



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

**SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS CHAVE PARA O
DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
LUMINESCENTES E FOTOISOMERIZÁVEIS DERIVADOS
DO HETEROCICLO BENZOTIAZOL**

SAMUEL BASTOS PAIM

Florianópolis
05/2021

SAMUEL BASTOS PAIM

**SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS CHAVE PARA O
DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
LUMINESCENTES E FOTOISOMERIZÁVEIS DERIVADOS DO
HETEROCICLO BENZOTIAZOL**

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

Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Hugo Marchi Luciano

Florianópolis
05/2021

Dedico este trabalho a todos os seres que transformam!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pela oportunidade no laboratório e toda orientação oferecida, ao Hugo Luciano Marchi por todas as ajudas práticas, durante esses anos, e por me ensinar todas as técnicas fundamentais de um laboratório de síntese orgânica. Também a todos meus companheiros de laboratório, especialmente ao Saul, Didi e Marli pelas constantes ajudas, dicas, conhecimentos e discussões. Agradeço a todos esses por ajudarem no meu desenvolvimento como cientista. À Universidade Federal de Santa Catarina, pela infraestrutura e ensino de qualidade, e a todos os professores. Ao CNPq, CAPES/PROCAD, FAPESC/PRONEX e INCT catálise pelo apoio financeiro que possibilitou este trabalho.

À minha mãe que, apesar de não estar mais aqui, nunca deixou faltar nada para que eu pudesse alcançar meus objetivos. À minha tia Ivonete pela companhia e ajuda nas mais diversas situações. Também à minha irmã e meu pai por estarem comigo, pela parceria e pelos bons momentos juntos. A todos meus amigos e amigas, especialmente Carol, Vinicius, Colaço, Nicolle, Thiago, Zeva, Thaiara, Nani, Iwood pelos inúmeros debates, risadas, projetos e momentos bons juntos. Agradeço aos meus companheiros de casa, Carol, Vinicius, Colaço, Nicolle, Marina e Bruna pela convivência diária, ajudas e companhia durante a pandemia.

A todos os citados anteriormente por ajudarem a me desenvolver como ser humano.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. Revisão da Literatura	10
2.1. Estados da matéria e cristais líquidos	10
2.2. Aplicações gerais de cristais líquidos	10
2.3. História dos cristais líquidos	10
2.4. Estado mesomórfico e líquido cristalino	11
2.5. Classificações dos cristais líquidos	13
2.6. Cristais líquidos termotrópicos	13
2.6.1. Anisometrias, propriedades e mesofases	13
2.6.2. Cristais líquidos calamíticos	14
2.6.3. Cristais líquidos discóticos	15
2.6.4. Cristais líquidos policatenarios	17
2.7. Luminescência	18
2.8. Benzotiazol	19
2.9. Azo compostos	20
2.10. Análises térmicas e mesomórficas	22
2.10.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	22
2.10.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	23
2.10.3. Difratomia de raios X (DRX)	24
3. OBJETIVOS	26
3.1. Objetivo Geral	26
3.2. Objetivos específicos	26
4. METODOLOGIA	27
4.1. Materiais	27
4.2. Técnicas espectrométricas	27
4.2.1. Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)	27
4.3. Metodologia sintética	27
4.3.1. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2) - Eterificação de Williamson	27
4.3.2. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3) - Nitração	28
4.3.3. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4) - Redução	28

4.3.4. Síntese da 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (5).....	29
4.3.5. Síntese da 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (6) - Ciclização..	29
4.4. Segurança no laboratório e tratamento de resíduos	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Síntese	30
5.2 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN).....	33
5.2.1. <i>Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2)</i>	33
5.2.2. <i>Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3)</i>	34
5.2.3. <i>Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4)</i>	35
5.2.4. <i>Espectro de RMN do composto 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (5)</i>	36
5.2.5. <i>Espectro de RMN do composto 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (6)</i>	37
6. CONCLUSÃO	38
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	39
8. REFERÊNCIAS.....	41

PREÂMBULO

Em 2020 houve o início de uma pandemia, um novo coronavírus, o SARS-CoV-2, causador da doença COVID-19, espalhou-se pelo mundo e acabou por modificar o funcionamento da sociedade. Como um reflexo das diversas abordagens para conter o alastramento do vírus, uma parcela da população adotou o distanciamento social para diminuir a taxa de infecção e o número de mortos. Isso teve como consequência o fechamento contínuo ou, pelo menos intermitente, de escolas, mercados, repartições públicas, universidades, entre vários outros setores, durante um ano*. Além disso, a grande maioria dos laboratórios vinculados às universidades federais também foram fechados ou tiveram a atividade reduzida.

Na Universidade Federal de Santa Catarina, a atividade de pesquisa ficou permitida apenas para os laboratórios que trabalham com assuntos relacionados à pandemia ou aos alunos de pós-graduação, sob condição de realizar rodízios entre os integrantes envolvidos. Já para os alunos de graduação, todas as atividades presenciais, como aulas e estágios, foram integralmente suspensas.

Devido a isso, não foi possível completar a execução dos experimentos e, assim, concluir os objetivos almejados no desenvolvimento deste projeto. Portanto, os resultados, apresentados nesta monografia, são derivados de uma parcela dos trabalhos realizados durante dois anos de estágio, como aluno de iniciação científica, no laboratório de Grupo de Pesquisa em Materiais Mesomórficos e Moleculares (GPM3), coordenado pelo professor Hugo Alejandro Gallardo Olmedo.

*Até a redação desta monografia, em 30/04/2021. Neste momento, há perspectiva de que mais algum tempo, cerca de um ano ou dois, será necessário para que as atividades presenciais sejam retomadas de forma plena e convencional.

RESUMO

Substâncias com propriedades líquido cristalinas são capazes de combinar diferentes características em um único material, pois possuem uma fase intermediária, entre o estado líquido e o estado sólido, conhecida como mesofase, a qual mistura fluidez com arranjos bem definidos. Devido às combinações de propriedades únicas que os cristais líquidos (CLs) podem apresentar, tornaram-se de interesse para aplicação tecnológica. Introduzir heterociclos aos CLs é uma ferramenta bastante útil para ajustar as propriedades pretendidas do material alvo. O benzotiazol é um heterociclo, luminescente, formado por um anel benzênico e um anel tiazol fusionados. Com a realização deste trabalho foi possível sintetizar e caracterizar, através de RMN – ^1H , uma série de intermediários chaves para a síntese de materiais com possíveis propriedades líquido cristalinas, luminescentes e fotoisomerizáveis. Os rendimentos obtidos, na maior parte das etapas sintéticas, foram satisfatórios, com exceção da etapa de ciclização, a qual necessita otimizações para tornar a rota sintética mais eficiente.

Palavras-chave: cristal líquido, heterociclo, benzotiazol, síntese, materiais.

1. Introdução

Substâncias com propriedades líquido cristalinas são capazes de combinar diferentes características em um único material. Isso as torna únicas e, portanto, de interesse para a ciência de base investigar os aspectos das moléculas que compõem essas substâncias e como moldá-las de acordo com os princípios básicos que as regem. Além disso, em função dessas características únicas e versáteis, torna-se possível a aplicação em diversos campos da ciência, desde áreas de química pura, mas, também, em áreas mais interdisciplinares, que envolvem física e engenharia de materiais, com o objetivo de aplicação mais tecnológica e pragmática.

Ao unir os derivados do heterociclo benzotiazol com o grupo azo, destaca-se a utilização em sensores, pois são capazes de complexar com elementos metálicos e grupos inorgânicos, dependendo da geometria assumida pelo composto. Essas moléculas também podem ser aplicadas na química supramolecular, para construção de dispositivos moleculares, graças a fotoisomerização reversível do grupo azo. Ainda existe a possibilidade de serem utilizadas na química inorgânica e na área de optoeletrônica orgânica, devido a luminescência.

Com essa versatilidade, e como a possibilidade de criar moléculas é limitada apenas pela criatividade, esse campo de investigação é bastante entusiasmante e expressivo para o cientista. Além de ser fértil para novas descobertas dos princípios fundamentais da natureza, com perspectivas de usos frutuosos para a sociedade.

2. Revisão da Literatura

2.1. Estados da matéria e cristais líquidos

A matéria bariônica apresenta 3 estados físicos clássicos: sólido, líquido e gasoso, essa pode alternar entre esses estados a depender das condições de pressão e temperatura que é submetida. No entanto, os cristais líquidos (CLs) são substâncias que possuem uma fase intermediária, entre o estado líquido e o estado sólido, conhecida como mesofase, a qual mistura fluidez com arranjos bem definidos. As moléculas que compõem esses materiais formadores de mesofase são conhecidas como mesógenos.¹

A mesofase é considerada por alguns como quarto estado da matéria.² Porém, outros estados da matéria intermediários aos clássicos e, também, estados físicos inteiramente novos foram descobertos nas últimas décadas, o que torna essa classificação de difícil aplicação. Entre esses novos estados da matéria encontra-se, por exemplo, o plasma, o condensado de Bose-Einstein e fluidos supercríticos.³

2.2. Aplicações gerais de cristais líquidos

Devido às inúmeras formas e combinações de propriedades únicas que os CLs podem apresentar, tornaram-se de interesse para aplicação tecnológica. Pois, ao funcionalizá-los de forma adequada, é possível aplicá-los na fabricação de painéis LCD (*Liquid Cristal Display*), OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), OSCs (*Organic Solar Cells*), em função da capacidade de mobilizar cargas elétricas e realizar processos de emissão luminosa. Além do mais, também podem atuar como suportes para catalisadores, em dispositivos supramoleculares, por exemplo, sensores químicos, transistores moleculares e, até mesmo, em áreas biomédicas, como sistema de entrega de drogas, peles e músculos artificiais.^{4,5}

2.3. História dos cristais líquidos

Os CLs foram descobertos por Friedrich Reinitzer, em 1888, um botânico que trabalhava com o benzoato de colesterila. Ele percebeu que esse composto possuía dois pontos de fusão, no primeiro havia a transição do sólido para um líquido turvo, a 145,5 °C, e, ao progredir o aumento da temperatura, ocorria a passagem para um líquido transparente, em 178,5 °C.⁶

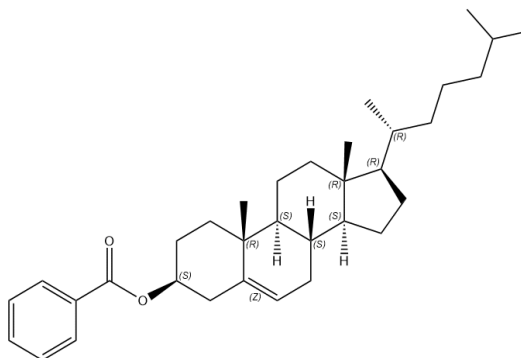


Figura 1 - Estrutura do benzoato de colesterila.

Reinitzer enviou as descobertas a Otto Lehmann, que analisou a amostra em um microscópio de luz polarizada e, com isso, percebeu a formação de estruturas semelhantes a cristais durante o resfriamento do líquido transparente para o líquido turvo e propriedades birrefringentes. A partir dessas análises e de outras, Lehmann originou o termo *flüssigkristalle* (“cristal líquido”, em alemão).⁷

2.4. Estado mesomórfico e líquido cristalino

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o estado mesomórfico é um estado intermediário entre o arranjo tridimensional exato, com ordem posicional e orientacional de longo alcance, encontrada em sólidos cristalinos e a ausência de ordem posicional e orientacional de longo alcance encontrada em líquidos isotrópicos, gases e sólidos amorfos. De forma mais exata, o estado líquido cristalino possui ordem orientacional de longo alcance, como os sólidos cristalinos, e ordem posicional parcial ou inexistente, como os líquidos isotrópicos. O termo “estado mesomórfico” é mais geral que o termo “estado líquido cristalino”, no entanto, é importante deixar claro que ambos são, frequentemente, utilizados como sinônimos.⁸

A direção de orientação média, de um conjunto de moléculas, pode ser definida por um vetor unitário, conhecido como vetor diretor (\mathbf{n}), onde, devido a simetria do meio, os sentidos \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes.^{1,9}

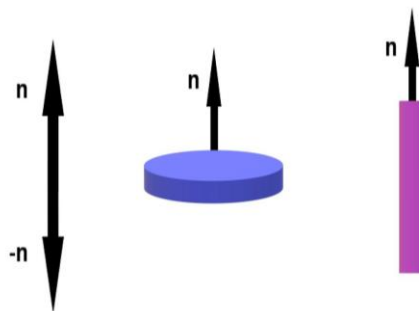


Figura 2- Esquema ilustrativo do vetor diretor (n).

