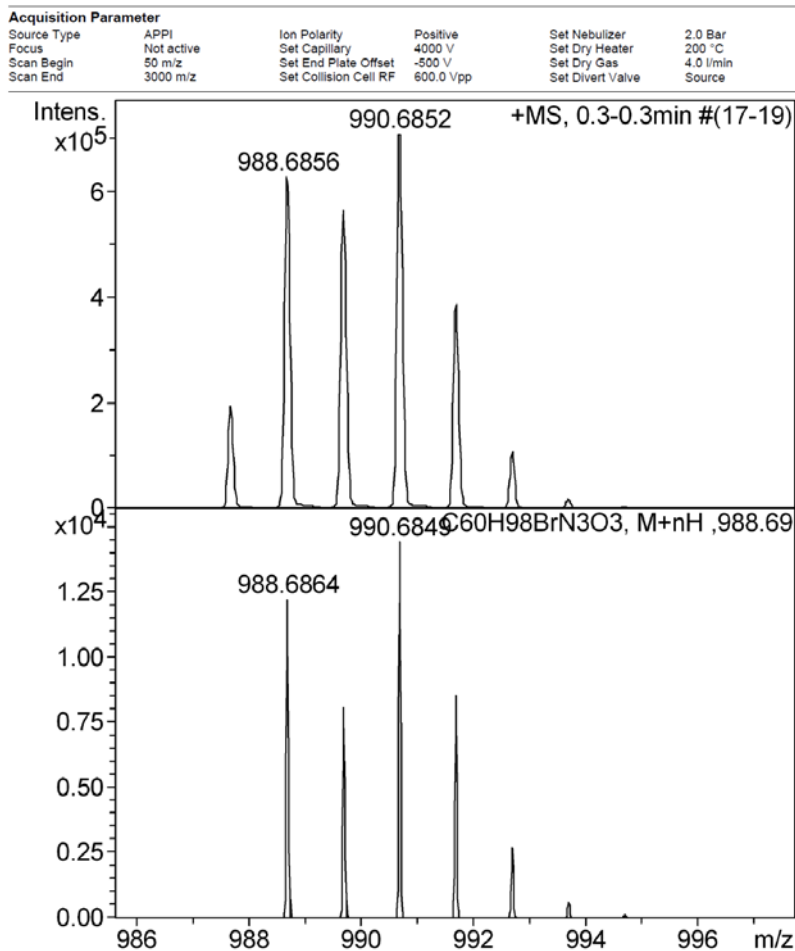


Figura 82. HRMS para o composto $3C_8Br$, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

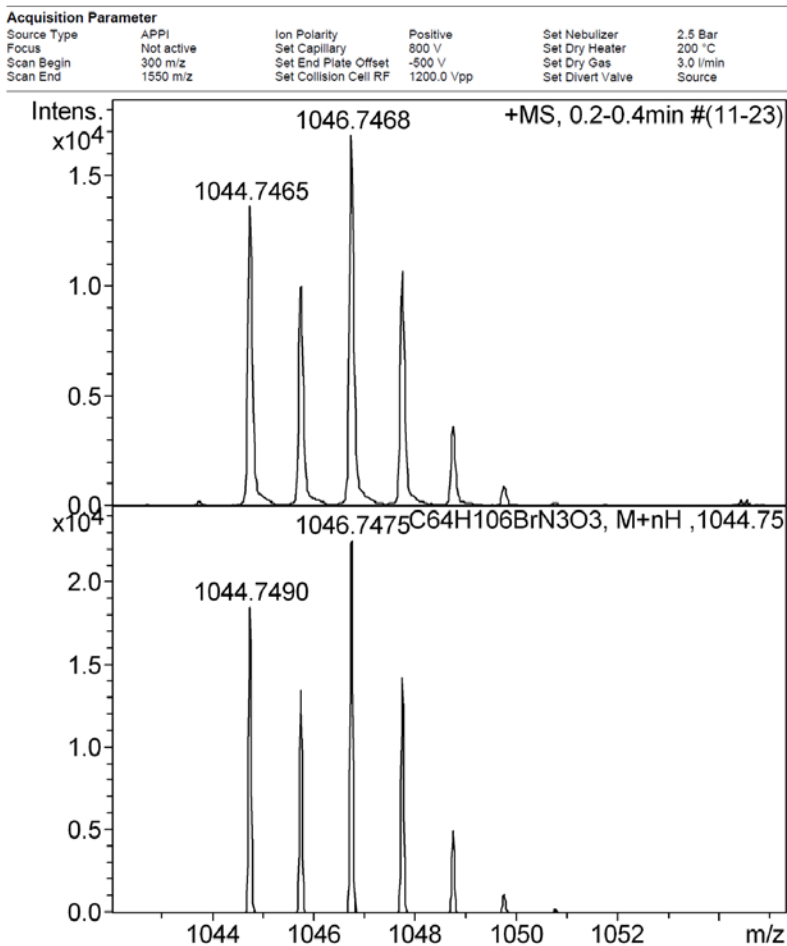


Figura 83. HRMS para o composto **3C₁₂Br**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

Acquisition Parameter

Source Type	APPI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.0 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	2000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	2.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	850.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

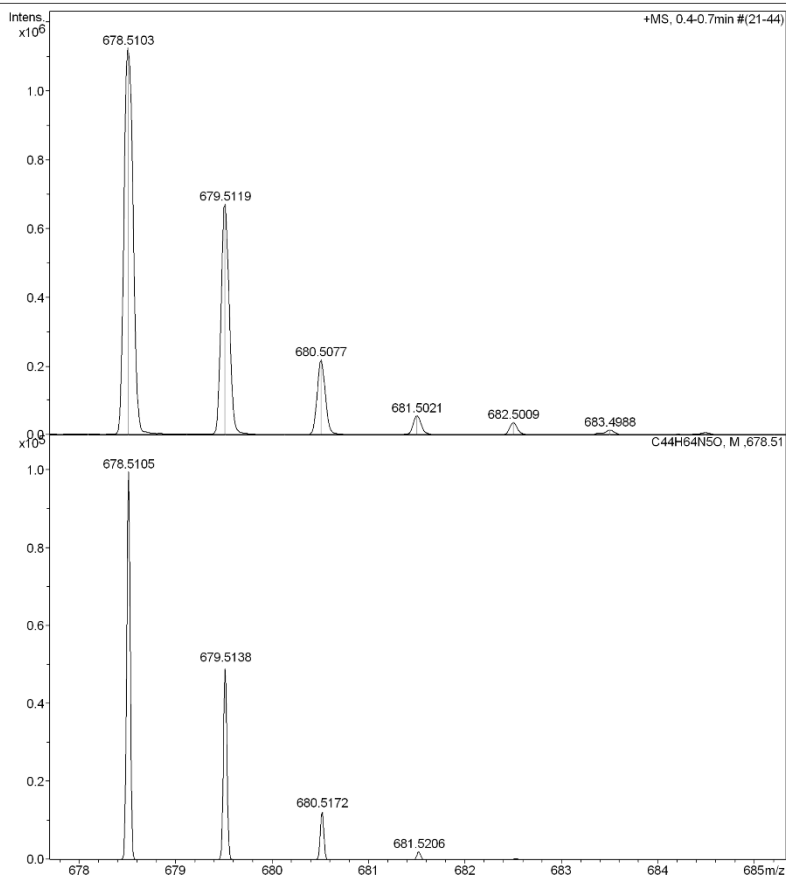


Figura 84. HRMS para o composto **1C₁₂Im**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

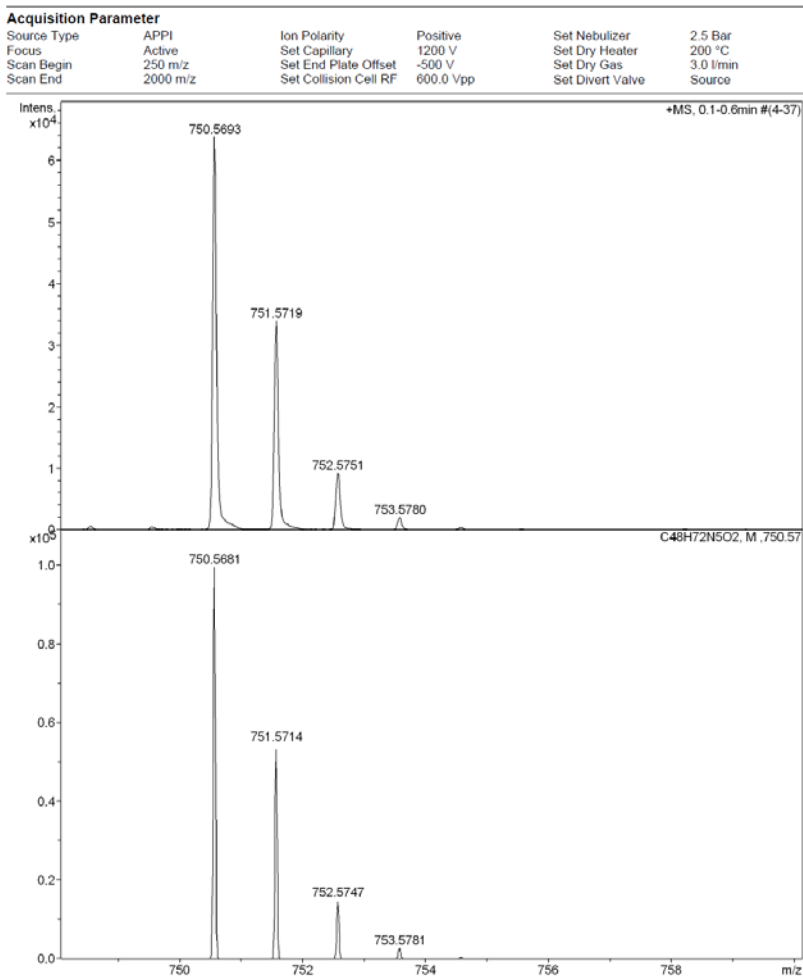


Figura 85. HRMS para o composto **2C4Im**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

