



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

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS DERIVADOS DA CROMONA**

**ELYVANDER DA ROSA MACHADO**

Florianópolis  
MARÇO DE 2022

**Elyvander da Rosa Machado**

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS DERIVADOS DA CROMONA**

**Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina, como requisito parcial  
da disciplina de Estágio II (QMC 5212).**

**Orientador: Eduard Westphal  
Coorientador: Hugo Gallardo**

Florianópolis  
MARÇO DE 2022

## **PREAMBULO**

As moléculas finais e algumas intermediárias que se almejavam chegar nesse trabalho não foram alcançadas devido a Pandemia causada pelo vírus Covid-19, ficando afastado do laboratório por quase 4 semestres, voltando no final de 2021, onde consegui obter algumas moléculas intermediárias. Como estratégia secundária com intuito de chegar num final, podendo fazer todas as análises e investigação possível nesse tempo, empregou-se uma nova rota sintética (uma nova molécula final, com características que se almejava ser um cristal líquido, tendo como centro de sua estrutura molecular, a cromona) que serão relatadas no decorrer deste projeto.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Eduard Westphal e Prof. Dr. Hugo Gallardo por me aceitar em seu laboratório e por sua orientação. Agradeço ao doutorando Gustavo Sérgio dos Santos e novamente ao Prof. Dr. Eduard Westphal pelos seus ensinamentos os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho e por todo apoio desde meu ingresso no laboratório. Agradeço a todos os meus professores do curso de química do departamento de química da UFSC pelos ensinamentos recebidos durante minha graduação. Ao CNPq pelo apoio financeiro. E por fim, em especial a toda a minha família (Mãe - Rosinete, Vó - Lenita, Tio - Wanderley, Irmãos - Alysson e Yani), minha namorada (Natiele e sua família, que me ajudaram na reta final do curso) e todos os meus amigos que fiz na graduação pelo seu amor e companheirismo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>11</b>
2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS	12
2.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS	14
2.2 FOTOISOMERIZAÇÃO	17
2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA	19
2.4 RENDIMENTO QUÂNTICO	20
2.5 CROMONA	21
<b>3. OBJETIVO</b>	<b>23</b>
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
4.1 SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	24
4.2 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E LÍQUIDO CRISTALINAS	24
4.3 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	25
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>26</b>
5.1 PLANEJAMENTO SINTÉTICO	26
5.2 SÍNTESE DOS BRAÇOS CONECTORES	27
5.1.1 SÍNTESE DA UNIDADE CENTRAL	32
5.1.2 SÍNTESE DAS MOLÉCULAS ALVO	37
5.1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA	45
5.1.4 RENDIMENTO QUÂNTICO	46
5.1.5 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E LÍQUIDO CRISTALINAS	47
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>53</b>
<b>7. SEÇÃO EXPERIMENTAL</b>	<b>54</b>
<b>8. REFERÊNCIA</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Representação das numerações da cromona .....	10
<b>Figura 2-</b> Representação esquemática da anisometria molecular dos cristais líquidos termotrópicos, A) calamíticos (moléculas em forma de bastão) e B) discóticos (moléculas em forma de disco).....	12
<b>Figura 3-</b> Representação da fases nemática .....	13
<b>Figura 4-</b> Representação das mesofases esmélicas A e esmélica C.....	14
<b>Figura 5-</b> Representação da mesofase colestérica.....	14
<b>Figura 6-</b> Representação esquemática da estrutura básica de cristais líquidos termotrópicos curvos. CC - centro curvado, A,A',B e B' - grupos arila - X, X', Y, Y', Z e Z' - grupos conectores, R e R' grupos terminais.....	15
<b>Figura 7-</b> Representação das propriedades antiferroelétrica e ferro elétrica dos cristais líquidos termotrópicos curvados.....	16
<b>Figura 8-</b> Relação entre a normal do plano das camadas (k), o sentido da inclinação (n) e do eixo polar (P), onde essa relação define a quiralidade do sistema, podendo esta ser positiva (regra da mão direita) ou negativa (regra da mão esquerda).....	17
<b>Figura 9-</b> Exemplos de famílias de compostos orgânico que apresentam fotocromismo.....	18
<b>Figura 10-</b> Representação esquemática da fotoisomerização de acilhidrazonas....	19
<b>Figura 11-</b> Representação entre fosforescência e fluorescência, de forma ilustrativa, demonstrando as diferenças dos caminhos da queda para o estado fundamental de cada caso.....	20
<b>Figura 12 -</b> Estrutura química da Cromona.....	22
<b>Figura 13 -</b> Ilustração adaptada do mecanismo de formação da molécula <b>5</b> .....	28
<b>Figura 14 -</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto <b>5</b> e atribuição dos hidrogênio....	29
<b>Figura 15 -</b> Ilustração do mecanismo adaptado da formação da molécula <b>7</b> .....	31

<b>Figura 16</b> - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da molécula <b>10</b> .....	34
<b>Figura 17</b> - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da molécula <b>8</b> .....	35
<b>Figura 18</b> - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ molécula <b>3A</b> .....	39
<b>Figura 19</b> - Ilustração adaptada do mecanismo de formação da molécula <b>3B</b> .....	40
<b>Figura 20</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da molécula <b>3B</b> .....	41
<b>Figura 21</b> - Representação dos prótons em ordem numérica da molécula <b>3B</b> .....	42
<b>Figura 22</b> - CCD da segunda purificação de <b>1D</b> .....	43
<b>Figura 23</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da molécula <b>1D</b> .....	44
<b>Figura 24</b> - Representação dos prótons em ordem numérica da molécula <b>1D</b> .....	44
<b>Figura 25</b> - Espectro de absorção e emissão obtido para a molécula molécula <b>1D</b> .....	46
<b>Figura 26</b> - Imagens das transições de fases obtidas no resfriamento. A - 45 °C, B - 47 °C, C - 45 °C. .....	49
<b>Figura 27</b> - Espectro de calorimetria diferencial de varredura da molécula <b>1D</b> .....	50