Relacionar estrutura molecular e formação do estado líquido cristalino é um problema complexo, com inúmeras variáveis envolvidas, apenas a anisotropia não é o suficiente para explicar as inúmeras possibilidades de organização para esses sistemas. A forma molecular, a redução de simetria, microsegregação, nanosegregação, automontagem, auto-organização e interações intermoleculares, como as π - π *stacking*, dipolo induzido, dipolo permanente, ligações de hidrogênio, halogênio e calcogênio são fatores fundamentais para compreender as estruturas e propriedades desses materiais.

No geral, as moléculas mesogênicas podem ser consideradas anfifílicas, ou seja, formadas por, ao menos, dois segmentos diferentes, considerados incompatíveis, como um núcleo rígido central e as cadeias flexíveis periféricas, ou grupos polares e apolares, ou uma mistura desses. Pode-se assumir que a formação da mesofase envolve a segregação e, portanto, a compartimentalização dessas porções incompatíveis da molécula, com a formação de interfaces entre esses compartimentos. O que representa principalmente um efeito entrópico, pois as cadeias flexíveis deveriam se posicionar entre os segmentos rígidos (incompatibilidade rígido-flexível), o que leva a segregação forçada dessas porções e estabiliza a mesofase. Já a baixa simetria desfavorece entropicamente a cristalização, o que também estabiliza a mesofase. Para projetar um sistema com caráter líquido cristalino, deve-se arquitetar uma molécula que balanceie esses fatores.^{4,10,11,12}

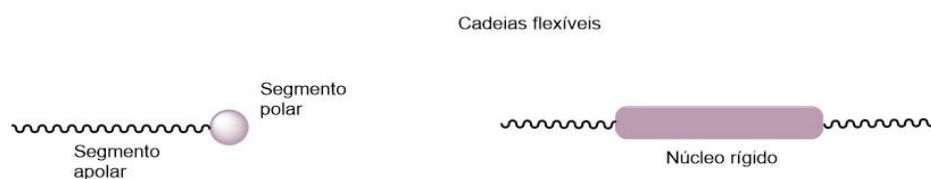


Figura 3 - Representação esquemática dos diferentes segmentos que podem compor um mesógeno.

2.5. Classificações dos cristais líquidos

Os CLs podem ser divididos em duas grandes classes: os liotrópicos (CLLs) e termotrópicos (CLTs), esses se distinguem pela maneira que a mesofase ocorre. Enquanto os CLTs dependem, basicamente, da temperatura (considerando pressão ambiente), os CLLs dependem de temperatura, pH, tipo de solvente, concentração, entre outros parâmetros do sistema.

Além disso, existe outra diferença fundamental entre essas duas classes, que é a unidade mesogênica. No caso dos termotrópicos, a unidade é a própria molécula, já nos liotrópicos a unidade é a micela. Destaca-se, também, as substâncias capazes de apresentar ambos os comportamentos mesomórficos (liotrópico e termotrópico) e, por isso, são consideradas anfitrópicas. Neste projeto, teve-se como foco os CLTs.^{1,10}

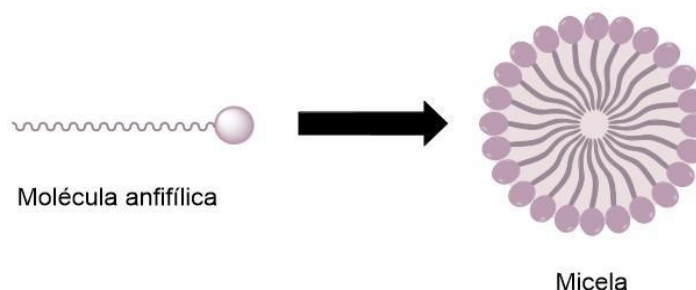


Figura 5 - Representação esquemática de uma molécula anfifílica (segmento polar e apolar) e da unidade mesogênica dos CLLs.

2.6. Cristais líquidos termotrópicos

As possibilidades para a geometria dos CLTs são diversas e essas diferenças arquitetônicas não são apenas um detalhe curioso, estão intimamente conectadas às formas de auto-organização, automontagem e, portanto, às estruturas apresentadas na mesofase e às propriedades do material. Dentre essas estão a birrefringência, condutividade elétrica, susceptibilidade diamagnética. E, como o estado líquido cristalino é anisotrópico, essas propriedades físicas variam de acordo com a direção em que são analisadas.⁹

2.6.1. Anisometrias, propriedades e mesofases

Dentro da classe dos CLTs existem diferentes anisometrias (anisotropia de forma ou geometria anisotrópica) que podem apresentar propriedades líquidos cristalinas, as mais comuns são as calamíticas e discóticas, mas também há as

polícatenares e curvadas. Além dessas, existem as anisotropias não convencionais, como borboleta, bastão de hóquei, anel e cone.

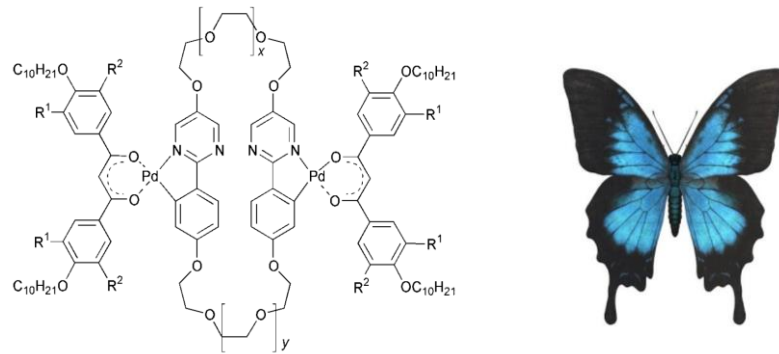


Figura 6 - Estrutura de um mesógeno com anisotropia de borboleta.¹³

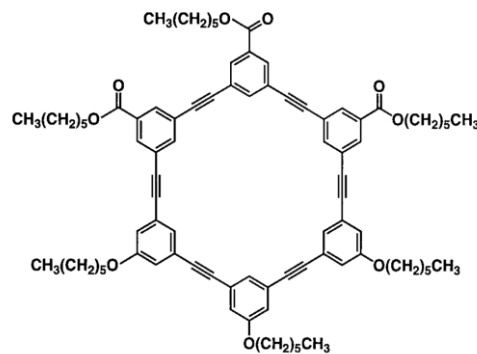


Figura 7 - Estrutura de um mesógeno com anisotropia de anel.¹⁴

2.6.2. Cristais líquidos calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos (CLCs) possuem um centro rígido alongado, possivelmente funcionalizado, e cadeias terminais flexíveis, o que proporciona uma anisotropia do tipo bastão (*rod-like*). Ao fixar o eixo Dz como referência, pode-se dizer que os calamíticos possuem o eixo molecular $D_x \gg D_y, D_z$.

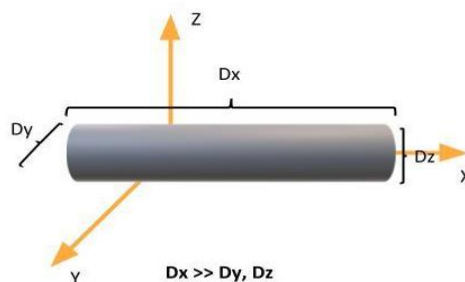


Figura 8 - Representação esquemática da anisotropia calamítica ($D_x \gg D_y, D_z$).

Os CLCs podem apresentar diversas mesofases, entre essas, as mais comuns e simples são a nemática (N) e a esmética (Sm). Uma molécula com propriedades líquido cristalina pode apresentar uma, ou mais, mesofases.

A mesofase N é caracterizada por apresentar ordem orientacional de longo alcance, com rotação livre ao redor do longo eixo molecular, e ausência de ordem posicional de longo alcance. Dessa forma, as moléculas se arranjam de forma paralela entre si, com os vetores diretores \mathbf{n} alinhados em uma direção preferencial. Já as mesofases Sm possuem algum nível de ordem posicional, além da ordem orientacional, o que, nesse caso, gera um arranjo em camadas, as quais têm capacidade de deslizarem entre si. Ao comparar essas duas mesofases, têm-se que a fase N é mais entrópica, fluida, menos viscosa e mais próxima do líquido isotrópico que a Sm.

Pode ocorrer polimorfismo na mesofase Sm, entre as diversas possibilidades, as mais conhecidas são a SmA e a SmC, que se diferenciam pela direção do vetor diretor \mathbf{n} em relação ao vetor normal ao plano da camada (\mathbf{K}).^{1,9,15,16,17}

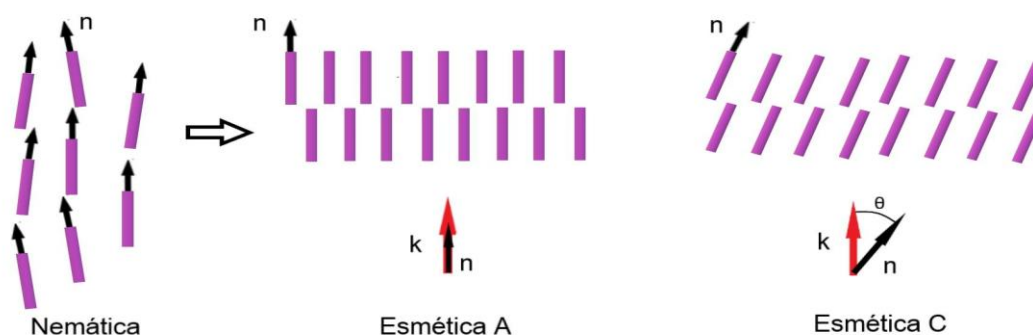


Figura 9 - Representação esquemática das mesofases mais comuns para os CLCs.

2.6.3. Cristais líquidos discóticos

Os cristais líquidos discóticos (CLDs) foram descobertos por Chandrasekhar, em 1977, ao trabalhar com ésteres de benzeno hexa substituídos.¹⁸ Em geral, um mesógeno do tipo discótico apresenta um núcleo rígido central, possivelmente funcionalizado, e cerca de três a nove cadeias flexíveis periféricas. Assemelham-se aos CLCs na ideia arquitetônica geral de um núcleo rígido e cadeias flexíveis, mas as proporções dos eixos moleculares são diferentes. No caso dos CLDs a anisometria é

do tipo $D_x, D_y \gg D_z$. Isso produz uma molécula achatada, com anisometria de um disco (*disk-like*).

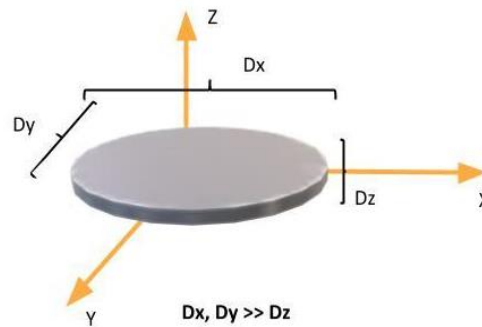


Figura 10 - Representação esquemática da anisometria discótica ($D_x, D_y \gg D_z$).

Os CLDs também possuem mesofase N, assim como os CLCs, mas nesse caso é conhecida como nemática discótica (N_D). Assim como na mesofase calamítica nemática, os vetores diretores \mathbf{n} das moléculas apontam para uma direção preferencial, mas, nesse caso, a rotação livre é em torno do eixo molecular curto (D_z) e os centros de massa, também, encontram-se isotropicamente distribuídos no espaço (liberdade translacional). Em suma, a mesofase N_D possui ordem orientacional de longo alcance e não possui ordem posicional de longo alcance.