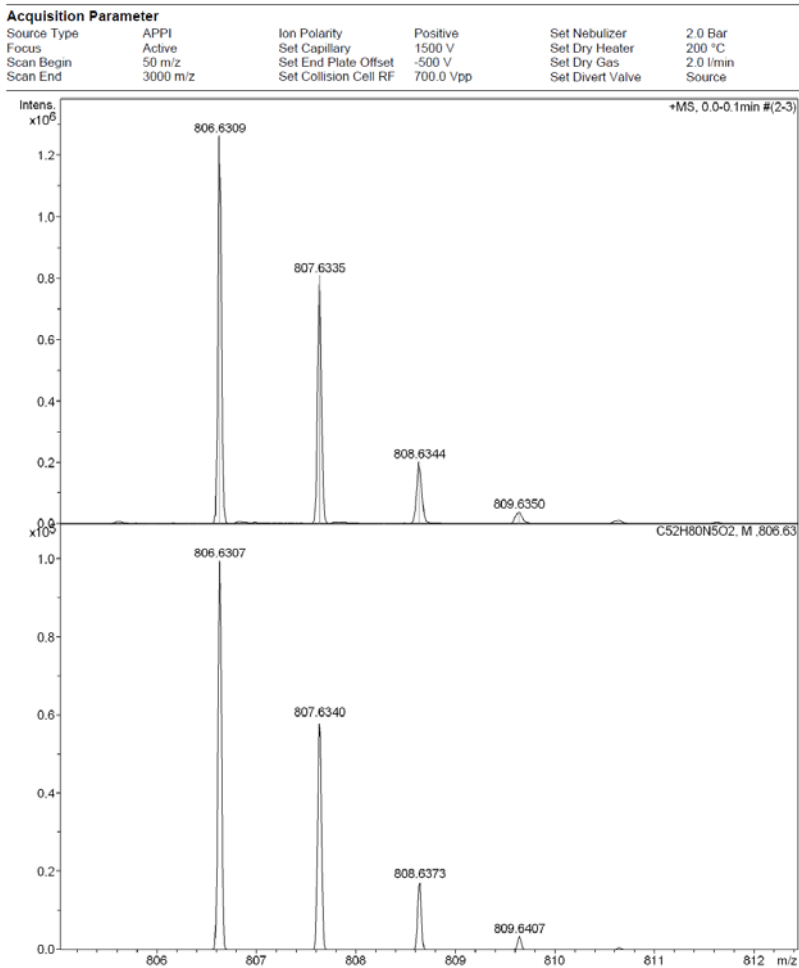


Figura 86. HRMS para o composto **2CsIm**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

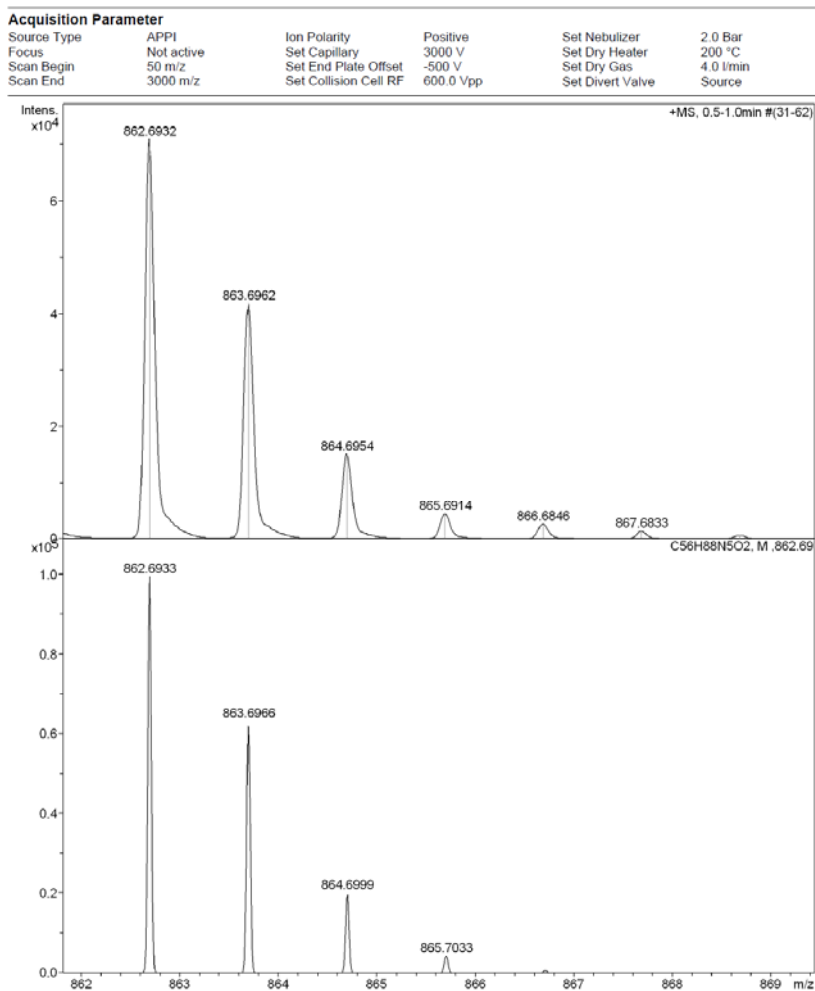


Figura 87. HRMS para o composto **2C₁₂Im**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

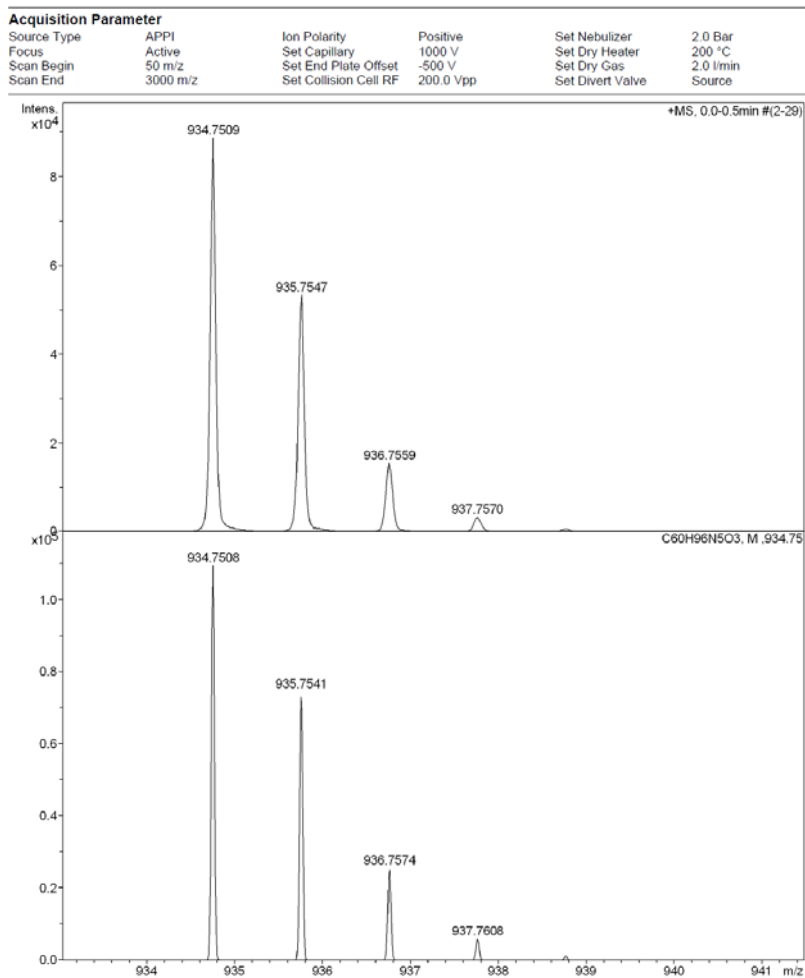


Figura 88. HRMS para o composto **3C₄Im**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