## LISTAS DE ESQUEMA

<b>Esquema 1</b> - Estruturas moleculares da unidade central <b>3</b> e dos braços conectores <b>2A, 2B e 2C</b> .....	26
<b>Esquema 2</b> - Representação das moléculas alvo.....	27
<b>Esquema 3</b> - Representação da síntese da molécula <b>2A</b> .....	27
<b>Esquema 4</b> - Representação da síntese da molécula <b>2B</b> .....	30

<b>Esquema 5-</b> Representação da síntese da molécula <b>2C</b> .....	34
<b>Esquema 6-</b> Representação da síntese da unidade central <b>3</b> .....	34
<b>Esquema 7-</b> Mecanismo de reação para formação de <b>10</b> adaptado de Naeimi, et al.,2014 <sup>38</sup> .....	35
<b>Esquema 8-</b> Representação do estado de transição .....	36
<b>Esquema 9-</b> Síntese da molécula alvo <b>1A</b> .....	37
<b>Esquema 10-</b> Representação da síntese da molécula <b>1C</b> .....	38
<b>Esquema 11-</b> Representação da síntese da molécula <b>1D</b> .....	38

### LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Rendimentos Quânticos e suas respectivas absorbâncias de medidas..	48
<b>Tabela 2</b> - Temperaturas de transições da molécula <b>1D</b> obtidas durante aquecimento observadas por MOLP.....	49
<b>Tabela 3</b> -Temperaturas de transições da molécula <b>1D</b> obtidas durante o resfriamento observadas por MOLP.....	49
<b>Tabela 4</b> - Entalpia de transição das fases.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

CL – Cristais Líquidos Termotrópicos

Cr – Fase cristalina

SmA – Mesofase esmética A

SmC – Mesofase esmética C

N – Mesofase nemática

Iso - Isotrópico

UV-vis – Ultravioleta e visível

RMN-<sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

ppm – Partes por milhão

RMN-<sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

DCC - Diciclohexil-carbodiimida

DMAP - N,N-dimetilaminopiridina

DHU - Diciclohexil-uréia

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada

CCD - Cromatografia em camada delgada

## RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso foi planejada a síntese de 4 moléculas com possíveis propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, contendo em seu centro rígido a cromona, como objetivo de obter propriedades de luminescência, análises de estabilidade térmica, assim como líquido-cristalinas. Os compostos foram sintetizados de acordo com metodologias descritas na literatura. Primeiramente, foi realizada a síntese dos ácidos (compostos intermediários) através de reações de esterificação, O-alkilação e hidrólise básica para produzir as moléculas **2A** e **2B**. Ao mesmo tempo foi realizada a O-alkilação para formar o intermediário **8** e **3A**, a reação entre esses dois resultou na chalcona **3B** e partindo da chalcona, obteve-se **1D**. Os compostos sintetizados foram totalmente caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e ponto de fusão, em específico, foram feitos os estudos propostos para a molécula final **1D**.

## 1. INTRODUÇÃO

Os Cristais Líquidos (CLs) chamam a atenção no mundo científico e tecnológico pela vasta aplicabilidade e importância, com propriedades únicas, além de apresentarem variadas formas de funcionalização.<sup>1</sup> Dentre esses materiais, a classe dos CLs curvados têm ganho destaque pelas novas formas de auto organização e propriedades inovadoras, como o fato de que moléculas aquirais podem apresentar ferroeletricidade e quiralidade macroscópica. Para a promoção da curvatura molecular, necessária nessa classe, normalmente um padrão de substituição específico é adotado no anel central.<sup>2</sup> A Cromona (figura 1), núcleo das moléculas alvos de interesse desse projeto, chama a atenção por ser um derivado das cumarinas que permite a fácil derivação, obtendo um centro rígido polar e com substituições no anel aromático, favorecendo a curvatura necessária das moléculas. Além disso, pela presença e disposição dos heteroátomos no heterociclo, espera-se obter compostos com propriedades fotofísicas emissivas.<sup>2</sup>

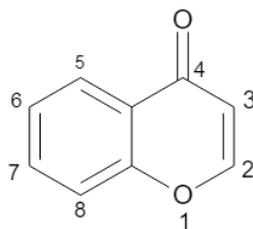


Figura 1. Representação das numerações da cromona<sup>2</sup>

Dessa forma, é evidente que o núcleo cromona constitui uma estrutura privilegiada, a qual pode ser utilizada como estrutura base para a preparação de derivados com vasta diversidade estrutural.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Sendo a matéria normalmente reconhecida por possuir 3 estados físicos básicos, o sólido, líquido e gasoso, pode causar surpresa que para alguns compostos um quarto estado da matéria está presente. Esse, situado entre o sólido e o líquido, apresenta propriedades intermediárias a ambos, como a fluidez dos líquidos e anisotropia óptica e organização molecular dos sólidos, sendo denominado de cristal líquido (CL).<sup>1</sup> A primeira descrição de um cristal líquido foi feita pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888. Segundo sua descrição, uma determinada molécula derivada do colesterol (benzoato de colesterila) apresentava duas transições de fase bem definidas e reprodutíveis, sendo uma em 145 °C, para um líquido de aparência leitosa e turva, o qual se mantinha até 179 °C, onde o líquido transitava então para outro transparente. Além disso, no resfriamento, observou uma iridescência próxima a transição de fase, intrigando-o ainda mais.<sup>1</sup> Para compreender melhor esse material, Reinitzer enviou amostras para o físico alemão Otto Lehmann, o qual analisou as mesmas em um microscópio equipado com luz plano polarizado, observando os primeiros indícios de uma nova classe de material, a qual cunhou de cristal fluente e que, posteriormente foi alterada para cristal líquido.<sup>1</sup>

Da observação inicial de Reinitzer até os momentos atuais, muitas descobertas acerca destes materiais foram realizadas. Atualmente os cristais líquidos são divididos em duas classes, liotrópicos e termotrópicos.