No entanto, os CLDs podem apresentar outras mesofases, as mais comuns são as colunares (Col), com diferentes polimorfismos em função dos arranjos entre as colunas, por exemplo, as colunares hexagonais (Col_{hex}) e colunares retangulares (Col_r).¹⁷

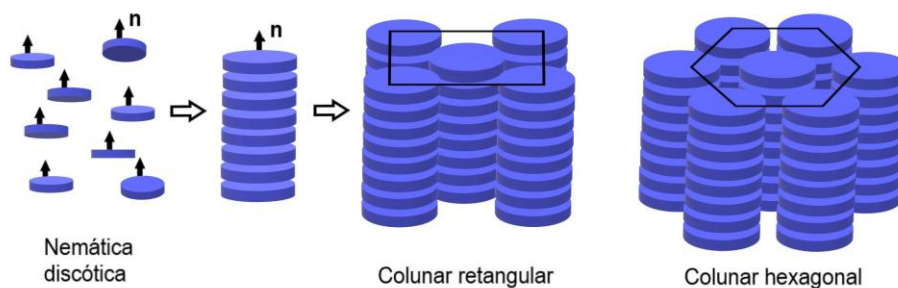


Figura 11 - Representação esquemática das mesofases mais comuns para os CLDs.

O empilhamento em colunas ocorre de forma eficiente, entre outros fatores, em função das interações do tipo π - π *stacking* do núcleo rígido, o que produz uma alta mobilidade de carga nessa porção da molécula. Além disso, as cadeias flexíveis isolam o núcleo das colunas vizinhas e, assim, possibilitam o transporte de carga de forma praticamente unidimensional. Isso torna esses materiais bastante interessantes para aplicações dispositivos optoeletrônicos orgânicos, como OLEDs e células solares orgânicas.^{9,19}

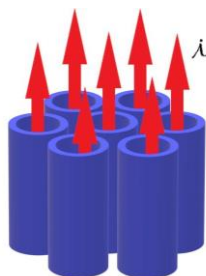


Figura 12 - Representação esquemática da condução unidimensional de corrente (i) em CLDs.

2.6.4. Cristais líquidos policatenaes

Os cristais líquidos policatenaes (CLPs), por definição da IUPAC, são moléculas compostas por um núcleo alongado central, do tipo calamítico, e múltiplas cadeias flexíveis anexadas às extremidades. Esses são uma variação dos CLCs e se distinguem, principalmente, pelo número de cadeias terminais. O número de cadeias flexíveis periféricas ligadas ao núcleo pode ser indicado através da nomenclatura *m,n-policatenar mesógeno*.⁸

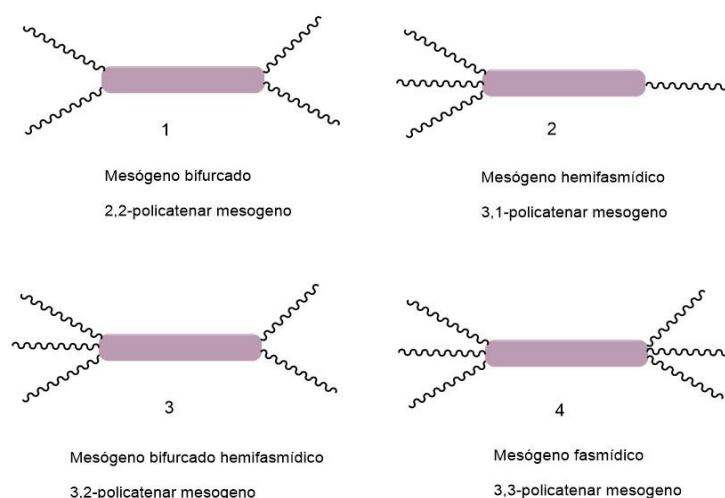


Figura 13 - Representação esquemática de algumas das possibilidades de cadeias laterais nos CLPs.

De acordo com as propriedades estruturais, os CLPs podem ser considerados híbridos de CLCs e CLDs, por isso, um único composto pode apresentar diversas mesofases como N, Sm, Col, ortorrômbica e cúbica.^{20,21,22}

2.7. Luminescência

Luminescência é a emissão de fótons ultravioleta, visível ou infravermelhos por espécies em um estado eletronicamente excitado. Entre as maneiras mais comuns de promover a excitação eletrônica está a absorção de luz (fotoluminescência), a aplicação de campo elétrico (eletroluminescência), reação química (quimioluminescência) e o fornecimento de energia térmica (termoluminescência).

A luminescência é dividida em fluorescência e fosforescência. Essas se diferenciam pelo mecanismo que ocorre o relaxamento do estado excitado para o estado fundamental, no qual, para grande maioria das moléculas orgânicas, a configuração eletrônica é antiparalela.

A fluorescência acontece quando uma molécula absorve um fóton e passa do estado fundamental (S_0) ao estado excitado ($S_1, S_2...S_n$), nessa transição, um elétron passa do HOMO para o LUMO, conserva a orientação de *spin* do estado fundamental e, após o relaxamento, há um processo de decaimento radiativo (emissão de um fóton). Assim, a multiplicidade de *spin* ($2S+1$) do estado fundamental, igual a 1, mantém-se no estado excitado, o que indica um estado singleto (S_1). Se, durante o processo de excitação eletrônica, através de um fóton, houver uma inversão da orientação de *spin*, o que resultaria em uma multiplicidade de *spin* igual a 3 (estado tripleto - T_1), e a desexcitação ocorresse de forma radiativa, o fenômeno seria fosforescência.

Devido a repulsão de Pauli, para o elétron retornar ao estado fundamental, após o relaxamento, há a necessidade de se emparelhar no orbital HOMO. Como na fluorescência o elétron conservou a orientação original, esse processo acontece mais rapidamente (10^{-9} s), já na fosforescência, tem-se um processo mais lento (10^{-3} s), pois o elétron precisa reverter a orientação de *spin*, adquirida no estado tripleto, antes de retornar ao estado fundamental.^{17,23}

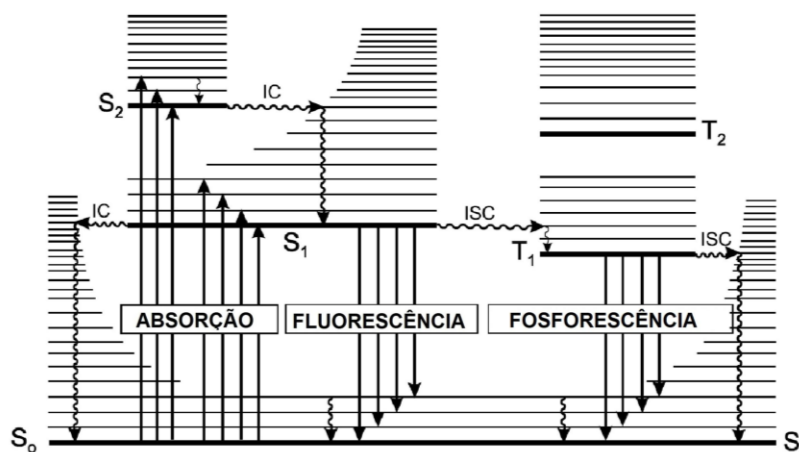


Figura 17 - Diagrama de Jablonski. S_0 - estado fundamental singleto, S_1 - primeiro estado excitado singleto, S_2 - segundo estado excitado singleto, T_1 - primeiro estado excitado tripleto.²⁸

2.8. Benzotiazol

Introduzir heterociclos a CLs é uma ferramenta bastante útil para ajustar as propriedades pretendidas de um material alvo, por isso, sintetiza-se um grande número de mesógenos que contém heterociclos. De maneira geral, a unidade heterocíclica envolve anéis de cinco ou seis membros, possivelmente fusionados, e contém heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio. A inserção de heteroátomos pode alterar de maneira considerável a polaridade, polarizabilidade e, algumas vezes, a geometria molecular. Assim, há mudanças no tipo de mesofase, nas temperaturas de transição e em outras propriedades do composto.

O benzotiazol é um sistema bicíclico, luminescente, composto por um anel benzênico e um anel tiazol fusionados. É encontrado naturalmente tanto em ambientes terrestres e marinhos, por exemplo, a D-luciferina um pigmento natural e luminescente. Diversos derivados do benzotiazol são biologicamente ativos, por isso, podem ser utilizados como medicamentos, como o Riluzol, que é utilizado para tratar esclerose lateral amiotrófica. Mas também há relatos na literatura de derivados com propriedades antimicrobianas, anti-helmínticas, anticonvulsivantes, etc.²⁴

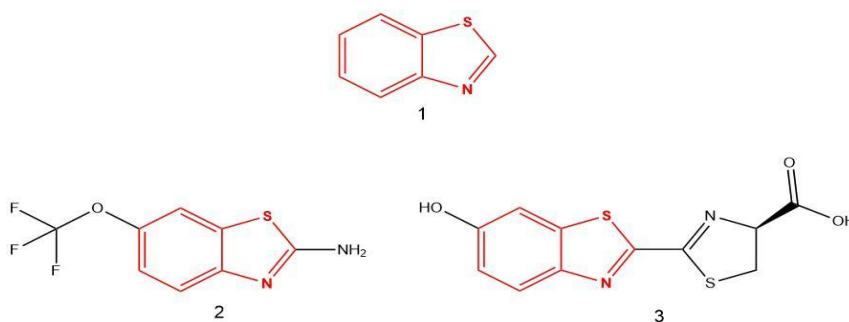


Figura 18 - Estrutura do benzotiazol (1), estrutura do Riluzol (2), estrutura da D-luciferina (3).

Visto que o benzotiazol contém um átomo de enxofre, rico em elétrons e mais polarizável que o carbono, pode contribuir para um baixo potencial de ionização, apresentar propriedades fotofísicas interessantes e induzir a formação de mesofase do tipo Sm. Essas mesofases apresentam interações intermoleculares mais fortes do que a fase N e, como resultado disso, tem um arranjo mais ordenado, com formação de estruturas em camadas, induzidas por interações de empilhamento, por exemplo as π - π *stacking*, que facilitam a mobilidade de carga elétrica. Um mecanismo de transporte de carga eficiente, também, pode ser facilitado pela planicidade de sistemas heterocíclicos fundidos, por causa do alto grau de sobreposição das funções de onda moleculares. Em razão dessas propriedades, ultimamente, os derivados do benzotiazol são investigados para aplicação, por exemplo, em OTFTs (*Organic thin film field-effect transistors*).^{24,25,26,27,28,29,30}

2.9. Azo compostos

Os azo compostos, por exemplo os azobenzenos, são amplamente usados como corantes, mas também podem ser utilizados em nanodispositivos e dispositivos supramoleculares, como interruptores moleculares fotoinduzidos, devido a capacidade de mudar a geometria quando estimulados com comprimentos de onda específicos, fenômeno conhecido como fotoisomerização. No entanto, é importante destacar que a isomerização E-Z também pode ocorrer termicamente.³¹

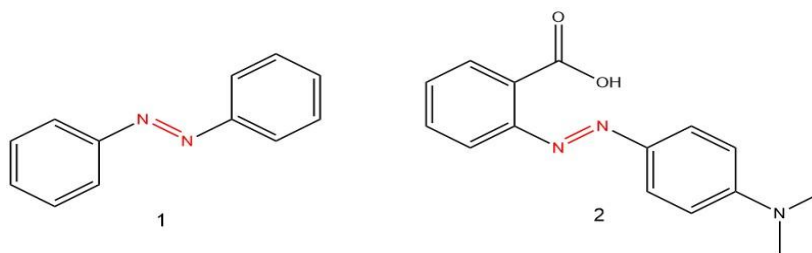


Figura 19 - Estrutura do azobenzeno (difenildiazeno) (1), estrutura do corante vermelho de metila (2).