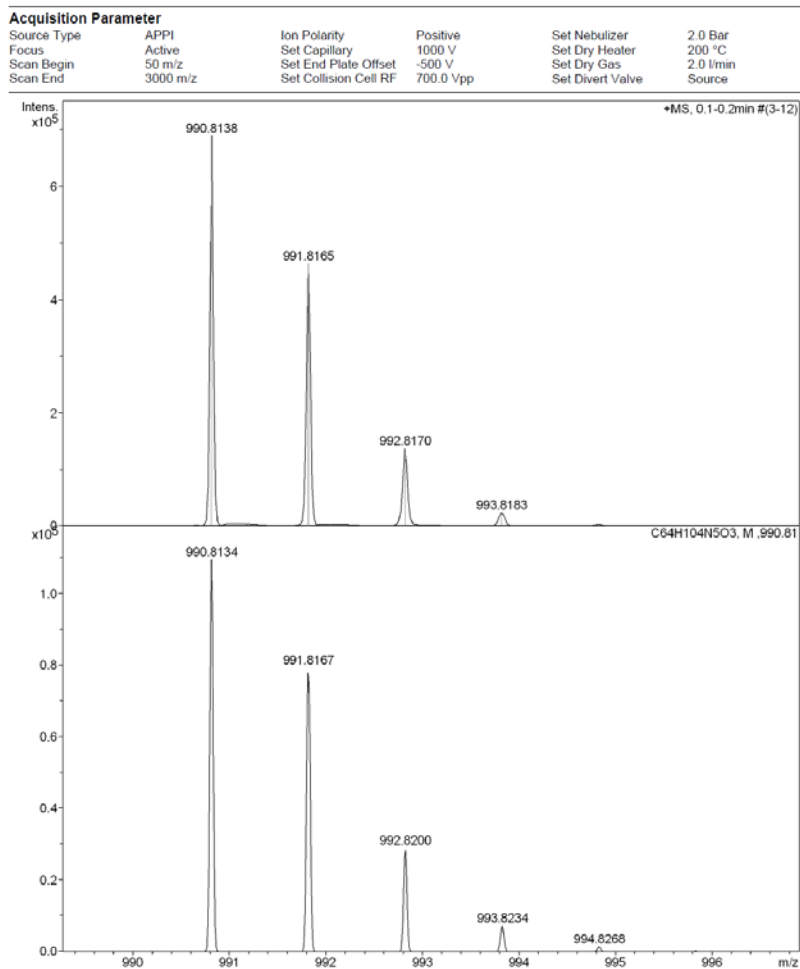


Figura 89. HRMS para o composto **3C8Im**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

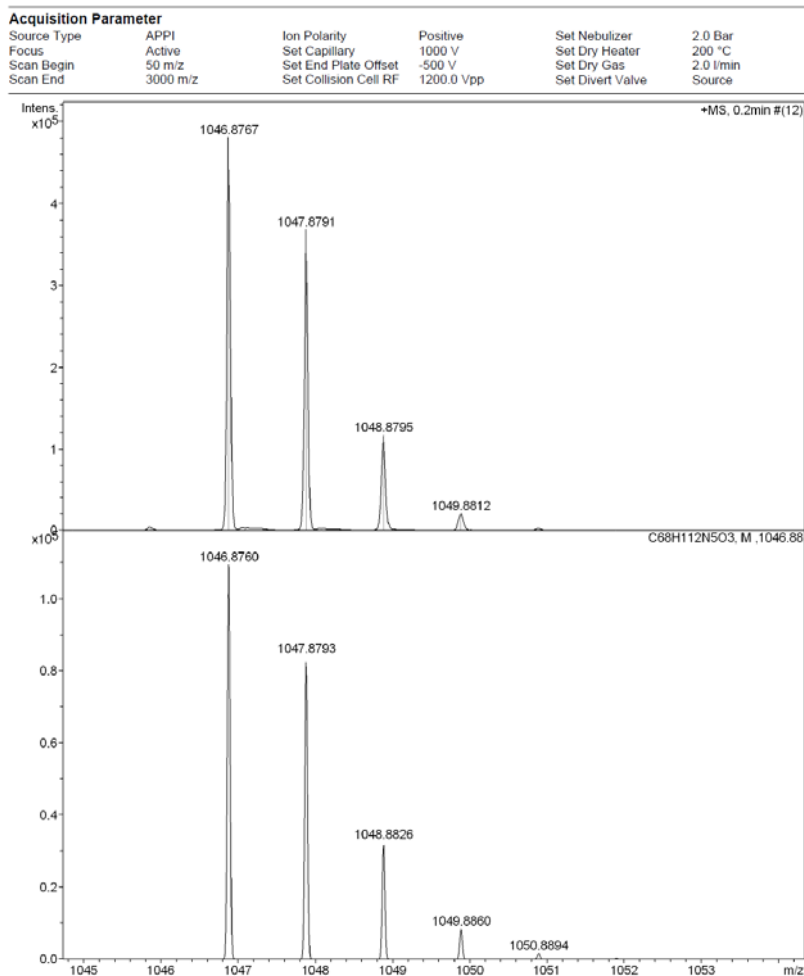


Figura 90. HRMS para o composto 3C₁₂Im, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Jan 23, 2018

This Agreement between Saul Ovalle ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4275021262729
License date	Jan 23, 2018
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Materials
Licensed Content Title	Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens
Licensed Content Author	Matthias Lehmann, Michael Jahr, Ferdinand C. Grozema, Ruben D. Abellon, Laurens D. A. Siebbeles, Martin Müller
Licensed Content Date	Oct 20, 2008
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 3
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Title of your thesis / dissertation	Sínteses e Caracterização de Cristais líquidos Iônicos com Organização Molecular de 1-, 2- e 3-Dimensões
Expected completion date	Mar 2018
Expected size (number of pages)	160
Requestor Location	Saul Ovalle Francisco Goulart 240, Bairro Trindade Fla, SC 88036600 Brazil Attn: Saul Ovalle
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).



Ionic liquid crystals with 1,2,3-triazole + tolane core and a pendant imidazolium unit: mesophases from one- to three-dimensional molecular organisation by the variation of alkoxy chains number and spacer length

Saul Ovalle ^a, Eduard Westphal ^b and Hugo Gallardo ^a

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil; ^bDepartamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brazil

ABSTRACT

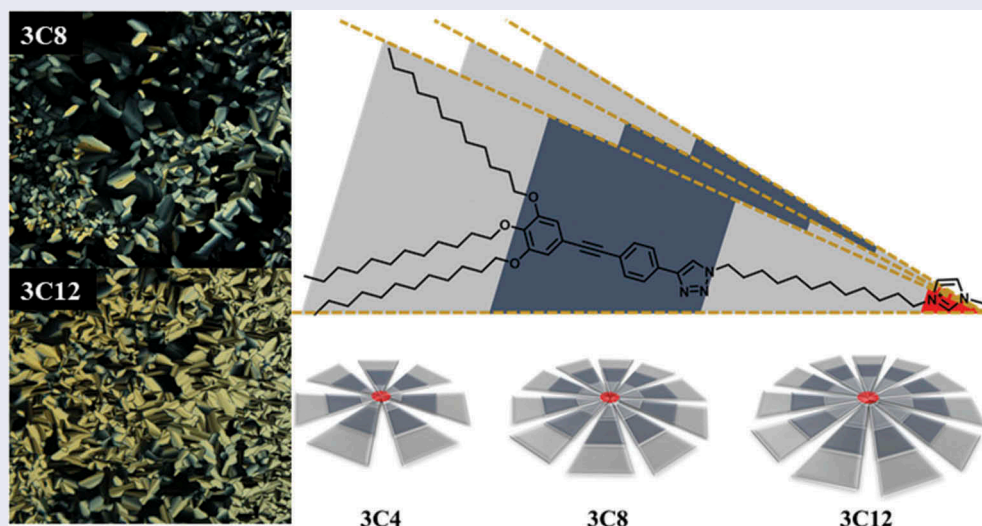
Ionic liquid crystals (ILCs) are a class of materials that present a large and varied form of applicability and whose properties can change dramatically with small modifications in their molecular structure. It is, therefore, of great importance to improve the knowledge about the property–molecular structure relationship. In this study, we present the synthesis and characterisation of 7 new rod- and wedge-shaped ILCs, whose liquid crystalline behaviour variation is related to the variations in the number of alkoxy chains and/or in the spacer chain length. All compounds have a rigid core constituted by a tolane group and a 1,2,3-triazole heterocycle, which is connected to a pendant 1-methylimidazolium through a alkyl spacer chain. The mesomorphic properties were studied by DSC, thermogravimetric analysis, polarising optical microscopy, wide angle X-ray diffraction and SAXS with synchrotron radiation. The increase in the number of long alkoxy chains changed the molecular self-assembly from bilayered SmA_2 and SmC_2 to hexagonal columnar, passing through oblique columnar, bicontinuous cubic and hexagonal close-packed mesophase. On the other hand, the increase in the alkyl spacer chain length has an especially significant effect for the compounds with two terminal alkoxy chains, where a $Col_o/Col_h - Cub_v - HCP$ phase sequences were observed.

ARTICLE HISTORY

Received 20 January 2018
Accepted 12 February 2018

KEYWORDS

Ionic liquid crystals;
1-triazole; tolane;
imidazolium; SAXS



1. Introduction

Ionic liquid crystals (ILCs) are versatile materials that are able to combine the properties of ionic liquids and liquid crystals, therefore, presenting high thermal stability, high conductivity, low vapour pressure and wider electrochemical window than ionic liquid, along with

the self-assembling and anisotropic properties [1,2]. The liquid crystalline behaviour of ILCs is intimately related to their molecular structure and, for being constituted by cations and anions, both parts are of major importance and play a key role in the development of new materials. Another advantage of ILCs is that their

CONTACT Hugo Gallardo  hugo.gallardo@ufsc.br
 Supplemental data for this article can be accessed here.

© 2018 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

properties can be easily modulated and enhanced by small modification in the main molecular structure [3–8] or in its counter ion [6,9,10]. As an example, the correct choice of the molecular structure and temperature could lead to conductivity in one [11], two [12] and/or three [13] dimensions for the same material. It is, therefore, not surprising that the ILCs have been investigated for uses in different applications, such as ion-conductivity [12,14], batteries [15], fuel cells [16], sensors [17,18], solar cells [19] and capacitors [20].

To explore and take advantage of their properties, it is important to have a deeper knowledge between the close relationships of the properties and molecular structure. Aware that a minimal modification in the molecular structure can have a great impact on the mesomorphic and physical properties of ILCs, our research group has already investigated modifications in the length and number of alkyl chains, linking group, position and number of charges on the mesogen and counterion type [5,9]. In this way, herein, we present the synthesis and liquid crystalline investigations of seven new ionic liquid crystals (Figure 1) with a pendant imidazolium unit, while two different structural parameters were modified: the number of terminal alkoxy chains and the length of the alkyl spacer group.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

All target compounds were designed to contain the same linear rigid core constituted by a tolane unit with an additional 1,2,3-triazole heterocycle. Besides, in order to investigate the influence of structural modifications over the materials properties, variation in the number of alkoxy chains and in the aliphatic spacer between the rigid core and the imidazolium unit. The molecules were synthesised as described by synthetic route in Scheme 1.