Os cristais líquidos liotrópicos se trata do conjunto de moléculas anfífilas em solventes que forma superestruturas ou agregados moleculares, dependendo de determinadas condições de temperatura, pressão e concentração, os quais, por sua vez, se organizam no espaço exibindo algum grau de ordem.<sup>1,3</sup> Moléculas anfífilas são moléculas que apresentam a característica de possuírem uma região hidrofílica (solúvel em meio aquoso), e uma região hidrofóbica (insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solvente orgânicos).<sup>3</sup>

Já a outra grande classe, a dos cristais líquidos termotrópicos, refere-se a materiais que apresentam propriedades líquido-cristalinas apenas em função da temperatura (e do próprio material). Para apresentar tais características, as moléculas normalmente apresentam grande anisometria, podendo resultar em formas geométricas do tipo bastão, disco, arco e entre outros. Por causa disso, podem

resultar em propriedades óptica, elétrica e/ou magnética anisotrópicas.<sup>3</sup> A importância dos cristais líquidos termotrópicos não está apenas relacionado aos aspectos de pesquisa básica em física, química e engenharia, mas também em suas aplicações tecnológicas, como por exemplo na fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.<sup>1</sup>

Os CLs termotrópicos, por sua vez, podem ainda ser subdivididos de acordo com a anisometria molecular, sendo as subclasses mais comuns as dos calamíticos, discóticos e os curvados. As duas primeiras serão descritas abaixo de forma sucinta, juntamente com suas formas comuns de auto organização. Em seguida, a classe dos CLs curvados, tema do trabalho, será melhor tratada.

## 2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

- Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos: As moléculas pertencentes à essa classe de CLs apresentam um núcleo rígido aromático e alongado constituído de cadeias flexíveis nas extremidades, lembrando a forma de bastão, onde um dos eixos moleculares é significativamente maior do que os outros dois (Figura 2a).<sup>4</sup>
- Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos: As moléculas apresentam a forma de um disco, onde um dos eixos moleculares é muito menor do que os demais (Figura 2b). As estruturas são normalmente constituídas por um núcleo rígido aromático circular, contendo diversas cadeias flexíveis em suas periferias.<sup>4</sup>

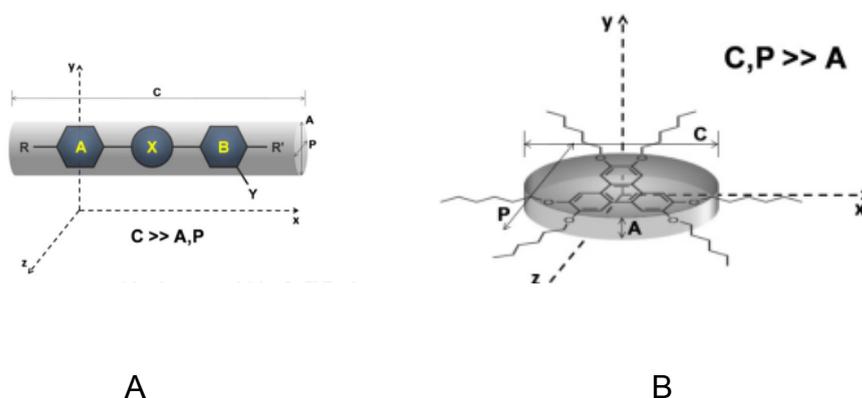


Figura 2. Representação esquemática da anisometria molecular dos cristais líquidos termotrópicos, A) calamíticos (moléculas em forma de bastão) e B) discóticos (moléculas em forma de disco).<sup>4</sup>

- Mesofases líquido cristalinas

Os cristais líquidos podem se auto-organizar de diferentes formas, algumas situações essas formas de auto-organização constituem diferentes mesofases, essas mesofases possuem uma textura que depende intimamente da estrutura molecular, essa textura envolve a visualização pela microscopia óptica de luz polarizada com temperatura controlada a mesofase de um determinado cristal líquido. A classificação dessas mesofases ocorre de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, tendo sido inicialmente feita em 1922 por Georges Friedel, que propôs a divisão em três classes: nemáticas, colestéricas e esmélicas.<sup>4</sup>

A mesofase nemática (Figura 3) possui ordem orientacional de longo alcance, onde os longos eixos das moléculas se orientam em média paralelos entre si (eixo diretor  $n$ ), sem uma organização lateral entre elas. Esta ordem orientacional apenas é possível devido às moléculas serem anisométricas.

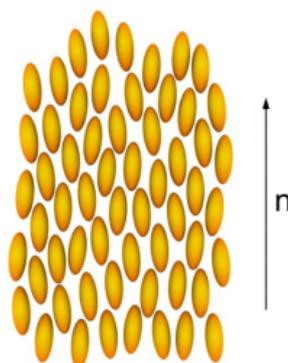


Figura 3. Representação da fases nemática.<sup>3</sup>

As fases esmélicas (Figura 4) são caracterizadas por, além de manterem a ordem orientacional bem definida, apresentarem uma ordem posicional, onde as moléculas agora estão organizadas em camadas periódicas, o que as diferencia das fases nemáticas.<sup>4</sup> Dentre as mesofases esmélicas, duas são as mais comumente observadas. Na fase esmélica A as moléculas estão orientadas com seu longo eixo molecular normal ao plano das camadas. Já na fase esmélica C, a orientação média das moléculas está inclinada com um ângulo  $\theta$  em relação a normal, conforme representado abaixo.<sup>4</sup>

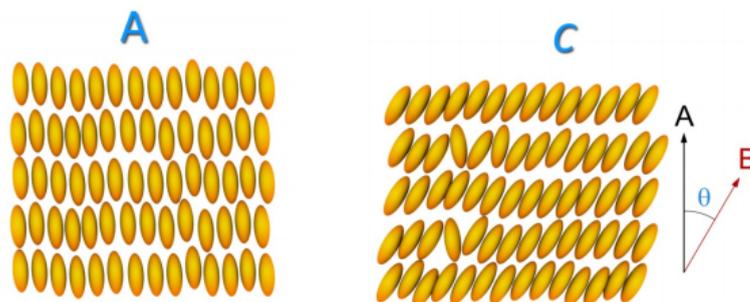


Figura 4. Representação das mesofases esméticas esmética A e esmética C<sup>3</sup>

Já a mesofase colestérica (figura 5) é normalmente constituída por moléculas quirais. Nesta fase, por causa da ausência de simetria molecular, as moléculas não apontam unicamente para uma direção. Nesse caso, o eixo diretor dos mesógenos varia continuamente formando uma estrutura helicoidal, onde em cada camada as moléculas estão orientadas em uma direção levemente diferente da camada anterior. Materiais que apresentam essa mesofase têm sido explorados em termômetros e contato.<sup>5</sup>