Os azobenzenos apresentam, basicamente, três bandas no espectro UV-Vis, uma delas em 230 nm, referente à transição eletrônica $\pi - \pi^*$ do anel benzênico. Além dessa, apresenta uma banda correspondente a transição, permitida por simetria, entre os orbitais azo $\pi - \pi^*$, em 314 nm, para o trans-azobenzeno e, em 280 nm, para o cis-azobenzeno, com a maior intensidade das três. A última banda, em torno de 440 nm, com a menor intensidade, está relacionada a transição, proibida por simetria, entre os orbitais do grupo azo $n - \pi^*$.^{16,27,28,29}

O mecanismo de isomerização (*E-Z*) ainda não é bem elucidado, mas duas propostas são as mais aceitas: inversão e torção; provavelmente, ambos acontecem, são competitivos e influenciados por fatores externos como solvente e temperatura. Na inversão, o mecanismo é baseado na mudança de hibridização de um dos nitrogênios de sp^2 para sp , com um intermediário praticamente linear. No segundo caso (torção), há uma clivagem da ligação π e, simultaneamente, uma rotação da ligação N-N, com o fim da rotação, a ligação π é restaurada.³¹

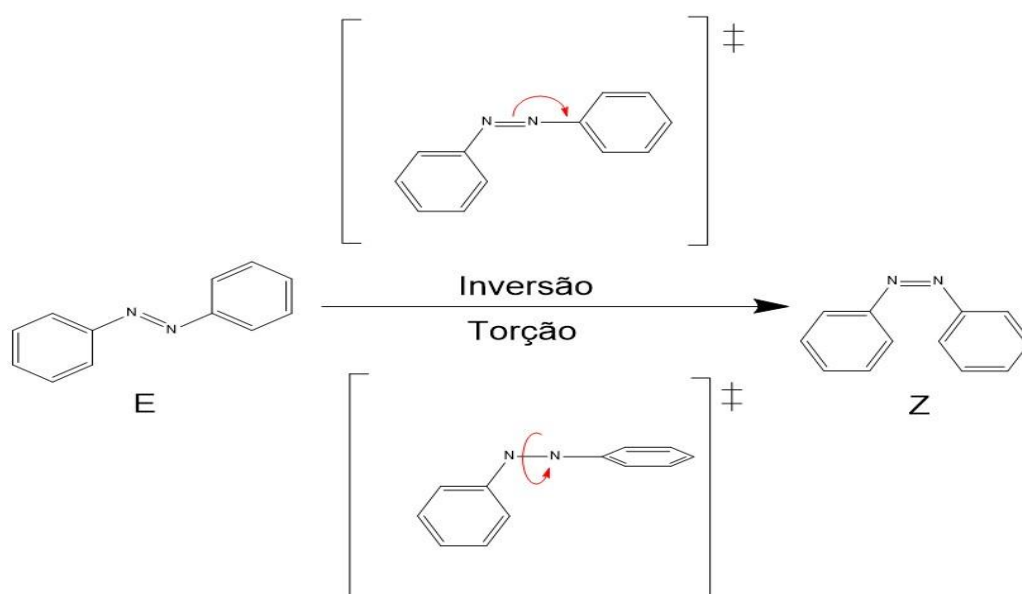


Figura 20 - Representação simplificada dos possíveis mecanismos de isomerização para os azo compostos.

A aplicação de grupos azo a CLs é difundida devido, principalmente, a possibilidade de apresentar transições de fase de forma fotoinduzida. Pelzl *et al.*³² reportou transições de fases fotoquímicas em derivados de azo/azóxi-compostos, derivados de estilbenos e derivados do ácido cinâmico. Os resultados experimentais

demonstraram transições de fase reversíveis entre diferentes tipos de mesofases e entre o estado líquido cristalino e o estado isotrópico. A explicação sugerida pelos autores sugere que as transições de fase ocorrem em consequência da fotoisomerização E-Z dos mesógenos, pois há a transformação de uma molécula calamítica em uma molécula curvada durante a fotoestimulação.^{16,32,33}

2.10. Análises térmicas e mesomórficas

2.10.1. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é uma técnica imprescindível para a caracterização de materiais com propriedades mesogênicas. Pois através das imagens obtidas é possível reconhecer o tipo de textura formada, ao comparar com a literatura. Como fundamento desta técnica está o fato de que substâncias anisotrópicas possuem uma propriedade física conhecida como birrefringência, ou anisotropia óptica, que é, de forma simples, a presença de mais de um índice de refração no mesmo material.

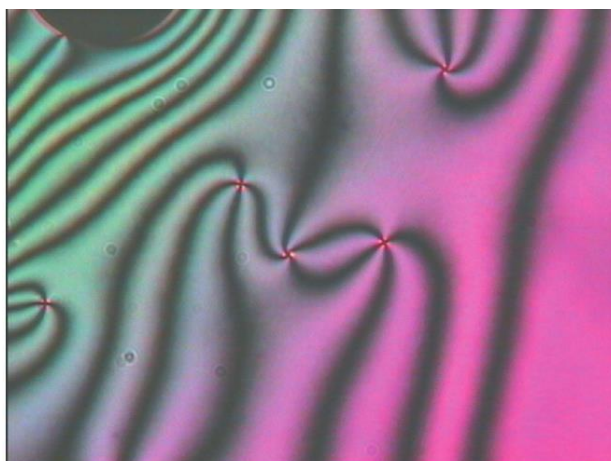


Figura 21 - Exemplo de uma textura, em uma mesofase nemática.³⁴

Em consequência disso, há uma alteração no plano de polarização da luz. Assim, mesmo com polarizadores cruzados, é possível que algum componente da luz transpasse o material e forme uma imagem denominada textura, composta por regiões claras e escuras. Isso ocorre pois, no estado líquido-cristalino, as moléculas apresentam ordem orientacional e, possivelmente, ordem posicional parcial, dessa forma, podem introduzir uma defasagem nas componentes do campo elétrico da luz que percorre esse meio.^{35,36}

2.10.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Os materiais líquidos cristalinos possuem uma ampla variedade de transições de fase, por isso, a calorimetria diferencial exploratória (DSC) é comumente utilizada para investigar as propriedades térmicas desses compostos. Pois a DSC é uma técnica experimental que mede a diferença de energia absorvida, ou liberada, por uma amostra durante uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições.

O equipamento utilizado possui um forno, onde a temperatura é variada e controlada por meio de resistências elétricas, a uma taxa de aquecimento, ou resfriamento, pré-programada. Nesse forno, massas iguais da amostra e da referência são inseridas em cadinhos e os valores de temperatura da amostra, bem como da referência, são detectados por meio de sensores localizados abaixo dos cadinhos.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece, basicamente, constante durante o processo e varia apenas durante uma transição de fase. Por exemplo, energia é fornecida para o sistema e a amostra funde do estado sólido cristalino para a mesofase SmA, a temperatura da amostra permanece constante, enquanto a temperatura da referência aumenta. Como consequência, a diferença de temperatura entre ambas aumenta, essa variação é medida e gravada pelo calorímetro em um pico sobre uma linha de base.

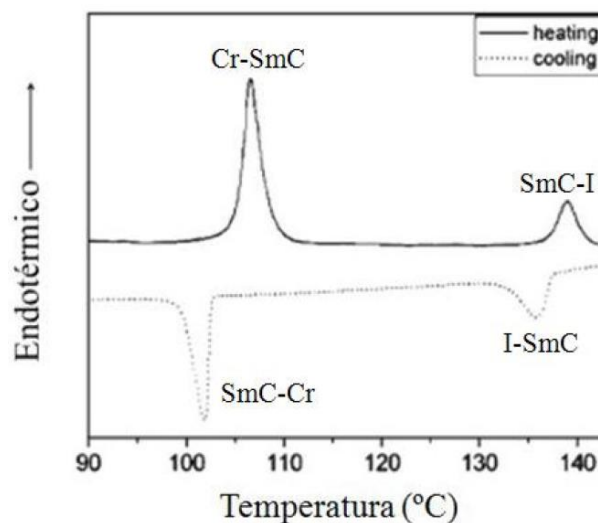


Figura 22 - Exemplo de uma análise de DSC.³⁵

O resultado disso é uma curva de DSC, onde o eixo x é referente à temperatura e o eixo y ao fluxo de calor no sistema, com sinais que podem ser referentes a transições endotérmicas ou exotérmicas. Além disso, quanto maior for o módulo do valor da energia necessária para realizar a transição de fase, maior é a mudança no arranjo molecular da substância em análise. Entretanto, o DSC não permite identificar os diferentes tipos de mesofase, apesar das entalpias relacionadas às transições de fase fornecerem informações sobre as mesofases envolvidas. Para a identificação completa das mesofases é preciso efetuar análises complementares, como o MOLP e DRX.^{35,36}

2.10.3. Difratomia de raios X (DRX)

A difratometria de raios x (DRX) é uma técnica central para caracterização da estrutura e composição de diversos materiais e, principalmente, de sólidos cristalinos. Essa técnica é fundamentada em um fenômeno físico que ocorre devido a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria com arranjos específicos.

A difração de Bragg é a base teórica utilizada para transformar os dados obtidos no espectrômetro em informações sobre a estrutura da matéria. Ao considerar que o espalhamento de raios x é elástico, Bragg pôde inferir que as ondas incidentes são refletidas specularmente por planos paralelos, de átomos, com cada plano refletindo apenas uma pequena parte da radiação, assim como um espelho, parcialmente, transparente. No caso da reflexão especular, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência e os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente.

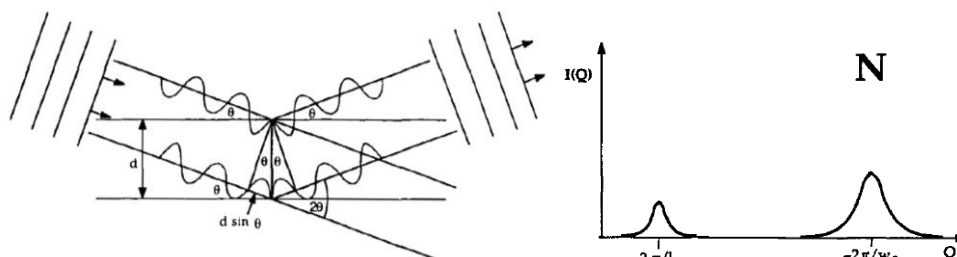


Figura 23 - A esquerda, representação da difração de Bragg. E, a direita, exemplo de espectro de raios X, para uma mesofase nemática.³⁶

Em relação aos CLs, a DRX também é uma técnica bastante utilizada, pois ajuda a elucidar os tipos de mesofase, devido às informações fornecidas sobre a distribuição molecular no objeto de estudo. A mesma lei de Bragg usada para sólidos cristalinos pode ser aplicada aos CLs, devido à ordem orientacional e possível ordem posicional parcial que as moléculas dessas substâncias apresentam nas respectivas mesofases.^{35,36}

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades líquido cristalinas e fotofísicas de novas moléculas derivadas do heterociclo benzotiazol funcionalizadas com o grupo azo. Em busca de novos materiais luminescentes e fotoisomerizáveis, com possíveis aplicações em sistemas funcionais, como sensores químicos e interruptores fotoquímicos.

3.2. Objetivos específicos

- Planejamento e síntese de intermediários para o desenvolvimento de cristais líquidos, derivados do heterociclo benzotiazol e funcionalizados com o grupo azo;
- caracterização das moléculas através de espectroscopia por ressonância magnética de hidrogênio RMN - ^1H

4. Metodologia

4.1. Materiais

Obteve-se os reagentes de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Synth, Vetec e Acros) e se utilizou sem purificação prévia. Também se obteve os solventes orgânicos comercialmente, no entanto, aqueles adquiridos em grande escala (hexano, diclorometano, clorofórmio e acetato de etila) foram destilados antes do uso. As moléculas foram purificadas em solventes comerciais de grau P.A. através de recristalização.

4.2. Técnicas espectrométricas

4.2.1. Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN - ^1H das moléculas intermediárias foram obtidos através de um espectrofotômetro Bruker AC 200, com frequência de 200 MHz. Os deslocamentos químicos foram apresentados em parte por milhão (ppm), em relação ao padrão interno, o tetrametilsilano (TMS). O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3).