Initially, the terminal arylacetylenes **5**, **6** and **7** were prepared in a 32–64% yield via a Sonogashira coupling between the 4-(4-iodophenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol

(**4**) and the arylacetylenes **1**, **2** or **3**, followed by a deprotection of the resulting 4-aryl-2-methyl-3-butyn-2-ol [21]. In parallel, the α,ω -bromoazides **9a-c** were prepared in a 40–55% yield via the mono S_N2 reaction between the α,ω -dibromoalkanes **8a-c** and sodium azide.

A click reaction between the terminal arylacetylenes (**5**, **6** and **7**) and bromoazides (**9a-c**) resulted in the respective triazol compounds (**10**, **11a-c** and **12a-c**) with 68–97% yield. In the last step, the target ionic molecules were obtained in 50–93% through the Menshutkin reaction between the triazol compounds (**10**, **11a-c** and **12a-c**) and 1-methylimidazole in a microwave oven. After the necessary purifications, all final compounds were fully characterised by ^1H and ^{13}C NMR and mass spectrometry.

2.2. Liquid crystalline behaviour

The thermal and liquid crystalline properties of the target compounds **1C12**, **2Cn** and **3Cn** were investigated by polarised optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS), and these are summarised in Table 1. All compounds were thermally stable up to 222°C under nitrogen atmosphere. Besides, as one may note, there is no significant effect from the variation of the number of alkoxy chains and the length of the spacer group on the thermal stability.

All the ionic final compounds exhibited enantiotropic liquid crystal behaviour displaying one-, two- and/or three-dimensional molecular organisations, which are dependent to the number of long aliphatic chains and the spacer unit length.

2.2.1. Molecule containing one long alkoxy chain (1C12)

Compound **1C12**, with one alkoxy terminal chain and a dodecylene spacer group, presents two enantiotropic liquid crystalline phases. At 174°C, the solid melts to a

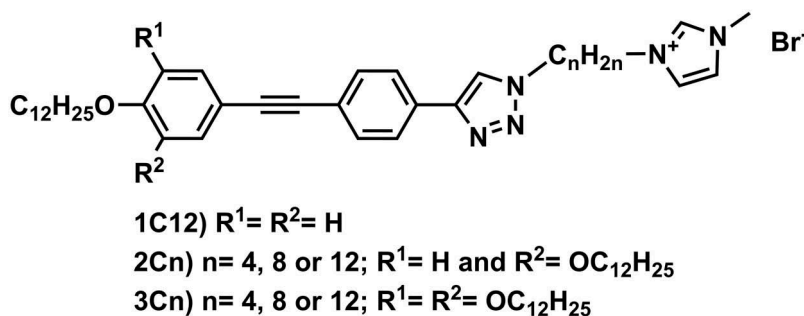
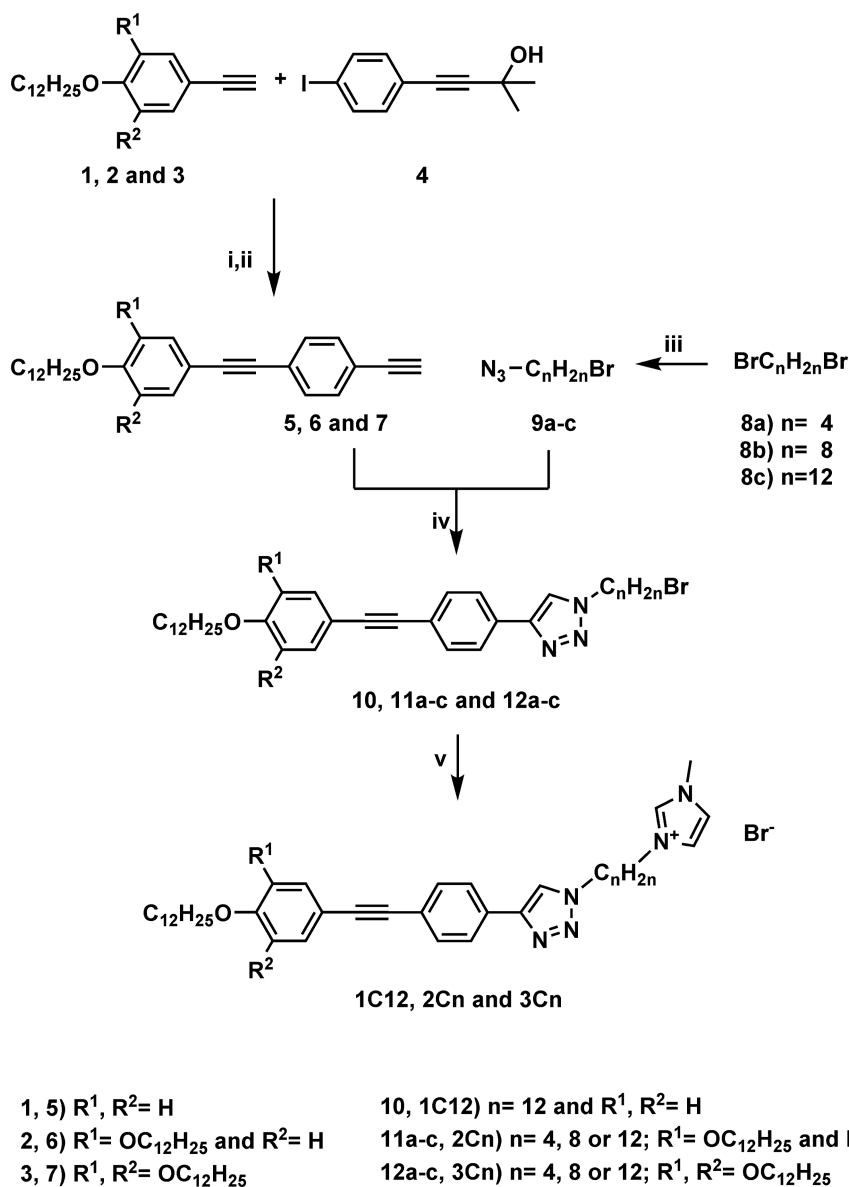


Figure 1. Molecular structure of new ionic liquid crystals.



Scheme 1. Synthesis of target compounds **1C12**, **2Cn** and **3Cn** series. Reagents and conditions: i) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N, THF, 60°C; ii) KOH, K₃PO₄, Toluene, 120°C; iii) NaN₃, DMF, 50°C; iv) CuI, EtN(*i*-Pr)₂, DCM; v) 1-methylimidazole, microwave.

fluid phase where a *Schlieren* texture (Figure 2(a)) can be observed by POM, suggesting the formation of a SmC phase (bilayered SmC₂ phase, as demonstrated below). Increasing the temperature, at 192°C, the texture changes to an *oily streaks* with large homeotropic domains (Figure 2(b)), which suggests the transition to smectic A phase (again a bilayered SmA₂), transiting to the isotropic phase at 222°C. It is important to note that SmC phases are rarely found in ILCs. However, their presence was already reported by us [5] and by Laschat's [7,8] group for calamitic ionic compounds containing an imidazolium moiety attached at the end of an aliphatic chain.

The molecular arrangement of **1C12** was confirmed by the diffraction patterns obtained by SAXS measurement performed using synchrotron radiation, and the results are summarised in Table 2. The interplanar spacing relation of d_{001}/d_{00l} (1:2:3...) was observed for both mesophases, which is typical for a lamellar organisation such as smectic phases. For a regular SmA phase, where the molecules are arranged in a lamellar way and oriented orthogonally to the layer planes, it is expected the calculated molecular length (L) to be similar to the measured layer spacing length (d_{001}). However, the comparison of L and d_{001} for the SmA phase of compound **1C12** showed that L is smaller

Table 1. Phase transition temperatures, enthalpies and thermal stability of compounds **1C12**, **2Cn** and **3Cn** series.

Compound	Phase transition profile – T [ΔH] ^a	T _{dec} ^d
1C12	Cr 174 [17.5] SmC ₂ 192 [2.8] SmA ₂ 222 [1.8] Iso	249
2C4	Cr 81 [42.8] Col _o 170 ^b Col _h	234
2C8	Cr 97 [47.7] Col _{o1} 118 [8.56] Col _{o2} 171 [0.45] Cub _v	222
2C12	Cr 104 [38.2] ^c M 108 [37.3] ^c Col _o 127 [0.5] HCP 228 Iso	244
3C4	Cr 21.5 [27.1] Col _o 155 [58.4] Col _h	227
3C8	Cr 20.7 [28.1] Col _h	247
3C12	Cr 50 [61.8] Col _h	235

Cr: crystal; SmC₂: bilayered smectic C mesophase; SmA₂: bilayered smectic A mesophase; Col_o: oblique columnar mesophase; Col_h: hexagonal columnar mesophase; M: uncharacterised mesophase; Cub_v: bicontinuous cubic mesophase; HCP: hexagonal close-packed mesophase; Iso: isotropic liquid. ^aTransition temperatures (°C) and phase transition enthalpies [kJ mol⁻¹] determined by DSC (peak temperatures) during first heating scan using a rate 10°C min⁻¹. ^bTransition not observed by DSC. Temperature observed by POM. ^cEnthalpies estimated by a deconvolution of the two overlapped thermal transitions. ^dTemperatures (°C) determined by TGA, onset of decomposition under nitrogen atmosphere (10°C min⁻¹).

than layer spacing length, with a d_{001}/L ratio of 1.57, which is larger than the size of one molecule, but smaller than two molecules. This result suggests a bilayered organisation with some interdigitation of the long aliphatic chains (Figure 3(a)), where the imidazolium units pack together due to the presence of favourable Coulombic attraction between them. This organisation is in agreement with the molecular shape of these ILCs [6–9]. For the SmC phase, a layer contraction was observed by SAXS measurements. Despite the contraction, the layer length is still larger than L , suggesting the maintenance of the bilayered arrangement. By considering the same degree of interdigitation for both phases, we can roughly estimate a molecular tilt angle at the SmC phase of around 26° with respect to the normal of the layer plane. Figure 3(b) shows the interlayer spacing as a function of temperature, at the thermal transitions of Cr-SmC₂ and SmC₂-SmA₂. On heating cycle, a small layer shrinkage is observed at the transition to SmC₂ phase. By heating the sample, the

Table 2. Diffraction data for compound **1C12**, on heating cycle, the calculated molecular length (L) and the d_{001}/L ratio.