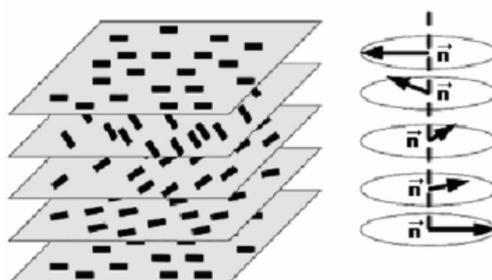


Figura 5. Representação da mesofase colestérica.<sup>5</sup>

### 2.1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS

Essa classe de cristais líquidos foram estudados pela primeira vez em 1929 por Daniel Vorländer, porém nenhum resultado diferenciado foi detectado na época. Dessa forma, por não demonstrar muito interesse científico por quase 70 anos, esse tipo de CLs ficou marginalizado, sendo a anisometria calamítica considerada mais promissora para a síntese de compostos com propriedades mesomórficas.<sup>5</sup>

Entretanto, estudos teóricos afirmavam que propriedades peculiares poderiam surgir para essa classe. Assim, em meados da década de 90, esses cristais líquidos curvados passaram a chamar muita atenção após a confirmação da detecção de

propriedades ferroelétricas.<sup>6,7</sup> A ferroeletricidade pode ser descrita como uma propriedade de alguns materiais contém polarização elétrica espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. A maior parte dos materiais ferroelétricos são rígidos. Nos CLs, essa propriedade é interessante por surgir em sistemas fluidos, e tem atraído a atenção devido as suas aplicações tecnológicas, como a diminuição no tempo de resposta em mostradores eletro-ópticos através da indução de um campo elétrico.<sup>7</sup>

Para que uma molécula tenha uma propensão ao aparecimento das propriedades observadas em CLs curvados, a unidade mesogênica precisa apresentar algumas características específicas.<sup>6,8,9</sup> Essa geralmente é constituída por um número de 5 anéis aromáticos ou mais, interconectados por grupos conectores (éster, amida, imina, azo, etc.), com uma curvatura de aproximadamente  $120^\circ$  (Figura 6).<sup>6</sup> Essa curvatura estrutural advém de um padrão de substituição específicos em núcleos aromáticos, heterocíclis ou mesmo grupos funcionais como carbonilas. Embora sejam esses os mais utilizados, a variação do centro curvado também tem sido objeto de estudos nessa área, onde são reportados cristais líquidos curvos com uma grande variedade de núcleos, embora alguns deles não exibam essas mesofases. Para a preparação dessa classe de cristal líquido, começa com as sínteses dos braços ou grupos conectores, que são conectados a o núcleo da molécula com a curvatura atribuída, através de uma reação de esterificação.<sup>10</sup>

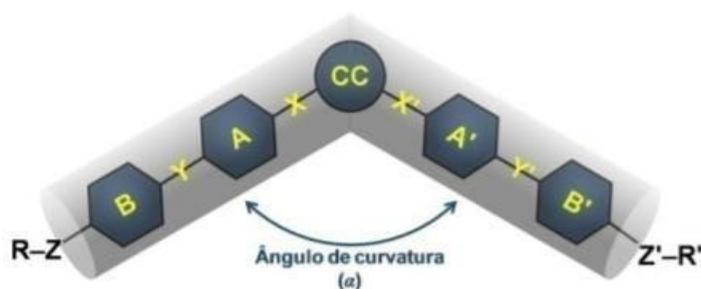


Figura 6. Representação esquemática da estrutura básica de cristais líquidos termotrópicos curvos. CC - centro curvado, A,A',B e B' - grupos arila - X, X', Y, Y', Z e Z' - grupos conectores, R e R' grupos terminais.<sup>4</sup>

Essa é uma classe interessante, pois essas moléculas são as primeiras em que mesmo moléculas aquirais podem apresentar quiralidade macroscópica e apresentar propriedades de ferro e antiferroeletricidade como demonstrado na imagem a seguir, o que em sistemas líquido-cristalinos era exclusivo de mesógenos quirais.<sup>6,7</sup> Essas propriedades dependem da direção da curvatura e polaridade da molécula, ou seja, direção do momento de dipolo, que em moléculas curvadas normalmente aponta aproximadamente para o vértice da curvatura. De forma simplificada, se em diferentes camadas a direção da curvatura está no mesmo sentido é ferroelétrica, e se está em sentido oposto é antiferroelétrica. Essas direções de sentido opostos, podem ser redirecionadas com a aplicação de um campo elétrico como demonstrado na figura 7.

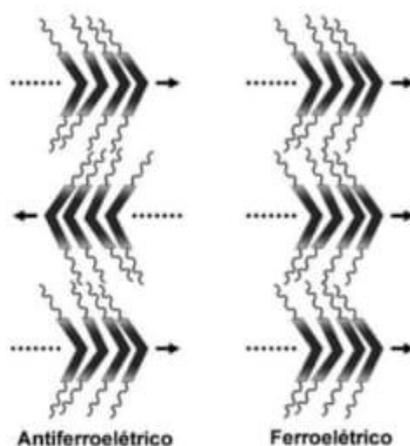


Figura 7. Representação das propriedades antiferroelétrica e ferro elétrica dos cristais líquidos termotrópicos curvados.<sup>4</sup>

É importante ressaltar que essas propriedades só aparecem em CL curvados por causa da curvatura estrutural, que dificulta a rotação da molécula ao redor do seu longo eixo. No caso de estruturas calamíticas (forma de bastão) essa rotação facilitada não permite um alinhamento espontâneo dos momentos de dipolo, aliado ao fato de que nessas moléculas, o momento de dipolo acaba se cancelando em moléculas simétricas ou apontando longitudinalmente em assimétricas.<sup>6</sup>

Quiralidade se baseia na ausência de simetria, sendo também identificado em uma molécula, quando a mesma não é sobreponível à sua imagem especular. E no caso dos CL curvados, devido ao empacotamento e organização molecular específicos desta classe, é que um conjunto de moléculas podem se agrupar para extinguir a

simetria local, resultando no fenômeno de quiralidade macroscópica.<sup>11</sup> Enquanto pares de enantiômeros podem ser diferenciados pelas designações R e S, no caso das organizações macroscopicamente quirais dos CLs, isso é feito através da regra da mão direita, recebendo sinais (+) e (-), conforme ilustrado na figura 8.