4.3. Metodologia sintética

4.3.1. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2) - Eterificação de Williamson

Em um balão de 500 mL, com três bocas, adicionou-se K_2CO_3 (79,50 g, 0,576 mol), seguido de 250 mL de butanona, após isso, purgou-se a mistura com argônio por meia hora. Em seguir, acrescentou-se 8,0 g 1,2-dihidroxibenzeno (**1**) (72 mmol) e TBAB (2,3 g, 72 mmol), nessa ordem. Por último e sob forte agitação, juntou-se 50,23 g 1-bromododecano (0,20 mol) ao balão. Elevou-se a temperatura até atingir o refluxo, cerca de 80° a 90° C, e deixou-se durante 24h.

Com o término da reação, filtrou-se a mistura reacional. Obteve-se uma fase sólida, composta de K_2CO_3 , e se realizou a lavagem dessa fase com 150mL de butanona quente, adicionadas em três frações (50ml). Logo após, evaporou-se a butanona da fração líquida, no rota-evaporador. Recristalizou-se o material em 400 mL de etanol, lavou-se com 100mL de etanol gelado e se secou o sólido no dessecador.

Rendimento: 89 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0,88 (s, 6H), 1,27-1,81 (m, 36H), 1,81 (m, 4H), 3,99 (t, 4H) e 6,88 (s, 4H).

4.3.2. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3) - Nitração

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 20 mL diclorometano, 0,078g nitrito de sódio (1,1 mmol) e 4g de 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (**2**) (8,13 mmol), em seguida, colocou-se a mistura em banho de gelo. Quando a temperatura interna atingiu entre 0° e 5° graus, acrescentou-se 1,1 mL de ácido nítrico 65 % (24,39 mmol), lentamente, com a ajuda de um funil de adição. Cinco minutos depois de terminar a adição do ácido, retirou-se o banho de gelo e se deixou a mistura reacional reagir por uma hora em temperatura ambiente.

Em um béquer de 250mL, verteu-se a mistura em 100 mL de água com gelo. Após isso, em um funil de separação, realizaram-se extrações com diclorometano (3 x 100 mL). Dividiu-se a fase orgânica em 3 partes e se lavou cada parte com 100mL de solução de NaOH 10% (m/v).

Uniu-se as fases orgânicas, secou-se com Na_2SO_4 e filtrou-se sob gravidade diretamente para um balão de 500mL. Recristalizou-se o material restante da evaporação em 300 mL de etanol, filtrou-se à vácuo o precipitado, lavou-se com 50mL de etanol gelado e se secou o sólido no dessecador.

Rendimento: 69 %.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0,88 (s, 6H), 1,26 (m, 36H), 1,81 (m, 4H), 4,02 (t, 4H), 6,87 ppm (d, J = 8,92 Hz, H), 7,72 (d, J = 2,58 Hz, H) e 7,87 ppm (dd, J = 8,92 e 2,58 Hz, H).

4.3.3. Síntese do 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4) - Redução

Em um tubo adequado para o hidrogenador, adicionou-se 3g de 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (**4**) (6,1 mmol), 150mL de THF e 5% (m/m) de Pd/C 10% (0,15 g). Deixou-se a mistura por 12h horas sob agitação mecânica, filtrou-se à vácuo sobre celite, depois se evaporou o solvente no rota-evaporador. O produto foi utilizado sem purificação.

Rendimento: 90%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0,88 (s, 6H), 1,26 (m, 36H), 1,79 (m, 4H), 3,96 (t, 4H), 6,20 ppm (dd, $J = 8,34$ e $2,49$ Hz, 1H), 6,30 (d, $J = 2,49$ Hz, 1H) e 6,73 ppm (d, $J = 8,34$ Hz, 1H).

4.3.4. Síntese da 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (5)

Em um balão de 250 mL, adicionou-se 2g de 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (**5**) (4,3 mmol), seguidos de 100mL de ácido acético. Após isso, acrescentou-se lentamente 1,68g de tiocianato de potássio (17 mmol), dissolvido em 25mL ácido acético, com a ajuda de um funil de adição. Após a completa adição, elevou-se a temperatura da mistura até atingir o refluxo, cerca de 110°C , durante a noite.

Desligou-se o aquecimento e se aguardou a mistura atingir a temperatura ambiente. Em um béquer de 500 mL, verteu-se a mistura em 125 mL de água com gelo e se filtrou a vácuo o precipitado. Recristalizou-se o material obtido em uma solução etanol/água (4:1, 120 mL), filtrou-se à vácuo o sólido, lavou-se com a solução etanol/água (4:1, 30mL) gelada e se secou o sólido no dessecador.

Rendimento: 84%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0,87 (s, 6H), 1,26 (m, 36H), 1,77 (m, 4H), 2,61 (s, 1H), 3,92 (t, 4H), 6,81 ppm (d, $J = 8,34$ e $2,49$ Hz, 1H), 7,00 (d, 1H) e 7,03 ppm (dd, 1H) e 10,12 (s, 1H)

4.3.5. Síntese da 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (6) - Ciclização

Em um balão de 250mL, adicionou-se 1,5 g de 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (**5**) (2,87 mmol) e 100 mL de ácido acético. Após isso, sob banho de gelo, acrescentou-se lentamente 0,16 mL de Br_2 (3,16 mmol) solubilizado em 25mL de ácido acético, com a ajuda de um funil de adição. Após a completa adição do Br_2 , deixou-se a reação durante a noite, à temperatura ambiente.

Em um béquer de 500 mL, verteu-se a mistura reacional em 125mL de solução de água, gelo e solução saturada de NaHSO_3 . Logo após o gelo derreter, filtrou-se à vácuo o precipitado. Recristalizou-se o material obtido em uma solução etanol/água (4:1, 50 mL), lavou-se com a solução de etanol/água (4:1, 20mL) gelada e se secou o sólido no dessecador.^{24,37,38,39,40,41}

Rendimento: 34%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0,88 (s, 6H), 1,26 (m, 36H), 1,60 (m, 4H), 3,61 (t, 4H), 6,37 ppm (s, 1H), 6,94 (s, 1H).

4.4. Segurança no laboratório e tratamento de resíduos

Utilizou-se diversos reagentes com potenciais tóxicos para saúde e o meio ambiente durante a rota sintética apresentada, com isso, foi importante a correta manipulação durante a execução do procedimento experimental. Por exemplo, ao manipular ácido nítrico e ácido clorídrico, fez-se necessário uma ventilação adequada, capaz de evitar intoxicações por vapores tóxicos, e no momento do descarte se realizou a neutralização, com uma base, como NaOH ou NaHCO_3 , para evitar impactos ambientais.

Mas de todos os reagentes que se empregou na síntese das moléculas alvo deste projeto, o bromo molecular (Br_2) foi o que envolveu mais riscos, devido à alta reatividade e volatilidade. Para evitar complicações durante o manuseio do Br_2 , empregou-se uma solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) para rinçar todas as vidrarias e reduzir a brometo todo bromo restante da mistura reacional.

Além disso, a utilização de EPIs adequados para cada procedimento é de extrema importância, como a utilização de luvas de material compatível com os reagentes e solventes utilizados em cada etapa da rota sintética, bem como máscara ao trabalhar com sílica, com o objetivo de reduzir os riscos de desenvolver silicose. Óculos de proteção também são necessários para evitar que respingos de soluções, ou grãos de sílica suspensos no ar, alcancem os olhos.

Outros cuidados são essenciais, como o descarte correto das soluções de acordo com as propriedades (orgânicos não clorados, orgânicos clorados ou aquosa), para possibilitar o tratamento dos resíduos após serem coletados do laboratório pela empresa que presta serviços a UFSC.

5. Resultados e discussão

5.1 Síntese

A síntese das moléculas alvo deste projeto pode ser dividida em três partes. A primeira parte consiste na preparação dos derivados da anilina com cadeias alcóxi nas posições 3 e 4 do anel aromático. Iniciou-se a síntese a partir do reagente

comercial 1,2-dihidroxibenzeno **(1)** (Sigma-Aldrich), no qual as cadeias alcóxi foram introduzidas a partir da reação de eterificação de Williamson com 1-bromododecano (Sigma-Aldrich) e brometo de tetrabutilamônio (TBAB) (Sigma-Aldrich), como um agente de transferência de fase **(2)**. Já o grupo amina foi obtido em duas etapas: uma reação de nitração **(3)** com ácido nítrico (Synth), seguido da redução do grupo nitro a grupo amina **(4)** através da reação de hidrogenação catalítica com Pd/C.

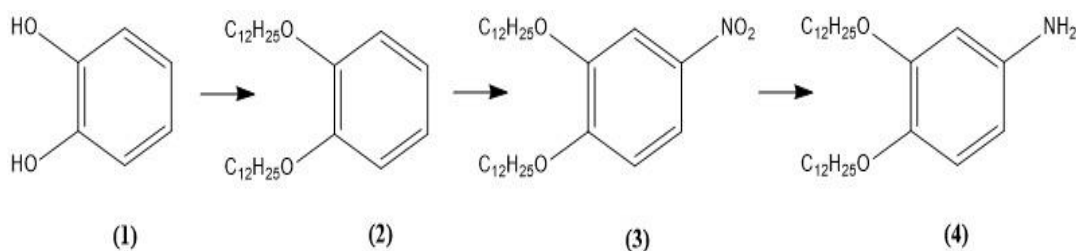


Figura 24 - Esquema simplificado da primeira parte (3 etapas) da rota sintética, para obtenção dos derivados de anilina. Na sequência os compostos 1,2-dihidroxibenzeno **(1)**, 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno **(2)**, 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno **(3)** e 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno **(4)**.

A segunda parte da síntese envolve a obtenção do intermediário derivado do benzotiazol. Essa etapa começa com a reação do derivado de anilina **(4)**, sintetizado anteriormente, com tiocianato de potássio (Sigma-Aldrich) para formar o derivado de feniltioureia **(5)**.

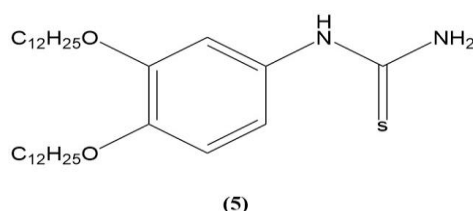


Figura 25 - Estrutura do derivado de feniltioureia: 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tioureia **(5)**.

Depois disso, há uma reação de ciclização intramolecular, através de bromação à baixas temperaturas (0° a $5^\circ C$), com ácido acético como solvente, para que o derivado de benzotiazol **(6)** seja obtido.

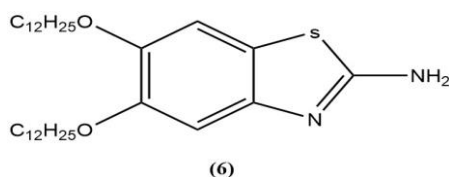


Figura 26 - Estrutura do derivado do benzotiazol: 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (**6**).

Por fim, a terceira parte da síntese, a qual não foi realizada devido a pandemia, envolve o acoplamento oxidativo das moléculas intermediárias 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina, com objetivo de formar o grupo azo (**7**), para isso, utiliza-se hipoclorito de sódio a baixas temperaturas.

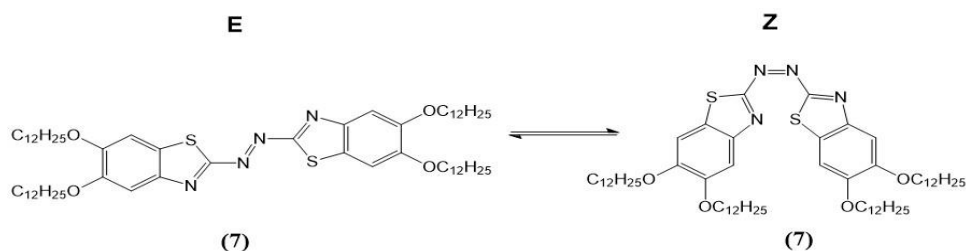


Figura 27 - Estrutura dos isômeros (E-Z) das moléculas finais (**7**).