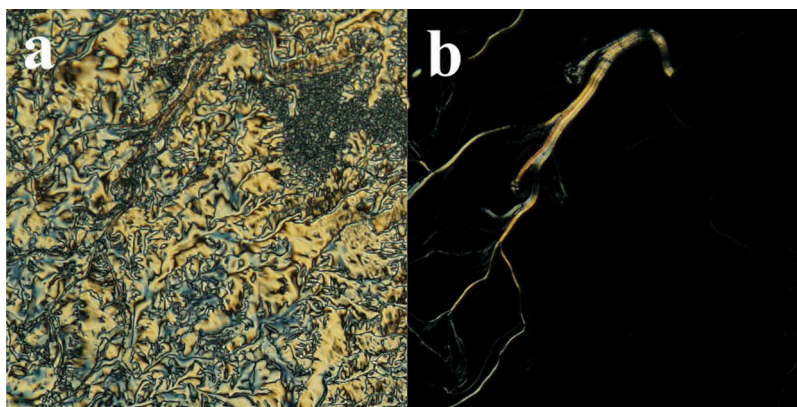
Mesophase (T/°C)	d/nm (d_{hkl})	L/nm ^a	d_{001}/L
SmC ₂ (180°C)	7.32 (d_{001})	5.18	
	3.66 (d_{002})		
	2.42 (d_{003})		
SmA ₂ (192°C)	1.81 (d_{004})	5.18	1.57
	8.13 (d_{001})		
	4.02 (d_{002})		
	2.67 (d_{003})		

^aMolecular length was estimated with the ChemBio3D Ultra software (version 13.0.0.3015) and assuming the molecule to be in the most stretched conformation.

layer size (d_{001} reflection) increases, indicating a decrease in the molecular tilt angle, reaching its minimum at the SmC₂-SmA₂ transition. The significant and continuous decrease in the layer spacing when increasing the temperature in the SmA₂ can be attributed to a decrease in the lateral molecular packing density, resulting in higher space for the alkoxy chains to fold and/or to interdigitate between layers. This could also be a result of the low orientational order of ILCs, as described by Kapernaum *et al.*[7,8].

2.2.2. Molecules with two long alkoxy chains (2Cn series)

The addition of a second terminal long alkoxy chain resulted in a very complex liquid crystalline behaviour, which is dependent on the length of the spacer unit (4, 8 or 12 carbons), as described in Table 1. The second terminal chain increases the bulkiness of one side of the molecular structure, disavouring the typical lamellar phases (SmA and SmC) observed for **1C12**. Therefore, this volume fraction incompatibility promoted by the layer distortion leads to the formation of more complex and ordered phases like columnar and 3-D mesophases [4]. Also, the second alkoxy chain did not promote significant changes in the thermal stability of the

**Figure 2.** (Colour online) POM texture observed for compound **1C12** on the heating cycle: (a) *Schilieren* texture at 185°C for SmC₂ and (b) *oily streaks* with homeotropic alignment at 192°C for SmA.

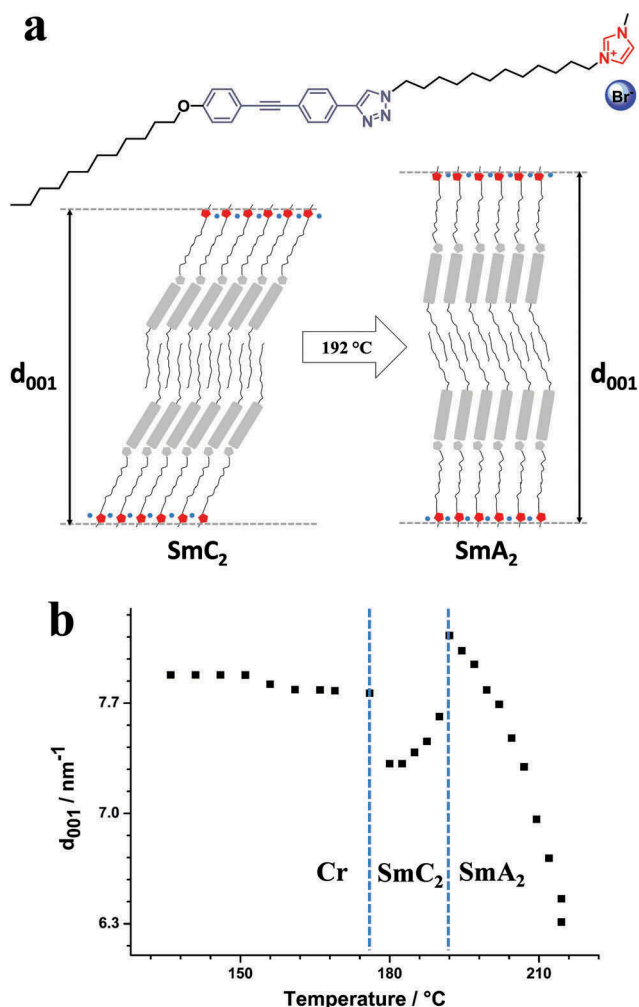


Figure 3. (Colour online) (a) Molecular organisation for SmC_2 and SmA_2 of **1C12** with interdigitation of the terminal alkoxy chains and (b) plot of interplanar spacing (d_{001}) as a function of temperature obtained from SAXS measurements on heating.

materials. While **2C4** and **2C8** compounds decompose before reaching the isotropic liquid state, a clearing point was observed for **2C12** a few degrees before the material started to lose mass.

Compound **2C4** melts, at 81°C , to an oblique columnar mesophase (Col_o), in which the observed POM texture could not be assigned to any specific phase (Figure 4(a)). Increasing the temperature, a second-phase transition was detected by POM at 170°C , which was not observed by DSC measurements, indicating a second-order transition type. The second observed mesophase shows very small domains resembling a hexagonal columnar phase (Col_h) mosaic texture (Figure 4 (b)). The LC phase attribution was better performed through SAXS technique, as summarised in Table 3. For the lower temperature phase, the presence of several small angle diffraction peaks allowed the phase to be indexed as a Col_o mesophase, with a and b lattice parameters of 8.82 and 6.25 nm, respectively. For the Col_o phase, the lattice parameter b is bigger than the **2C4** molecular length ($L = 3.9$ nm), which indicates that a bilayered organisation is present in this phase. For the higher temperature phase, a lower number of diffraction peaks could be observed in the small angle region. However, they were successfully assigned as the (100), (110) and (200) peaks, which corroborates with a Col_h mesophase. The lattice parameter (a) for the Col_h phase, which is related to the disk diameter, turned out to be larger than one **2C4** molecule (molecular length $L = 3.9$ nm) but smaller than twice the molecular size. First, this indicates a *pizza-like* self-organisation, where each pizza slice is constituted by one mesogen, the imidazolium units being at the pizza centre, while the bulkier alkoxy chains are located in its borders. Second, this suggests that the terminal alkoxy chains are interdigitated and/or folded in some extension.

When the alkyl spacer between the rigid mesogenic and the imidazolium unit is increased from 4 to 8 carbons, a liquid crystalline polymorphism is observed for compound **2C8**. As described in Table 1, three-phase transitions were observed for this compound by POM and DSC before the thermal decomposition starts approximately at 220°C . On heating cycle, at 97°C , the

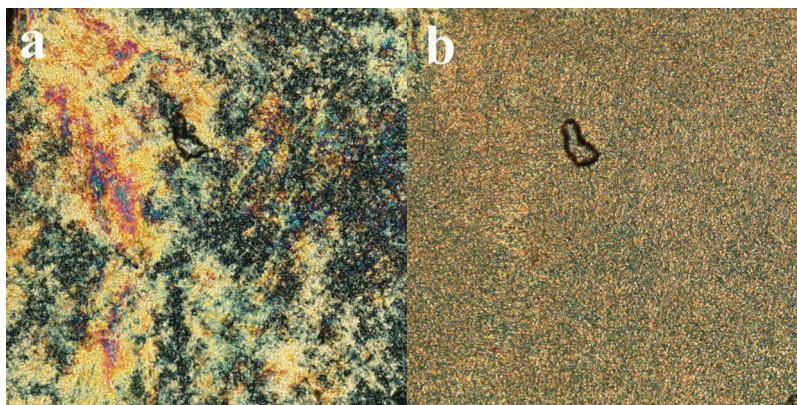


Figure 4. (Colour online) POM textures observed for **2C4** at the oblique (a) and hexagonal (b) columnar phases, on heating, at 96 and 170°C , respectively.