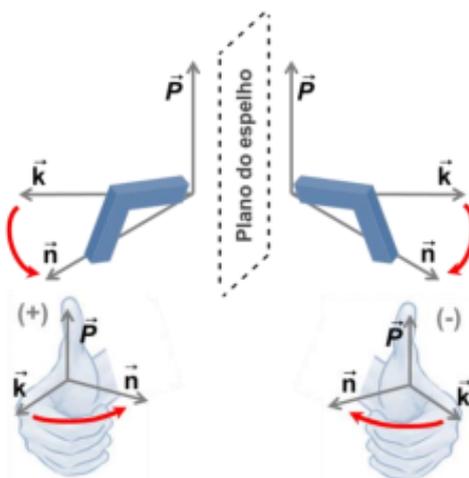


Figura 8: Relação entre a normal do plano das camadas ( $k$ ), o sentido da inclinação ( $n$ ) e do eixo polar ( $P$ ), onde essa relação define a quiralidade do sistema, podendo esta ser positiva (regra da mão direita) ou negativa (regra da mão esquerda).<sup>11</sup>

## 2.2 FOTOISOMERIZAÇÃO

Materiais fotocromáticos apresentam a capacidade de sofrerem uma transformação reversível entre duas espécies químicas distintas, a qual é promovida pela absorção de radiação eletromagnética, geralmente situada na região do UV ou do visível (figura 9). Ambas as espécies apresentam diferenças em seu espectro de absorção, o que conseqüentemente resulta em compostos de diferentes colorações. Entretanto, as transformações ocorridas nos materiais fotocromáticos não se resumem às simples, porém interessantes, alterações do espectro de absorção. O fato de elas alterarem a estrutura molecular resulta também em variações físico-químicas no material, como ponto de fusão, índice de refração, constante dielétrica, potenciais de oxidação e redução, solubilidade, etc..<sup>12</sup>

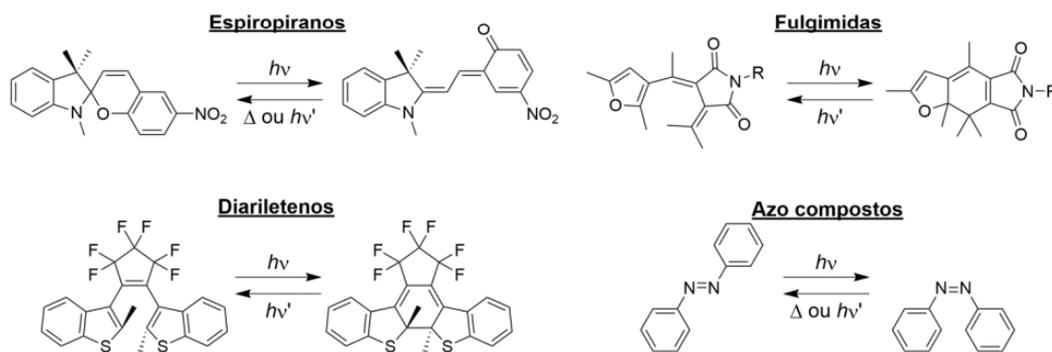


Figura 9. Exemplos de famílias de compostos orgânico que apresentam fotocromismo.<sup>12</sup>

Dentre a família de materiais fotocrômicos, os azo compostos se destacam como uma das mais estudadas. A isomerização destes compostos tem sido explorada para diversos fins interessantes, como por exemplo: no controle da molhabilidade de superfícies<sup>13,14</sup>, na promoção das transições de fases em compostos líquido-cristalinos<sup>15,16</sup>, arqueamento e movimentação de materiais ocasionadas por luz<sup>17-19</sup>, mini veículos<sup>20</sup>, modificações da capacidade catalítica de enzimas<sup>21,22</sup>, dentre outras aplicações nas mais diversas áreas. Entretanto, outros grupos similares também são conhecidos e têm apresentado resultados interessantes. Um desses é a acilhidrazonas (Figura 10), a qual vem recebendo crescente atenção devido a algumas vantagens em relação aos grupos azo, como por exemplo: facilidade na síntese e na variabilidade da estrutura, boa estabilidade térmica e química, maior estabilidade do isômero Z (podendo ser mais estável que o E) e possibilidade de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que é essencial na química supramolecular.<sup>23-25</sup> Entretanto, apesar de serem exploradas para diversas aplicações, as acilhidrazonas são, até o presente momento, pouco estudadas em conjunto com cristais líquidos. Portanto, é de suma importância investigar suas vantagens e desvantagens frente a outros grupos semelhantes, além de se conhecer melhor sua efetividade de aplicação nesses materiais. Recentemente nosso grupo deu um passo nessa direção, publicando um trabalho onde diferentes estruturas contendo a unidade acilhidrazona foram sintetizadas e investigadas sistematicamente.<sup>26</sup>

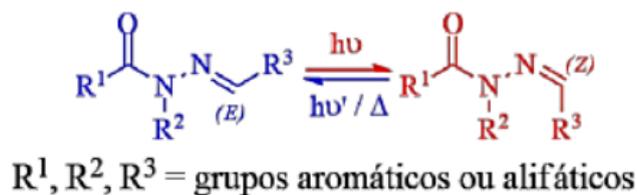


Figura 10. Representação esquemática da fotoisomerização de acilhidrazonas.<sup>25</sup>

### 2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência envolve a excitação de uma amostra através da emissão de luz na mesma. A fonte de luz utilizada é empregada a um monocromador para permitir que a amostra seja excitada com uma energia conhecida. A aplicar energia sobre uma amostra, os fótons são absorvidos pela mesma e ocorre a excitação de elétrons para o estado de maior energia, ao relaxar esse elétron volta a seu estado fundamental através de vários caminhos, radioativos, no qual essa relação ocorre pela emissão de fótons, e não radiativos, que pode ser causado pelos modos vibracionais da molécula ou pela temperatura por exemplo.<sup>27</sup> De maneira geral, fotoluminescência pode ser classificada quanto à sua duração em duas classes, fosforescência e fluorescência. Na primeira o objeto recebe o estímulo e mantém certa intensidade de emissão por fluorescência atrasada prolongado, enquanto que na segunda o essa fluorescência é muito menor.<sup>27</sup> O diagrama de Jablonski (Figura 11) é apropriado para se visualizar, de um modo geral, os possíveis processo não radioativos, entre eles não citados até aqui: conversão interna, cruzamento intersistema.