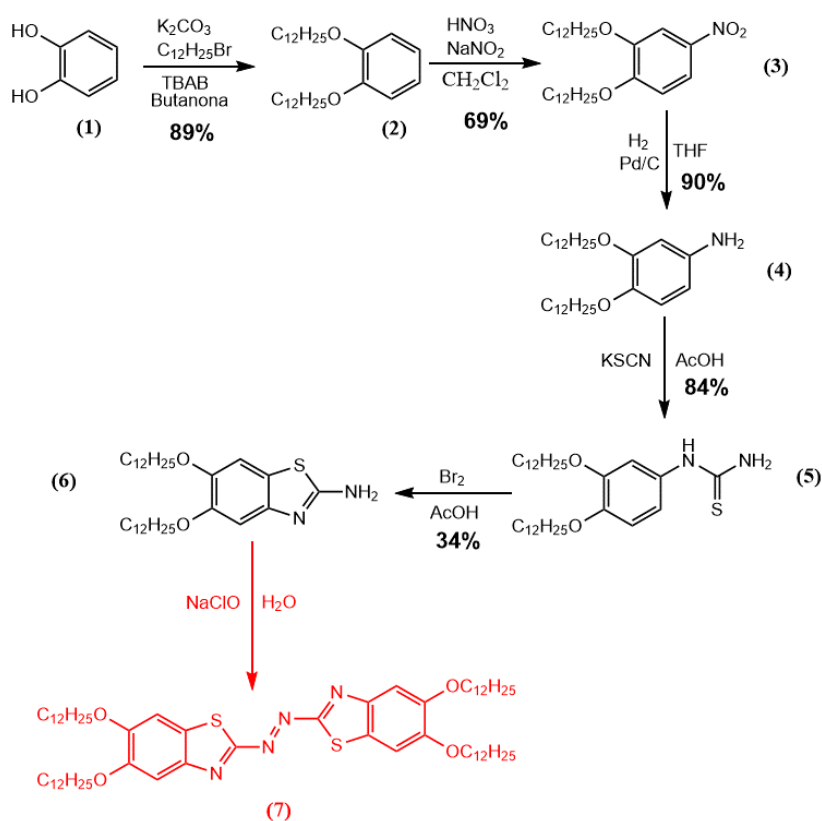


Figura 28 - Esquema completo de síntese.

5.2 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

5.2.1. Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2)

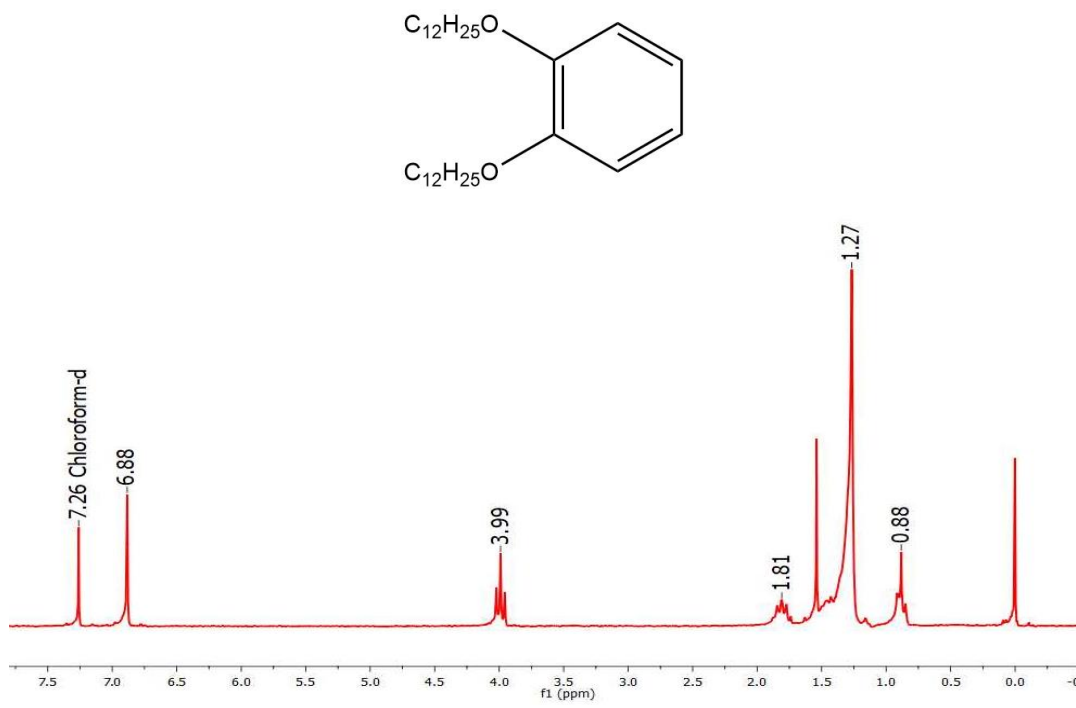


Figura 29 - Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2).

No campo alto do espectro de RMN - ^1H do intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2) há dois sinais que revelam o sucesso da reação, tripleto em 0,88 ppm ($-\text{CH}_3$, t, 6H) característico dos hidrogênios da extremidade terminal da cadeia carbônica. Já o segundo pico é um tripleto em 3,99 ppm ($-\text{OCH}_2$, t, 4H) referente aos hidrogênios dos grupos CH_2 , da cadeia, ligados aos oxigênios. Ambos os sinais indicam que a eterificação de Williamson foi eficiente e produziu o produto desejado. Os outros sinais da cadeia alcóxi aparecem na forma de um multiplete, de 1,27-1,81 ppm ($-\text{CH}_2-$, m, 36H) e um multiplete em 1,81 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, m, 4H).

Além disso, os sinais em campo baixo há um singlete em 6,88 ppm ($\text{Ar}-\text{H}$, s, 4H), que é coerente com o deslocamento químico de hidrogênios aromáticos e, por isso, indica a presença desse tipo de hidrogênio na molécula.

5.2.2. Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3)

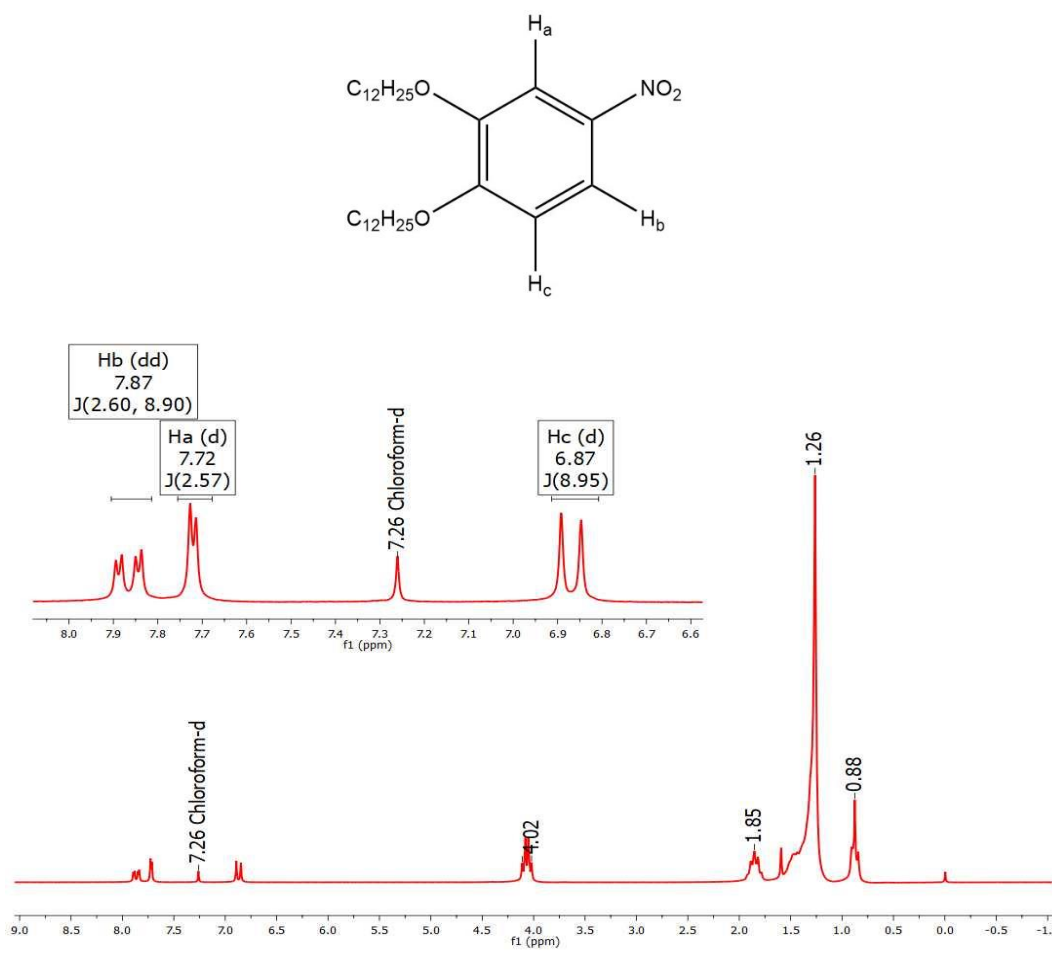


Figura 30 - Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3).

Os sinais em campo alto do espectro de RMN - ¹H do intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3) são bastante similares ao intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2), com ligeiras diferenças nos valores de deslocamento químico.

Isto posto, é necessário analisar os sinais em campo baixo para confirmar que o produto é o 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3). Devido à quebra de simetria, em relação ao 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2), que ocorre na molécula, é possível identificar três sinais referentes aos diferentes hidrogênios aromáticos. O primeiro desses sinais é um dubleto, em 6,87 ppm (Ar-H_c, d, J = 8,92 Hz), já o segundo sinal

é um duplo em 7,72 ppm (Ar-H_a, d, J = 2,58 Hz). Por fim, o terceiro sinal é um duplo duplo, em 7,87 ppm (Ar-H_b, dd, J = 8,92 e 2,58 Hz).

5.2.3. Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4)

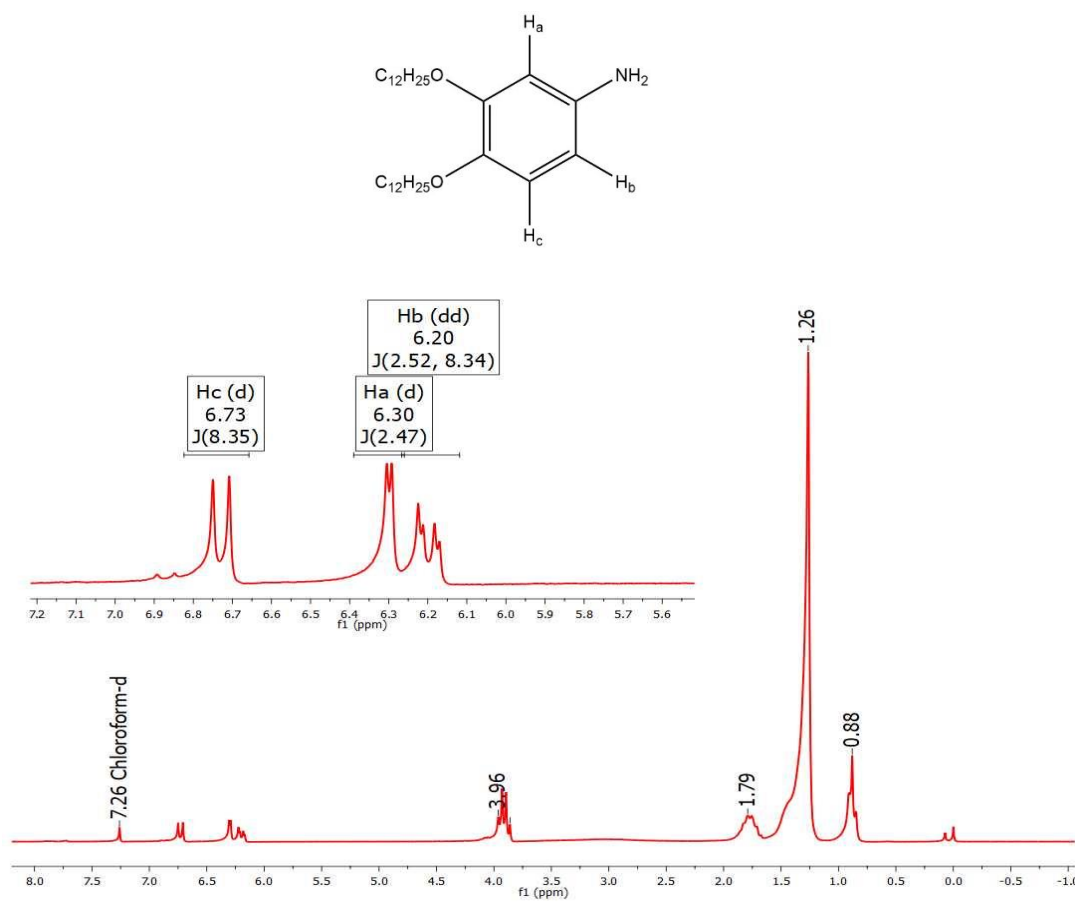


Figura 31 - Espectro de RMN do composto 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4).