Table 3. SAXS diffraction data, assigned Miller indices (*hkl*) and calculated lattice parameter for **2Cn** series.

Compound	Mesophase (T/°C)	d_{obs}/nm	Miller indices (<i>hkl</i>)	Cell parameter			
2C4	Col _o (112)	8.32	100	$a = 8.82$ $b = 6.25$ $\gamma = 71$			
		5.90	010				
		4.20	110				
		2.96	200				
		1.79	130				
	Col _h (197)	5.67	100	$a = 6.54$			
		3.29	110				
		2.84	200				
		2C8	Col _{o1} (112)		11.46	100	$a = 11.94$ $b = 7.05$ $\gamma = 74$
					6.73	110	
5.75	200						
5.22	$\bar{1}10$						
3.84	310						
Col _{o2} (132)	3.53		120	$a = 10.35$ $b = 6.93$ $\gamma = 70.5$			
	3.35		220				
	3.05		$\bar{1}20$				
	2.33		230				
	9.73		100				
	6.54	010					
	4.88	200					
	4.75	$\bar{1}10$					
	3.46	120					
	3.38	310					
	3.25	300					
	2.83	$\bar{1}20$					
	Cub _v (177)	2.30	130		$a = 14.99$ (1a3d)		
		6.12	211				
		5.31	220				
4.01		321					
3.74		400					
3.36		420					
3.19		332					
3.06		422					
2.95		510					
431							
2C12	Col _o (112)	13.96	100	$a = 14.67$ $b = 7.79$ $\gamma = 72.1$			
		7.42	010				
		7.03	200				
		5.85	110				
		4.68	300				
	HCP (118)	3.73	020	$a = 8.06$ $c = 12.77$ $c/a = 1.58$			
		2.48	030				
		6.97	100				
		6.36	002				
		6.04	101				
		4.65	102				
		3.84	111				
		3.69	103				
		3.38	112				
		2.52	114				
2.46	121						
	211						
2.30	300						

material melts to a viscous phase. However, due to the typical paramorphosis and high viscosity, no clear characteristic texture indicating the molecular organisation was observed (Figure 5(a)). SAXS measurements for this phase resulted in several diffraction peaks (see Table 3) that allowed assigning this mesophase as a Col_o (Col_{o1}). On further heating, a change in the texture, birefringence and viscosity (Figure 5(b)) was observed at 118°C, while an enthalpy of 8.56 kJ mol⁻¹ was measured by DSC. Based on SAXS results, this transition was

assigned as Col_{o2}. In both cases, the oblique columnar phases are probably formed from a bilayered SmC phase that is frustrated due to size incompatibility between the bulkier two alkoxy terminal chains and the aromatic core, resulting in ribbons. Raising the temperature further, around 171°C, a transition to a non-birefringent more viscous phase is observed. The synchrotron SAXS patterns allowed us to assign this higher temperature phase as bicontinuous cubic phase of the *gyroid*-type (Ia3d symmetry) [22–25], corroborating with the non-birefringent texture observed by POM, probably formed from small layers of SmC₂ [26,27]. The diffraction planes of cubic phase were determined by analytical method [28]. To evaluate the quality of indexation, a $1/d_{hkl}$ versus $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ graph was plotted (Figure 6) [29]. The high linearity of the plot and the high R² value confirms the mesophase attribution. Vogrin *et al.* reported the same cubic system for a rod-like molecule, showing the relationship between the lattice parameter (*a*) and the layer size (*d*), being *a/d* about 2 [26]. In our case, the *a/d* ratio would result in layer size of 7.5 nm, which is less than twice the molecular size (8.4 nm).

From the data presented in Table 1, it is clear that the increase of the alkyl spacer length from 8 to 12 carbons impacts directly on the mesomorphic properties. The compound **2C12** has lower Col_o stability and does not present the cubic phase, although a hexagonal close-packed mesophase (HCP) was formed when compared to **2C8**. Nevertheless, compound **2C12** melts at 104°C and exhibits three mesophases before reaching the isotropic liquid at 228°C. For the lowest temperature mesophase, on heating cycle, a striped texture was observed by POM (similar to Figure 7 (b)). Due to the narrow temperature range of this phase, the first and second transitions' energies had to be estimated by deconvolution of DSC peaks, and no reliable diffractogram could be obtained for this phase alone. Increasing the temperature, the stripes slowly disappear, remaining a fan-shaped texture after the transition to the Col_o mesophase. On cooling down slowly, back to the lowest temperature phase, the *fan-shaped* texture of the Col_o phase (Figure 7(a)) gives place to a similar texture, although with a higher birefringence and striations (Figure 7(b)). A precise mesophase attribution could not be performed due to the lack of information, and, therefore, this phase was pointed as an uncharacterised mesophase (M). However, the texture similarity could indicate a molecular organisation closely related to the higher temperature Col_o phase. The Col_o phase attribution was based on the small angle diffraction patterns, which

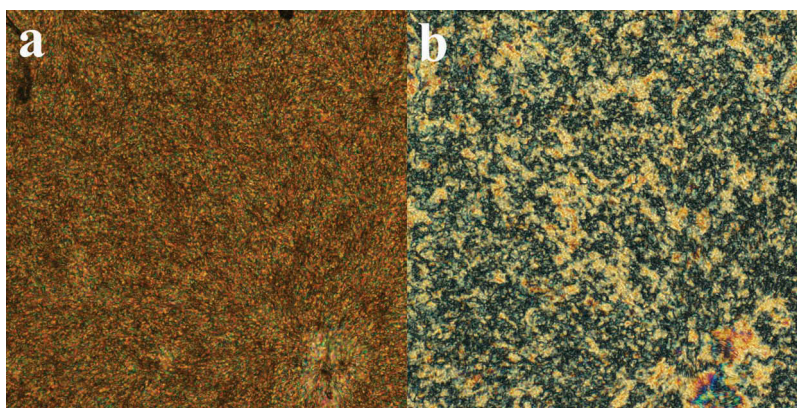


Figure 5. (Colour online) Photomicrograph of compound **2C8** on the Col_{01} (a) and Col_{02} (b) phases at 105 and 130°C, respectively. Mesophases observed on heating cycle and under crossed polarisers.

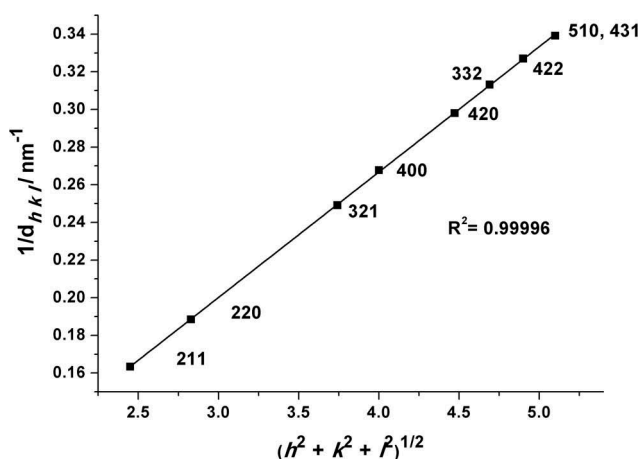


Figure 6. Plot of $1/d_{hkl}$ versus $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ with the calculated coefficient of determination (R^2) for the cubic phase of **2C8**, showing the good peak indexation.

exhibited a similar γ lattice parameter from **2C8**, so that the molecules are also probably arranged in a bilayer modulated smectic C phase.

Continuing increasing the temperature, a well-defined domain with no perceptible birefringence (Figure 8) was observed by POM. Because of the cubic phase previously observed for **2C8**, our first thought was that a cubic phase was also present for compound **2C12**. However, the SAXS diffraction patterns could not be indexed on a cubic system. The diffraction peaks were better indexed as hexagonal close-packed (HCP) with a lattice parameter of $a = 8.06$ nm and $c = 12.77$ nm. Since in HCP systems, the c/a ratio must be around of 1.63 [28], our indexation was checked and the c/a ratio resulted in a value of 1.58, which is close to what is expected. The HCP mesophase is formed by spheres [28] or bicontinuous bilayer [30]. Independently of the forming unit, one can relate the diameter of the sphere or the maximum

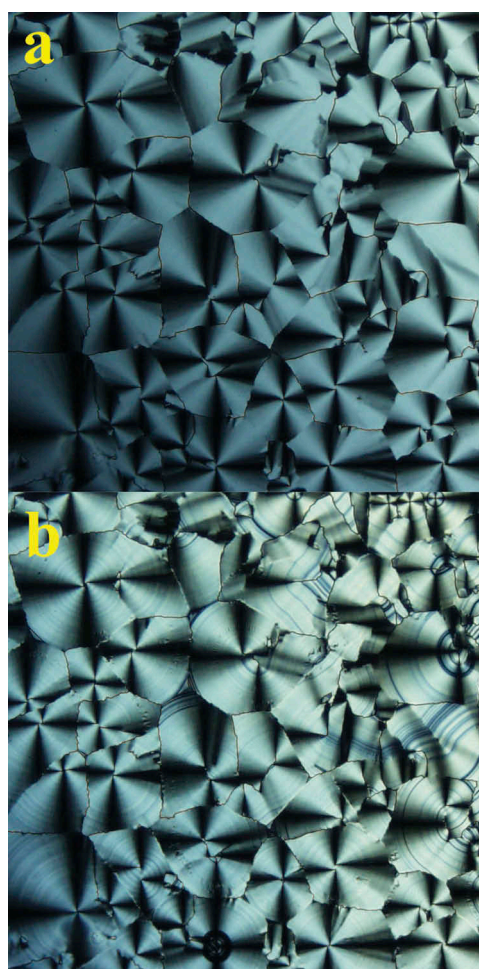


Figure 7. (Colour online) POM texture of **2C12** observed on cooling from HCP mesophase: a) *fan-shaped* texture for Col_0 at 105°C and b) *fan-shaped* texture with striations for the uncharacterised mesophase at 104°C. The polarisers are aligned with the borders of the picture.