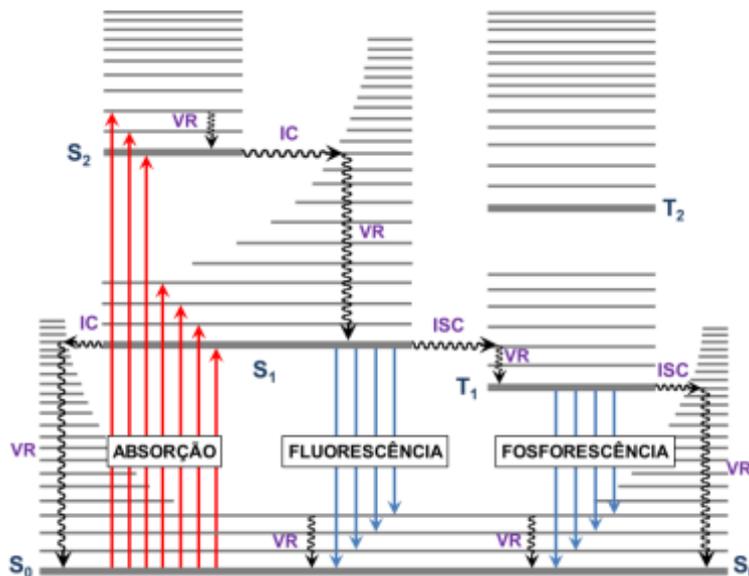


Figura 11. Representação entre fosforescência e fluorescência, de forma ilustrativa, demonstrando as diferenças dos caminhos da queda para o estado fundamental de cada caso.<sup>11</sup>

Componentes específicos de uma molécula que faz com que esta seja fluorescente são chamados de grupo fluoróforo ou fluorocromo. Ou seja, é um grupo funcional da molécula que absorverá energia de um comprimento de onda específica e posteriormente a emitirá em outro determinado comprimento de onda maior.<sup>27</sup> Os fluoróforos emitem luz geralmente na faixa de comprimentos de onda do espectro visível, ou seja, entre o infravermelho e o ultravioleta. Em compostos orgânicos, o fenômeno da fluorescência ocorre tipicamente em estruturas aromáticas, rígidas, conjugadas e com grupos funcionais inseridos.<sup>28</sup> Pelo fato de a Cromona (heterociclo específico empregado nas moléculas desse trabalho) emitir luz na região do espectro visível,<sup>28</sup> espera-se que ela passe essa propriedade para a molécula final, resultando em CLs luminescentes.

#### 2.4 RENDIMENTO QUÂNTICO

O rendimento quântico de fotoluminescência ( $\Phi_f$ ), basicamente pode ser definido pela razão entre o número de fótons que são emitidos ( $N_{em}$ ) e o número de fótons que foram inicialmente absorvidos ( $N_{abs}$ ) pela amostra, como traduzido pela equação 1.<sup>27, 29</sup>

$$\Phi_f = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$$

Equação 1

Em outras palavras, este rendimento mede a probabilidade de o estado excitado ser desativado pelo fenômeno da fluorescência ou fosforescência, ao invés de perdas não radiativas. Na maior parte dos experimentos de rendimento quântico, sua medida é realizada de forma comparativa a um padrão, cujo valor de rendimento quântico já é conhecido. Para isso, emprega-se a equação 2, onde:  $\Phi_f$  é referente a área de banda de fluorescência,  $abs$  o valor de absorção no comprimento de onda usado na excitação,  $\eta$  o índice de refração dos solventes utilizados na solução padrão e na solução da amostra. Os solventes utilizados para o padrão e amostra, normalmente são iguais, de forma que o índice de refração ( $\eta$ ) acaba sendo cancelado da equação. O mesmo ocorre com a  $abs$ , pois a solução da amostra e do padrão são diluídas de tal forma que apresentam a mesma intensidade de absorção no comprimento de onda de excitação. Desta forma, obtêm-se uma relação direta entre os rendimentos quânticos e as áreas das bandas de fluorescência da amostra e padrão.<sup>20</sup>

$$\Phi_{amostra} = \Phi_{padrão} \times \frac{\text{área}_{amostra}}{\text{área}_{padrão}} \times \frac{abs_{padrão}}{abs_{amostra}} \times \left( \frac{\eta_{padrão}}{\eta_{amostra}} \right)^2$$

Equação 2

## 2.5 CROMONA

As cromonas (figura 12) são compostos presente na natureza, encontrados em vegetais, a cromona vem da palavra grega "chroma", que significa "cor", essa classe de composto, se trata de heterocíclicos contendo o oxigênio.<sup>30</sup>

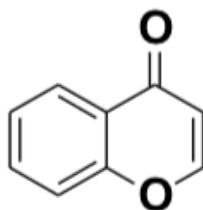


Figura 12: Estrutura química da Cromona

Além das suas características fluorofóricas desejadas,<sup>28</sup> as cromonas apresentam um centro rígido polar e que permite um padrão de substituição nas posições 2 e 7, favorecendo a curvatura das moléculas e obtenção da curvatura ideal para gerar CLs curvados. Sua polaridade derivada da presença da carbonila poderá auxiliar na formação de mesofases complexas e até mesmo mesofases polares ferro ou antiferroelétricas.<sup>6</sup>

Neste trabalho a ideia é sintetizar diferentes derivados da Cromona, almejando a obtenção de moléculas curvadas que apresentem mesomorfismo específico dos CLs curvados, e que simultaneamente apresente a característica emissiva da cromona. Como parte das aplicações nos cristais líquidos está voltada para a utilização das características luminescentes, pode-se dizer que, na maioria dos casos, quanto maior for seu rendimento quântico de luminescência, maior será a sensibilidade da aplicação. Sendo assim, manipulando as propriedades por meio de modificações estruturais, podem resultar em cristais líquidos cada vez mais robustos, eficientes e mais suscetíveis a aplicações tecnológicas sofisticadas. Em paralelo, será ainda avaliada a eficiência do rígido curvado no preparo de CL foto-isomerizáveis contendo a unidade acilhidrazona, com a ideia de permitir o controle das propriedades a nível molecular empregando radiação eletromagnética. Dessa forma, é evidente que o núcleo cromona constitui uma estrutura privilegiada, a qual pode ser utilizada como estrutura base para a preparação de derivados com vasta diversidade estrutural.