Os sinais em campo alto do espectro de RMN - ¹H do intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4) são bastante similares aos intermediários 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3) e 1,2-bis(dodecilóxi)benzeno (2), com pequenas diferenças nos valores de deslocamentos químicos.

Além disso, os sinais em campo baixo são semelhantes ao intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (3). Por isso, é necessário analisar os valores de deslocamento químico, em campo baixo, para determinar que produto é o 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (4). O primeiro dos sinais é um duplo duplo, em 6,20 ppm (Ar-H_b, dd, J = 8,34 e 2,49 Hz), já o segundo sinal é um duplo, em 6,30

ppm (Ar-**H_a**, d, 2,49 Hz). Por fim, o terceiro sinal é um duplete, em 6,73 ppm (Ar-**H_c**, d, J = 8,34 Hz. Esse efeito no deslocamento químico, em relação ao intermediário 1,2-bis(dodecilóxi)-4-nitrobenzeno (**3**), é devido ao nitro ser um grupo retirador (efeito desblindagem), enquanto a amina é um grupo doador (efeito blindagem).

5.2.4. Espectro de RMN do composto 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (**5**)

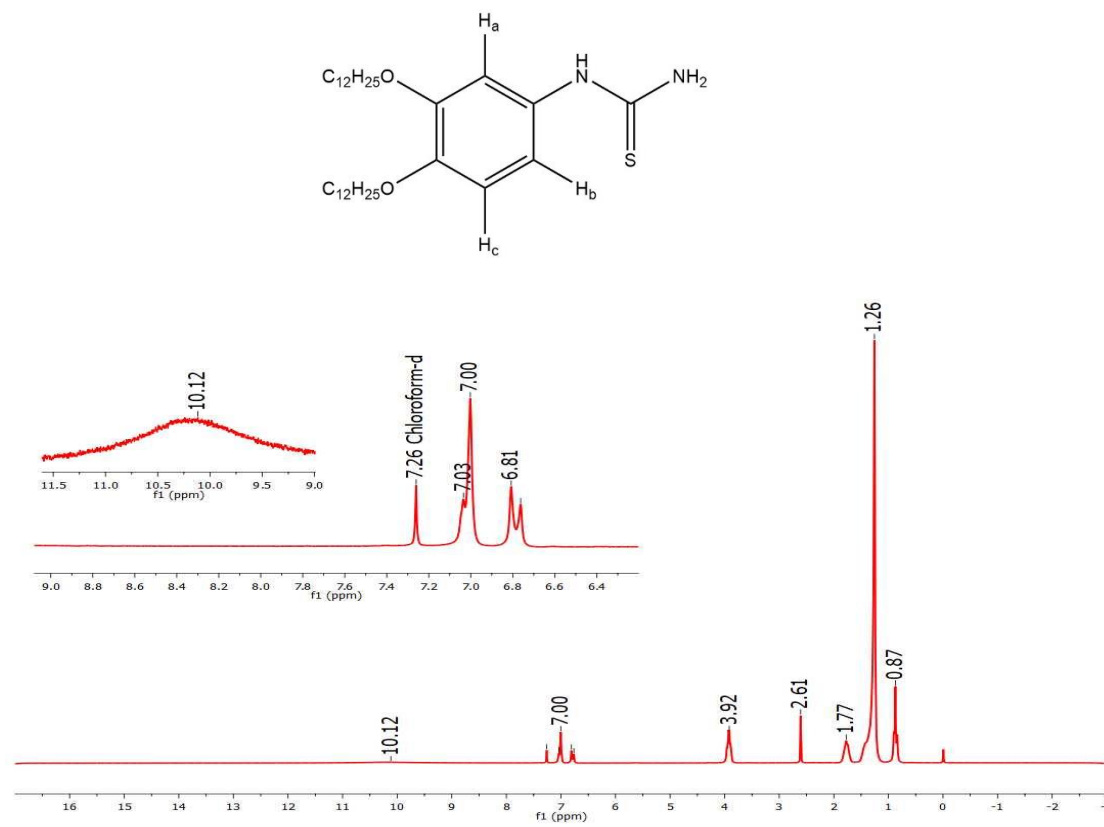


Figura 32 - Espectro de RMN do composto 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (**5**).

A maioria dos sinais em campo alto do espectro de RMN - ¹H, relativos aos hidrogênios das cadeias alcóxi do intermediário 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) tiourea (**5**), são bastante similares aos intermediários anteriores, com pequenas mudanças nos valores de deslocamentos químicos. No entanto, há a presença de um sinal que difere dos espectros apresentados anteriormente, um singlete, em 2,61 ppm, relativo ao hidrogênio do grupo NH.

Já no campo baixo do espectro, o primeiro dos sinais é um duplete em 6,81 ppm, relativo ao hidrogênio **H_c**, do anal aromático. Além disso, há em 7,00-7,03 ppm a sobreposição de dois sinais, um duplete e um duplo duplete, referentes aos hidrogênios **H_a** e **H_b** do anel aromático, respectivamente.

O efeito no deslocamento químico, em relação ao intermediário anterior 1,2-bis(dodecilóxi)-4-aminobenzeno (**4**), indica que o grupo adicionado possui um caráter doador de elétrons mais fraco que o grupo amino. Por fim, há um sinal largo, em 10,12 ppm (2H), atribuído aos hidrogênios do grupo NH₂.

5.2.5. Espectro de RMN do composto 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (**6**)

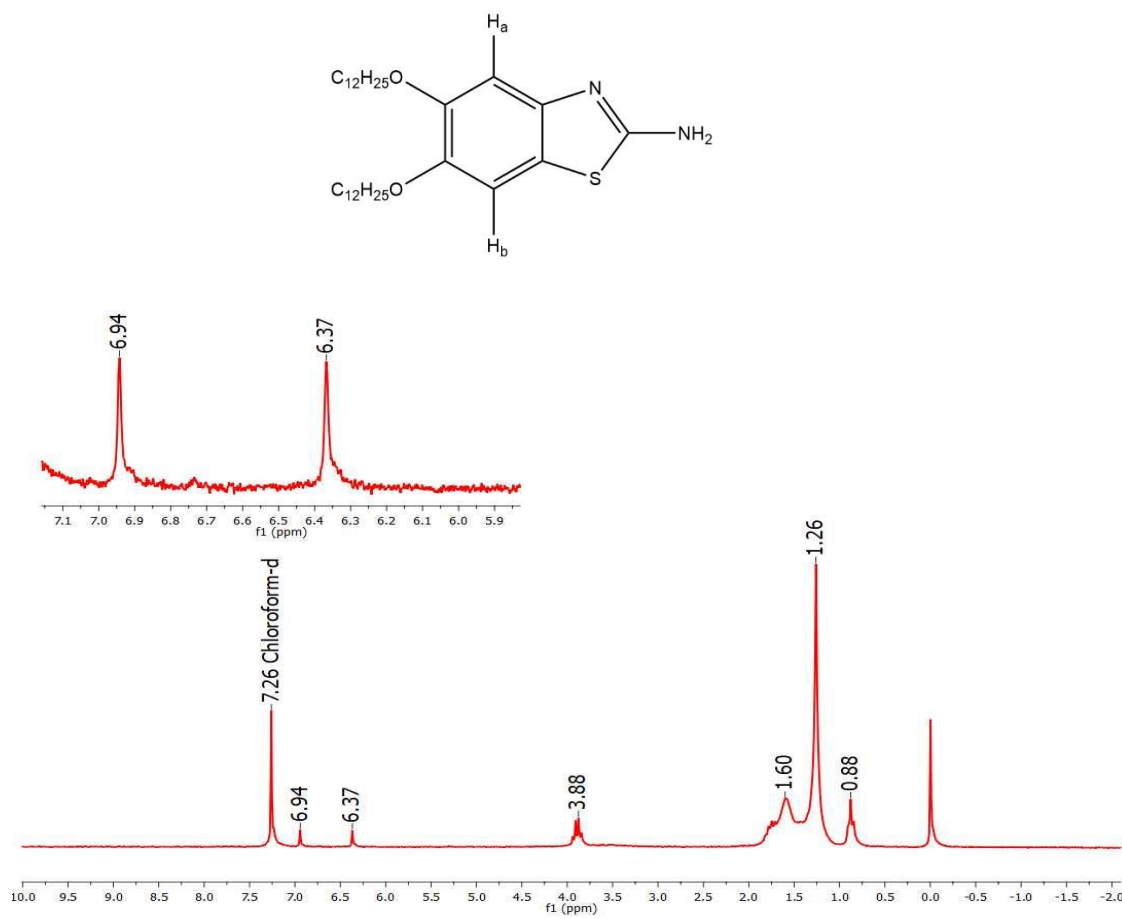


Figura 33 - Espectro de RMN do composto 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (**6**).

Os sinais em campo alto do espectro de RMN - ¹H, relativos aos hidrogênios das cadeias alcóxi do 5,6-bis(dodecilóxi)benzotiazol-2-amina (**6**), são bastante similares aos intermediários anteriores, com pequenas mudanças nos valores de deslocamentos químicos

Em relação ao campo baixo, há um singlete em 6,37 ppm referente ao hidrogênio **Hb** do anel aromático. Já em 6,94 ppm se encontra um singlete relativo ao hidrogênio **Ha**. Os hidrogênios do grupo NH₂, possivelmente, estão sobrepostos com o sinal do solvente.

6. Conclusão

Substâncias com propriedades líquido cristalinas são capazes de combinar diferentes características em um único material e, devido às combinações de propriedades únicas que os CLs podem apresentar, tornaram-se de interesse para aplicação tecnológica.

As possibilidades para a geometria dos CLTs são diversas e essas diferenças arquitetônicas não são apenas um detalhe curioso, estão intimamente conectadas às formas de auto-organização, automontagem e, portanto, às estruturas apresentadas na mesofase e às propriedades do material. Introduzir heterociclos aos CLs é uma ferramenta bastante útil para ajustar as propriedades pretendidas do material alvo. O benzotiazol é um heterociclo, luminescente, formado por um anel benzênico e um anel tiazol fusionados.

Com a realização deste trabalho foi possível sintetizar e caracterizar, através de RMN – H¹, uma série de intermediários chaves para a desenvolvimento de materiais com possíveis propriedades líquido cristalinas, luminescentes e fotoisomerizáveis. Os rendimentos obtidos, na maior parte das etapas sintéticas, foram satisfatórios, com exceção da etapa de ciclização, a qual necessita otimizações para tornar a rota sintética mais eficiente.

7. Perspectivas futuras

Com o retorno das atividades presenciais no laboratório, será possível dar continuidade aos objetivos gerais e específicos apresentados neste trabalho, como a síntese de moléculas finais com diferentes números de cadeias periféricas e a caracterização estrutural e mesomórfica adequada.