distance on the bicontinuous bilayer directly to the lattice parameters a , and consequently, to the molecular size. The lattice parameter a of 8.06 nm is

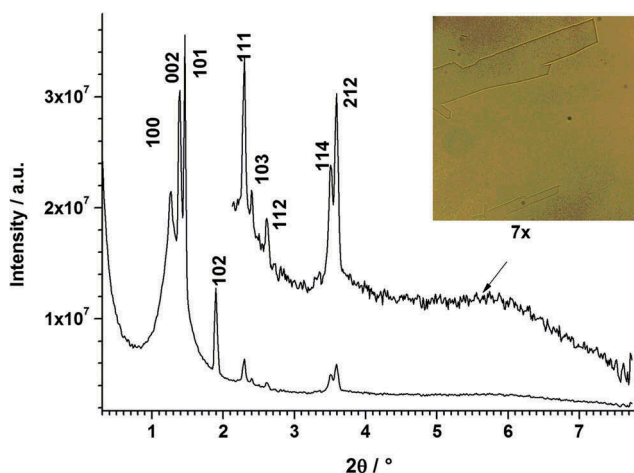


Figure 8. (Colour online) SAXS pattern for **2C12** compound for the HCP phase on heating at 118°C. The inset shows a 7X magnification of the diffractogram. The microphotography shows the texture observed by POM at 180°C with slightly decressed polarisers (10°).

equivalent to almost twice the molecular size of **2C12** ($L = 4.89$ nm), with a small reduction due to the interdigitation between the terminal alkoxy chains of compound.

2.2.3. Molecules with three long alkoxy chains (3Cn series)

Compounds **3Cn** displayed different liquid crystalline properties and lower melting points when compared with their similar compounds with two terminal alkoxy chains (**2Cn** series). The phase transitions are presented in [Table 1](#), while the SAXS data are summarised in [Table 4](#). In general, the addition of a third long alkoxy chain favoured Col_h mesophases. A Col_o phase was still observed, but only when the alkyl spacer

Table 4. Diffraction data for **3Cn** series, with assigned Miller indices (hkl) and lattice parameter.

Compound	Mesophase (T/°C)	$d_{obs}/$ nm	Miller indices (hkl)	Cell parameter/nm
3C4	Col_o (52)	8.77	100	$a = 8.78$
		6.50	010	$b = 6.52$
		3.77	210	$\gamma = 86$
	Col_h (152)	3.28	020	
		5.38	100	$a = 6.21$
		2.69	200	
		2.03	210	
3C8	Col_h (37)	1.84	300	
		0.34	diff	
		6.81	100	$a = 7.86$
		3.91	110	
		3.40	200	
3C12	Col_h (58)	2.58	210	
		7.17	100	$a = 8.28$
		4.15	110	
		3.58	200	
		2.70	210	

length was short (4 carbons). Cub_v and HCP mesophases were totally suppressed in this group of mesogens, possibly due to the increase of the volume fraction of the aliphatic chains section and consequent increase of interface curvature by the presence of three terminal alkoxy chains.

Compound **3C4** exhibited two columnar mesophases on heating cycle, starting the decomposition process around 227°C, before reaching the clearing point. The melting point (Cr- Col_o transition) was observed at 21°C, while the Col_o - Col_h takes place at 155°C, demonstrating the high thermal stability of the Col_o phase. Again, due to the typical paramorphism and high viscosity, it was not possible to obtain typical textures for the columnar phases by POM, although they present fluidity and birefringence. Also, on the Col_o - Col_h transition, only a decrease of the birefringence and increase of fluidity was observed, but without significant texture change. Therefore, the mesophase attribution was performed based on the SAXS diffractograms. For the Col_o mesophase, four diffraction peaks were observed in the small angle region ([Table 4](#)), which were indexed as a Col_o phase. The diffraction peaks resulted in similar a and b lattice parameters in comparison with **2C4**, but with different γ angle. This difference can be related to the increase of the interface curvature due to the additional alkoxy chain. For the Col_o phase, the lattice parameter b (6.52 nm) is bigger than the **3C4** molecular length ($L = 3.98$ nm), which indicates that a bilayered organisation is also present in this phase. The higher temperature phase of compound **3C4** was also characterised by SAXS measurements. In this case, the four observable peaks showed d_{10}/d_{hk} ratio of 1, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ and $\sqrt{9}$ (see [Table 4](#)), suggesting a Col_h organisation. From the diffraction peaks, the Col_h lattice parameter (a), which is equivalent to the disk diameter, was calculated as 6.21 nm. The radius of disk turned out to be smaller than the molecular size, while the diameter is bigger than the molecular length. This indicates the *pizza*-like self-organisation with significantly interdigitated and/or folded aliphatic chains, as already described for **2C4**. From the wide-angle X-ray diffraction, a diffuse peak around 0.34 nm ($2\theta = 26^\circ$) was observed, which is indicative of an intracolumnar periodical packing of the mesogens, resulting in a π -stacking interaction. From the lattice parameters and taking into account the periodic molecular packing as the height of a disk and considering a density (ρ) of 1 g/cm³, the number of molecules that constitute a disk (*pizza* slices) was estimated to be around 7.

For compounds **3C8** and **3C12**, the Col_o phase was suppressed, and only the Cr-Col_h phase transition was observed before thermal decomposition takes place. By POM, for both compounds, a *focal conic* texture was observed (Figure 9). The four diffraction peaks pattern obtained by SAXS (Table 4) confirms the Col_h organisation with a lattice parameter of 7.86 and 8.28 nm for **3C8** and **3C12**, respectively. Again, comparison of a with L for each compound suggests a *pizza-like* organisation with alkoxy chains interdigitation and/or folding. The number of molecules estimated for a disk on the Col_h phase were 10 for **3C8** and 11 for **3C12** when a disk height of 0.34 nm was used in the calculations. It is important to emphasise that, although the diffuse peak around 0.34 nm is not clearly observed for

3C8 and **3C12**, its value was used due to the structure similarity with **3C4**, for which the peak is observed.

As somehow expected, with the increase in the length of alkyl spacer chain, there is an increase in the number of mesogens in each disk (approximately 7, 10 and 11 molecules for compounds **3C4**, **3C8** and **3C12**, respectively). With the elongation of the spacer unit, the bulky alkoxy chains regions are further away from the disk centre, where the imidazolium units are expected to be found. It causes a slight reduction of the angle between the terminal alkoxy chains and imidazolium ion, increasing the free space, allowing the accommodation of more molecules per disk, as illustrated in Figure 10 [3,4].

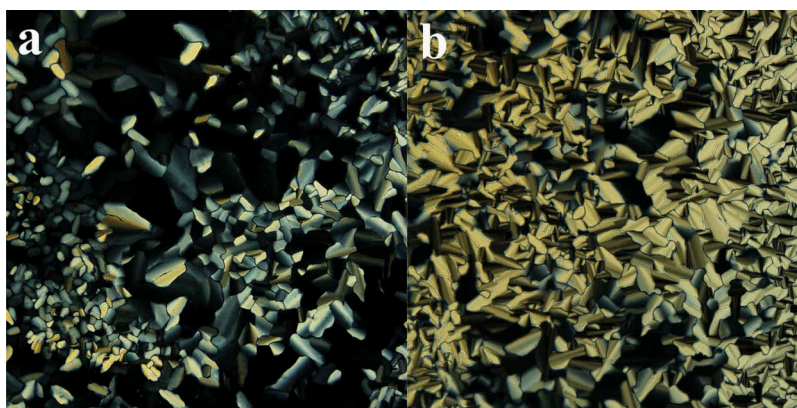


Figure 9. (Colour online) POM textures of **3C8** (a) and **3C12** (b) compounds displaying *focal conic* texture at 150°C and 205°C, respectively.

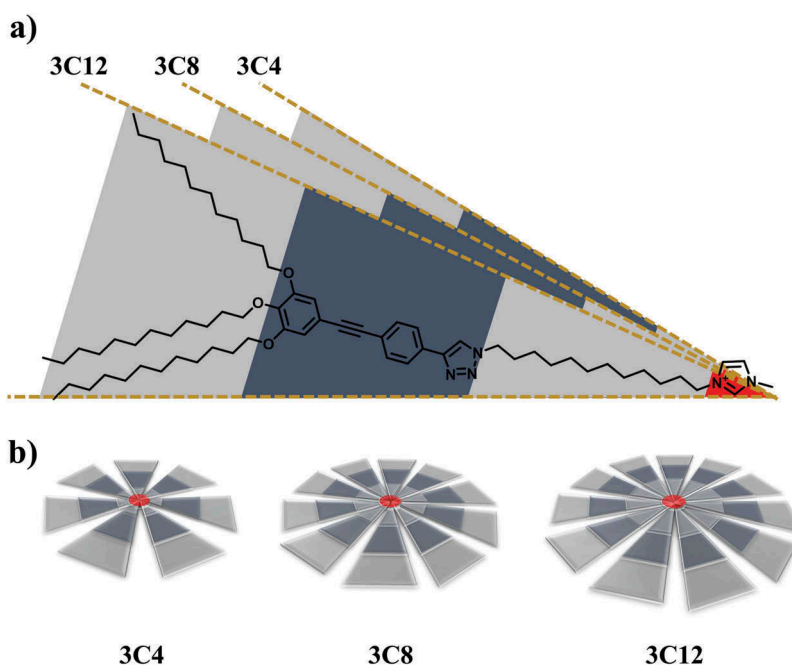


Figure 10. (Colour online) (a) The representation of a *pizza-like* slice for compounds **3C4**, **3C8** and **3C12** with the reduction of the angle, formed between alkoxy chains and imidazolium ion, by the increase of the spacer chain. (b) The illustration of disk (slices *pizza*) formed with 7, 10 and 11 mesogens for compounds **3C4**, **3C8** and **3C12**, respectively.