### 3. OBJETIVO

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e comparar resultados obtidos para diferentes moléculas curvadas contendo os centros rígidos derivados da Cromona, almejando possíveis propriedades líquido-cristalinas do tipo curvado além de luminescência e/ou fotocromismo.

##### 3.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor estruturas curvadas baseadas na cromona que possam apresentar propriedades líquido-cristalinas juntamente com luminescência e/ou fotocromismo;
- Propor rotas sintéticas coerentes e testar as mesmas no preparo eficiente dos produtos planejados;
- Confirmar a obtenção dos produtos e sua pureza através de análises de ponto de fusão, infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).
- Determinar as temperaturas de transição e caracterizar as possíveis mesofases através das técnicas de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Investigar a estabilidade térmica dos materiais obtidos através da Análise Termogravimétrica (TGA);
- Investigar as propriedades fotofísicas.
- Concluir sobre a eficiência do grupo Cromona na obtenção de cristais líquidos curvados.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Todos os procedimentos realizados ocorreram nas instalações do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM3), seguindo as normas internas do próprio laboratório e o Manual de Regras Básicas de Segurança para Laboratórios de Química do DQ-UFSC. Os reagentes orgânicos, inorgânicos e solventes utilizados durante a preparação dos produtos foram adquiridos de fontes comerciais (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, Vetec e Acros Organics) com alta pureza, sendo utilizados sem purificação.

As purificações foram realizadas utilizando solventes P.A e sílica-gel 60-200 de malha 60A (Merck). As cromatografias de camada delgada (CCD) foram realizadas em lâminas de alumínio recobertas com sílica gel (Merck, Si 60-F254).

A caracterização estrutural e de pureza deu-se inicialmente através de medidas de ponto de fusão, realizado em um microscópio Olympus BX53 com sistema de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos foram obtidos em um espectrômetro marca Bruker AC 200 operado em 200 MHz, respectivamente, com os deslocamentos químicos dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS). Os solventes empregados na obtenção dos espectros de RMN foram dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) e clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 4.2 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E LÍQUIDO CRISTALINAS

Para o produtos final, as propriedades térmicas foram inicialmente investigadas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), empregando um microscópio de luz polarizada Olympus BX53 com sistema de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage e com uma câmera digital Olympus DP73. Posteriormente a estabilidade térmica foi determinada por Análise Termogravimétrica (TGA) em um equipamento Shimadzu equipado com o módulo TGA-50. Já as transições de fases

analisou-se por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando o Thermal Analysis Instruments acoplado a um módulo Q2000.

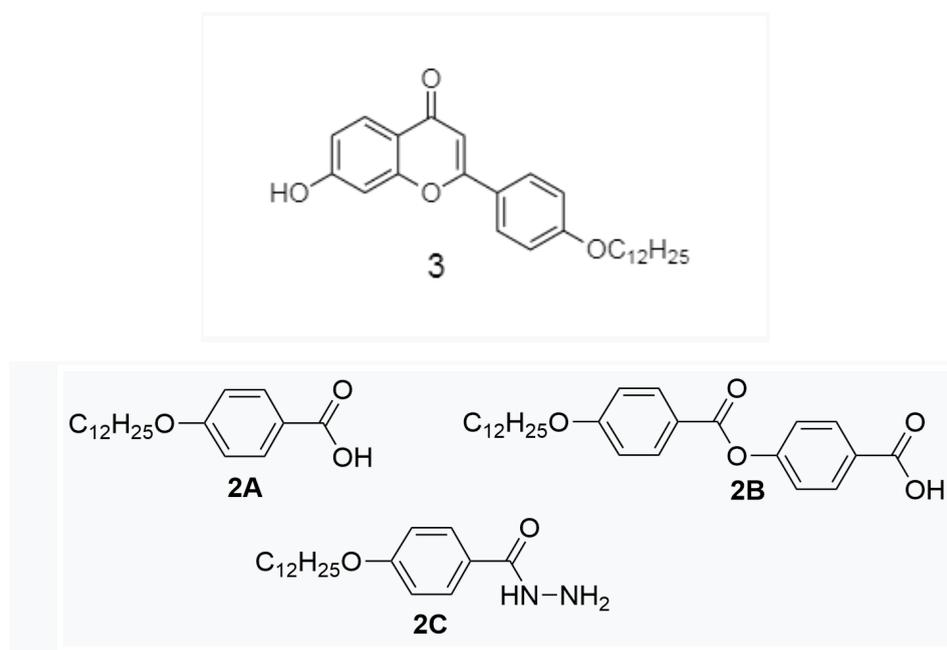
#### 4.3 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Para obtenção dos espectros de medidas de absorbância no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e fluorescência, como também para a análise de rendimento quântico, foram preparadas soluções diluídas ( $\approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) da molécula final 1D. Com essas soluções, o espectro de absorção foi mensurado em um espectrofotômetro de UV-vis. Posteriormente, o espectro de fluorescência foi então medido em um fluorímetro, sendo a amostra excitada na região de máxima absorção.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