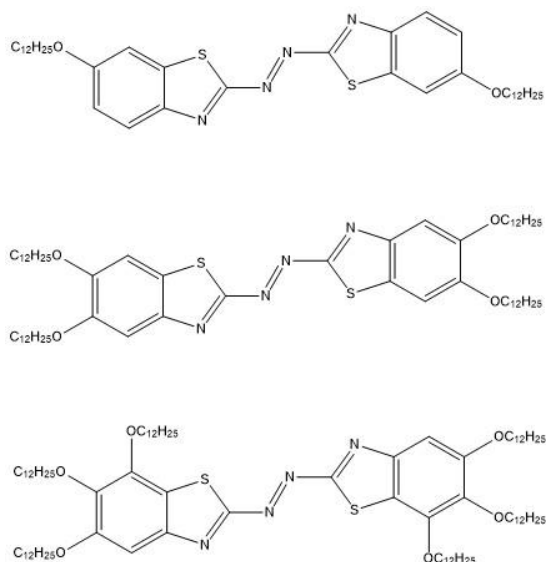


Figura 34 – Exemplos de moléculas com diferentes números de cadeias periféricas.

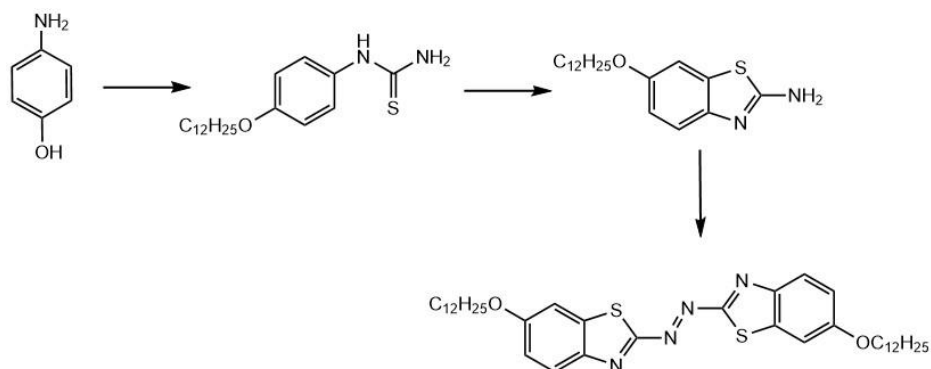


Figura 35 – Exemplos de rota sintética mais curta ao se utilizar 4-aminofenol como reagente de partida.

Além disso, outras moléculas podem ser projetadas ao utilizar como base os intermediários chaves sintetizados até o momento, com algumas rotas sintéticas mais simplificadas. Essas modificações estruturais são interessantes pois é possível procurar correlações causais entre estrutura da molécula e propriedade do material. Ao reagir os derivados de benzotiazol com 1-hidroxibenzeno, 1,2-dihidroxibenzeno ou 1,2,3-trihidroxibenzeno é possível formar um grupo azo. Essa lógica sintética permite gerar até nove moléculas assimétricas diferentes, de forma bastante convergente.

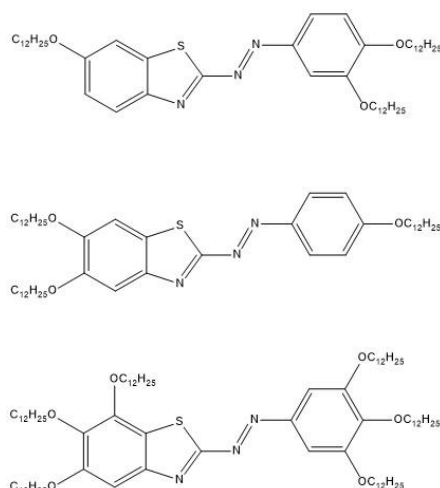


Figura 36 – Três exemplos de moléculas assimétricas derivadas do benzotiazol.

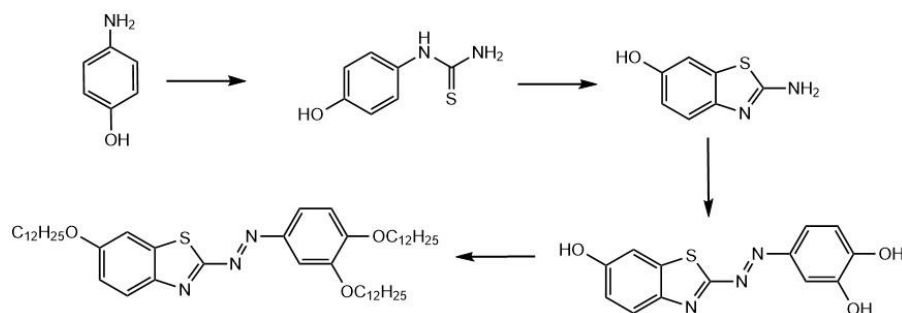


Figura 37 – Exemplos de rota sintética para a produção de moléculas assimétricas derivada do benzotiazol.

Outra possibilidade de modificação estrutural possível é a troca do átomo de enxofre pelo átomo de oxigênio. Isso é possível ao trocar o tiocianato de potássio pelo cianato de potássio em uma das etapas reacionais, para produzir um derivado de fenilureia. O resto da rota sintética permanece inalterado. Ademais, todas as possibilidades apresentadas para o benzotiazol também são possíveis para o benzoxazol.

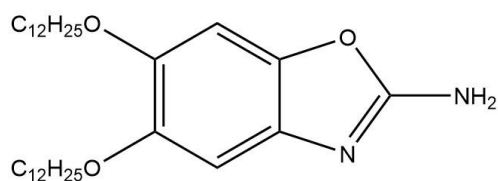


Figura 38 – Derivado do benzoxazol: 1-(3,4-bis(dodecilóxi)fenil) ureia (5)

8. Referências

1. Bechtold, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. *Rev. Bras. Ensino Física* **27**, 333–342 (2005).
2. Bisoyi, H. K. & Kumar, S. Liquid-crystal nanoscience: An emerging avenue of soft self-assembly. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 306–319 (2011).
3. Robinson, V. N., Zong, H., Ackland, G. J., Woolman, G. & Hermann, A. On the chain-melted phase of matter. doi:10.1073/pnas.1900985116.
4. Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C. & Neal, M. A introduction to materials discussion no. 4: Molecular topology in liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **11**, 2631–2636 (2001).
5. Benanti, T. L. & Venkataraman, D. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research* vol. 87 73–81 (2006).
6. Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie* **9**, 421–441 (1888).
7. Lehmann, O. Über fließende Krystalle. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **4U**, 462–472 (2017).
8. Barón, M. *et al.* Definitions of basic terms relating to polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001). in *Pure and Applied Chemistry* vol. 74 493–509 (Walter de Gruyter GmbH, 2002).
9. Chandrasekhar, S. & Madhusudana, N. V. *LIQUID CRYSTALS*. *Ann. Rev. Mater. Sci* vol. 10 www.annualreviews.org (1980).
10. Tschierske, C. Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid Crystal Self-Assembly. *Isr. J. Chem.* **52**, 935–959 (2012).
11. Saez, I. M. & Goodby, J. W. Supermolecular liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry* vol. 15 26–40 (2005).
12. Tschierske, C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 52 8828–8878 (2013).
13. Hegmann, T., Neumann, B., Kain, J., Diele, S. & Tschierske, C. Butterfly-mesogens: para-cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases. *J. Mater. Chem.* **10**, 2244–2248 (2000).
14. Mindyuk, O. Y., Stetzer, M. R., Heiney, P. A., Nelson, J. C. & Moore, J. S. High resolution X-ray diffraction study of a tubular liquid crystal. *Adv. Mater.* **10**, 1363–1366 (1998).
15. Hudson, S. A. & Maitlis, P. M. Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes. *Chem. Rev.* **93**, 861–885 (1993).
16. Westphal, E. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE*

- CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92790> (2009).
17. Bock, H., Braga, A. L., Machado, V. G., Westphal, E. & Bechtold, I. H. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS E DISCÓTICOS*. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/168194> (2016).
 18. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. & Suresh, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana* **9**, 471–480 (1977).
 19. Kaafarani, B. R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
 20. Han, J. 1,3,4-Oxadiazole based liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7779–7797 (2013).
 21. Yang, X. *et al.* Hexagonal columnar mesophases of polycatenar para-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq. Cryst.* **40**, 1028–1034 (2013).
 22. Gorecka, E. *et al.* Axially polar columnar phase made of polycatenar bent-shaped molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15946–15947 (2004).
 23. Principles, F. : & Valeur, A. B. *Bernard Valeur Molecular Fluorescence Principles and Applications*.
 24. Prajapati, N. P., Vekariya, R. H., Borad, M. A. & Patel, H. D. Recent advances in the synthesis of 2-substituted benzothiazoles: A review. *RSC Adv.* **4**, 60176–60208 (2014).
 25. Westphal, E. *Eduard Westphal SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FUNCIONALIZADOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL*. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/106888> (2013).
 26. Folcia, C. L. *et al.* Spontaneous and field-induced mesomorphism of a silyl-terminated bent-core liquid crystal as determined from second-harmonic generation and resonant X-ray scattering. *Soft Matter* **10**, 196–205 (2014).
 27. Ha, S.-T. *et al.* Synthesis of new schiff base ester liquid crystals with a benzothiazole core. *Liq. Cryst.* **37**, 547–554 (2010).
 28. Koh, T. M. *et al.* Synthesis and mesomorphic evaluation of new calamitic liquid crystals containing benzothiazole core. *Chinese Chem. Lett.* **22**, 619–622 (2011).
 29. Chakraborty, B. B. *et al.* Aggregation dependent fluorescence switching in benzothiazole derivative based H-bonded mesogen. *Liq. Cryst.* **45**, 1644–1653 (2018).
 30. Foo, K.-L., Ha, S.-T., Yeap, G.-Y. & Lin, H.-C. Mesomorphic behaviors of a series of heterocyclic benzothiazole-imine-ester-based liquid crystals. *Phase Transitions* **92**, 87–99 (2019).

31. Conti, I., Garavelli, M. & Orlandi, G. The different photoisomerization efficiency of azobenzene in the lowest $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ singlets: The role of a phantom state. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5216–5230 (2008).
32. Leier, C. & Pelzl, G. Phasenumwandlungen von kristallin-flüssigen Modifikationen durch photochemische Isomerisierung. *J. für Prakt. Chemie* **321**, 197–204 (1979).
33. Bisoyi, H. K. & Li, Q. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications. *Chem. Rev.* **116**, 15089–15166 (2016).
34. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals. Textures of Liquid Crystals* (Wiley, 2003). doi:10.1002/3527602054.
35. Eccher, J. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA JULIANA ECCHER ESTUDO DE MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS ÓPTICAS Florianópolis/SC Agosto de 2010. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/93477> (2012).
36. Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. -W. & Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals Set. Handbook of Liquid Crystals Set* (Wiley, 1998). doi:10.1002/9783527619276.
37. Hegershoff, A. Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **34**, 3130–3135 (1901).
38. Hutchinson, I., Stevens, M. F. G. & Westwell, A. D. The regiospecific synthesis of 5- and 7-monosubstituted and 5,6- disubstituted 2-arylbenzothiazoles. *Tetrahedron Lett.* **41**, 425–428 (2000).
39. Hutchinson, I. *et al.* Antitumor benzothiazoles. 14. Synthesis and in vitro biological properties of fluorinated 2-(4-aminophenyl)benzothiazoles. *J. Med. Chem.* **44**, 1446–1455 (2001).
40. Gao, X., Liu, J., Zuo, X., Feng, X. & Gao, Y. Recent Advances in Synthesis of Benzothiazole Compounds Related to Green Chemistry. *Molecules* **25**, 1675 (2020).
41. Kaufmann, H. P., Oehring, W. & Clauberg, A. Wissenschaftlicher Teil.: Die Bildung von Thiazol-Derivaten bei der Rhodanierung von Aminen. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **266**, 197–218 (1928).

Assinatura do(a) Aluno(a)

Assinatura do(a) Orientador(a)