3. Conclusion

In this work, we presented the synthesis and full characterisation of seven new thermotropic ionic liquid crystals containing a tolane attached to a 1,2,3-triazole rigid core and a pendant 1-methylimidazolium unit at the end of an aliphatic spacer chain. Also, structural modifications on the number of terminal alkoxy chains and length of alkyl spacer chain were performed and evaluated. All compounds present good thermal stability for ionic organic compounds and liquid crystalline behaviour with two and/or three-dimensional molecular arrangement.

The presence of the ionic unit at the end of the molecular structure favours bilayered molecular organisations. For the compound with one long alkoxy chain (**1C12**), a SmC phase was observed, which is not common for ionic liquid crystals. The strong tendency of microsegregation of the different molecular sections along with the increase in the number of alkoxy chain and the resultant cross-section size incompatibility resulted in the significant variation in the self-organisation form, ranging from bilayer smectic phase to columnar oblique, bicontinuous cubic, hexagonal close packed and/or hexagonal columnar phase.

From the data collected herein, it is clear that the elongation of spacer chain has a major effect in the mesomorphic behaviour of the compounds, while it has minimum influence over their thermal stability. This influence is more pronounced for the intermediate number of alkoxy chains, as observed for **2Cn** compounds, where the alkyl spacer length promotes the formation of more complex mesophases such as cubic bicontinuous and HCP. On the other hand, **3Cn** compounds only presented oblique and hexagonal columnar phase. The three terminal alkoxy chains resulted in a higher cross-section area and greater interface curvature than **2Cn** compounds, in such a way that the elongation of the spacer group was not enough to reduce the interface curvature until formation of a cubic bicontinuous phase or a three-dimensional organisation could be possible.

Summarising, this work reinforces the importance of ionic liquid crystals as tunable materials through minimal molecular modification, with the capability of obtaining and/or controlling the molecular organisation over two or three dimensions by simply manipulating the length of the alkyl spacer chain and the number of terminal alkoxy chains in the mesogens.

Acknowledgements

The authors are grateful to CAPES, CNPq, and INCT-Catálise and INCT/INEO for financial support, Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-CFM/UFSC) for the free access to the XRD equipment, Laboratório Central de

Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) for the HRMS analysis and Patricia Tuzimoto (IFPR-Curitiba) and Harald Bock (CRPP-Bordeaux) for helpful discussions. The authors would also like to thank the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) due to the access to the SAXS1 beamline (Proposals 20160735 and 20170154).

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; INCT-Catálise, INCT/INEO; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

ORCID

Saul Ovalle  <http://orcid.org/0000-0001-6282-4601>

Eduard Westphal  <http://orcid.org/0000-0002-5711-5365>

Hugo Gallardo  <http://orcid.org/0000-0002-8640-3120>

References

- [1] Goossens K, Lava K, Bielawski CW, et al. Ionic liquid crystals: versatile materials. *Chem Rev.* 2016;116:4643–4807.
- [2] Axenov KV, Laschat S. Thermotropic ionic liquid crystals. *Materials.* 2011;4:206–259.
- [3] Cheng X, Bai X, Jing S, et al. Self-assembly of imidazolium-based rodlike ionic liquid crystals: transition from lamellar to micellar organization. *Chemistry.* 2010;16:4588–4601.
- [4] Cheng X, Su F, Huang R, et al. Effect of central linkages on mesophase behavior of imidazolium-based rod-like ionic liquid crystals. *Soft Matter.* 2012;8:2274.
- [5] Filippi NG, Mezalira DZ, Ovalle S, et al. Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals. *Liq Cryst.* 2016;43:2163–2190.
- [6] Trbojevic N, Haenle JC, Wöhrle T, et al. Induction of ionic smectic C phases: a systematic study of alkyl-linked guanidinium-based liquid crystals. *Liq Cryst.* 2016;43:1135–1147.
- [7] Kapernaum N, Wuckert E, Frey W, et al. Hunting for smectic C in calamitic azobenzene ionic liquid crystals with different cationic head groups. *J Phys Org Chem.* 2017;e3779. DOI:10.1002/poc.3779
- [8] Kapernaum N, Müller C, Moors S, et al. First examples of de vries-like smectic A to smectic C phase transitions in ionic liquid crystals. *Chem Phys Chem.* 2016;17:4116–4123.
- [9] Westphal E, Silva D, Molin F, et al. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a

- thermal and photophysical systematic investigation. *RSC Adv.* **2013**;3:6442.
- [10] Li T, Xu F, Shi W. Ionic liquid crystals based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cations and perfluorinated sulfonylimide anions. *Chem Phys Lett.* **2015**;628:9–15.
- [11] Soberats B, Yoshio M, Ichikawa T, et al. Ionic switch induced by a rectangular-hexagonal phase transition in benzenammonium columnar liquid crystals. *J Am Chem Soc.* **2015**;137:13212–13215.
- [12] Soberats B, Uchida E, Yoshio M, et al. Macroscopic photocontrol of ion-transporting pathways of a nanostructured imidazolium-based photoresponsive liquid crystal. *J Am Chem Soc.* **2014**;136:9552–9555.
- [13] Soberats B, Yoshio M, Ichikawa T, et al. Zwitterionic liquid crystals as 1D and 3D lithium ion transport media. *J Mater Chem A.* **2015**;3:11232–11238.
- [14] Uchida Y, Matsumoto T, Akita T, et al. Ion conductive properties in ionic liquid crystalline phases confined in a porous membrane. *J Mater Chem C.* **2015**;3:6144–6147.
- [15] Sasi R, Chandrasekhar B, Kalaiselvi N, et al. Green solid ionic liquid crystalline electrolyte membranes with anisotropic channels for efficient Li-ion batteries. *Adv Sustainable Sys.* **2017**;1:1600031.
- [16] Devaki SJ, Sasi R. Ionic liquids/ionic liquid crystals for safe and sustainable energy storage systems. In: Handy S, editor. *Progress and developments in Ionic Liquids.* Rijeka: InTech; **2017**. p. 313–336.
- [17] Atta N, BinSabt M, Hassan S, et al. Ionic liquid crystals modifier for selective determination of terazosin antihypertensive drug in presence of common interference compounds. *Crystals.* **2017**;7:27.
- [18] Atta NF, Galal A, Azab SM, et al. Electrochemical sensor based on ionic liquid crystal modified carbon paste electrode in presence of surface active agents for enoxacin antibacterial drug. *J Electrochem Soc.* **2014**;162:B9–B15.
- [19] Chen L, Xie C, Chen Y. Self-assembled conjugated polyelectrolyte-ionic liquid crystal complex as an interlayer for polymer solar cells: achieving performance enhancement via rapid liquid crystal-induced dipole orientation. *Macromolecules.* **2014**;47:1623–1632.
- [20] Sasi R, Sarojam S, Devaki SJ. High performing biobased ionic liquid crystal electrolytes for supercapacitors. *ACS Sustainable Chem Eng.* **2016**;4:3535–3543.
- [21] Smeyanov A, Schmidt A. K₃PO₄-KOH mixture as efficient reagent for the deprotection of 4-Aryl-2-methyl-3-butyn-2-ols to terminal acetylenes. *Synth Commun.* **2013**;43:2809–2816.
- [22] Lynch ML, Spicer PT editors. *Bicontinuous liquid crystals.* Boca Raton, FL: CRC Press; **2005**.
- [23] Rajabalaya R, Musa MN, Kifli N, et al. Oral and transdermal drug delivery systems: role of lipid-based lyotropic liquid crystals. *Drug Des Devel Ther.* **2017**;11:393–406.
- [24] Alaasar M, Poppe S, Dong Q, et al. Mirror symmetry breaking in cubic phases and isotropic liquids driven by hydrogen bonding. *Chem Communications.* **2016**;52:13869–13872.
- [25] Sun RG, Zhang J. The cubic phase of phosphatidylethanolamine film by small angle x-ray scattering. *J Phys D Appl Phys.* **2004**;37:463–467.
- [26] Vogrin M, Vaupotic N, Wojcik MM, et al. Thermotropic cubic and tetragonal phases made of rod-like molecules. *PCCP.* **2014**;16:16067–16074.
- [27] Maeda Y, Kutsumizu S, Sakurai S. The pressure effect on thermotropic cubic phases of 1,2-bis(4'-n-alkoxybenzoyl)hydrazines. *PCCP.* **2014**;16:4329–4337.
- [28] Cullity BD. *Elements of X-ray diffraction.* Boston, MA: Addison-Wesley; **1967**.
- [29] Kohmoto S, Hara Y, Kishikawa K. Hydrogen-bonded ionic liquid crystals: pyridinylmethylimidazolium as a versatile building block. *Tetrahedron Lett.* **2010**;51:1508–1511.
- [30] Schroder-Turk GE, Varslot T, De Campo L, et al. A bicontinuous mesophase geometry with hexagonal symmetry. *Langmuir.* **2011**;27:10475–10483.