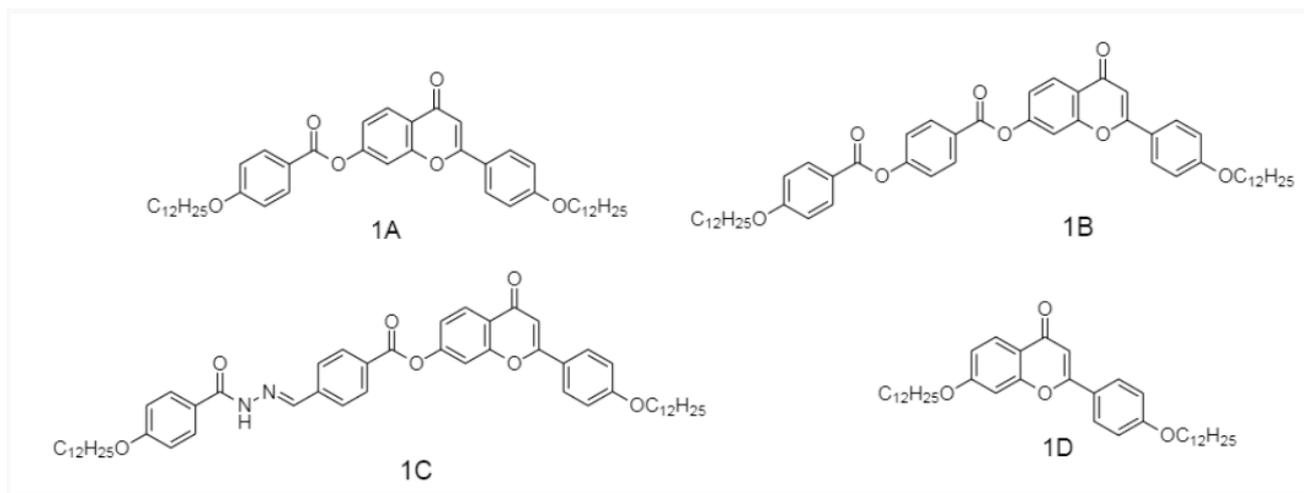
### 5.1 PLANEJAMENTO SINTÉTICO

Para a síntese das moléculas finais de interesse, planejou-se inicialmente a construção da unidade central (**3**), derivada da cromona, e sua posterior conexão com os substituintes laterais, os “braços” conectores (**2A**, **2B** e **2C**) (Esquema 1).



Esquema 1: Estruturas moleculares da unidade central **3** e dos braços conectores **2A**, **2B** e **2C**.

Com base nos objetivos deste trabalho planejou-se as sínteses de três moléculas alvo que empregassem os compostos intermediários contidos no esquema 1. As estruturas finais foram arquitetadas para que cumprissem com os requisitos favoráveis para a estabilização de um CL curvado, como a própria curvatura molecular advinda do padrão de substituição da cromona, e que conseqüentemente pudesse apresentar fotocromismo. O esquema 2 a seguir está contido das três estruturas finais inicialmente planejadas por este trabalho, que satisfazem tais requisitos (Esquema 2, moléculas **1A**, **1B** e **1C**)

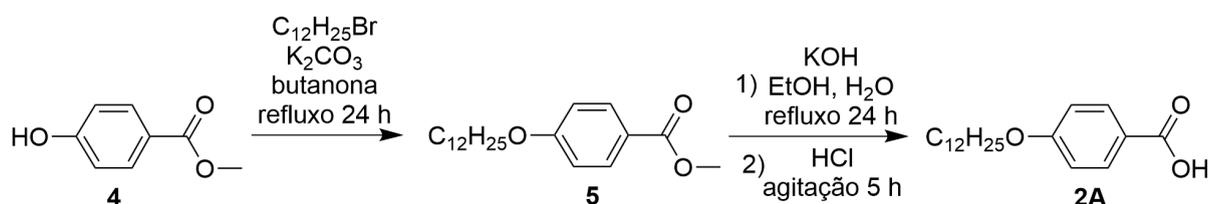


Esquema 2: Representação das moléculas alvo.

Como descrito no início deste trabalho, devido a pandemia causada pelo vírus Covid-19, houve pouco tempo hábil para o preparo desses materiais. Dessa forma, optou-se por sintetizar apenas um produto final, o composto **1D** (Esquema 2). Com o planejamento desse novo material proposto, também é possível investigar a efetividade da cromona como unidade geradora de cristais líquidos curvados, e se suas propriedades luminescentes são mantidas.

## 5.2 SÍNTESE DOS BRAÇOS CONECTORES

Para a síntese dos braços conectores **2A**, planejou-se uma rota partindo de uma O-alkilação de Williamson, reagindo o 4-hidroxibenzoato de metila (**4**) comercial com bromododecano, resultando no intermediário **5**, conforme ilustrado no esquema 3. Posteriormente, uma hidrólise básica seguida de acidificação do meio resultou no primeiro braço, o ácido carboxílico **2A**.



Esquema 3: Representação da síntese da molécula **2A**.

Para a síntese de **5**, o emprego de  $K_2CO_3$ , justifica-se por ser uma base fraca, que realiza a desprotonação do hidrogênio da hidroxila (se fosse uma base forte como NaOH por exemplo, poderia atacar o bromododecano e formar um álcool). Com a formação do fenolato, o mesmo age como nucleófilo e ataca o carbono eletrofílico do bromododecano<sup>34</sup>, liberando o bromo e formando a molécula **5**. A seguir temos o mecanismo desta reação (figura 13).

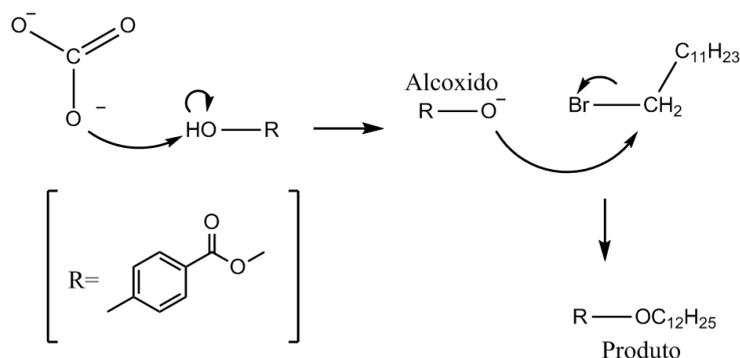


Figura 13: Ilustração adaptada do mecanismo de formação da molécula **5**.<sup>34</sup>

A confirmação da obtenção do produto **5** deu-se inicialmente através da medida do ponto de fusão, o qual ficou em 51,5 – 55,9 °C, dentro da faixa esperada quando comparado com dados obtidos na literatura (53,0 – 55,0 °C)<sup>31</sup> Posteriormente, a estrutura foi caracterizada através de RMN de  $^1H$ , cujo espectro está apresentado pela Figura 14 juntamente com uma representação da atribuição dos hidrogênios.

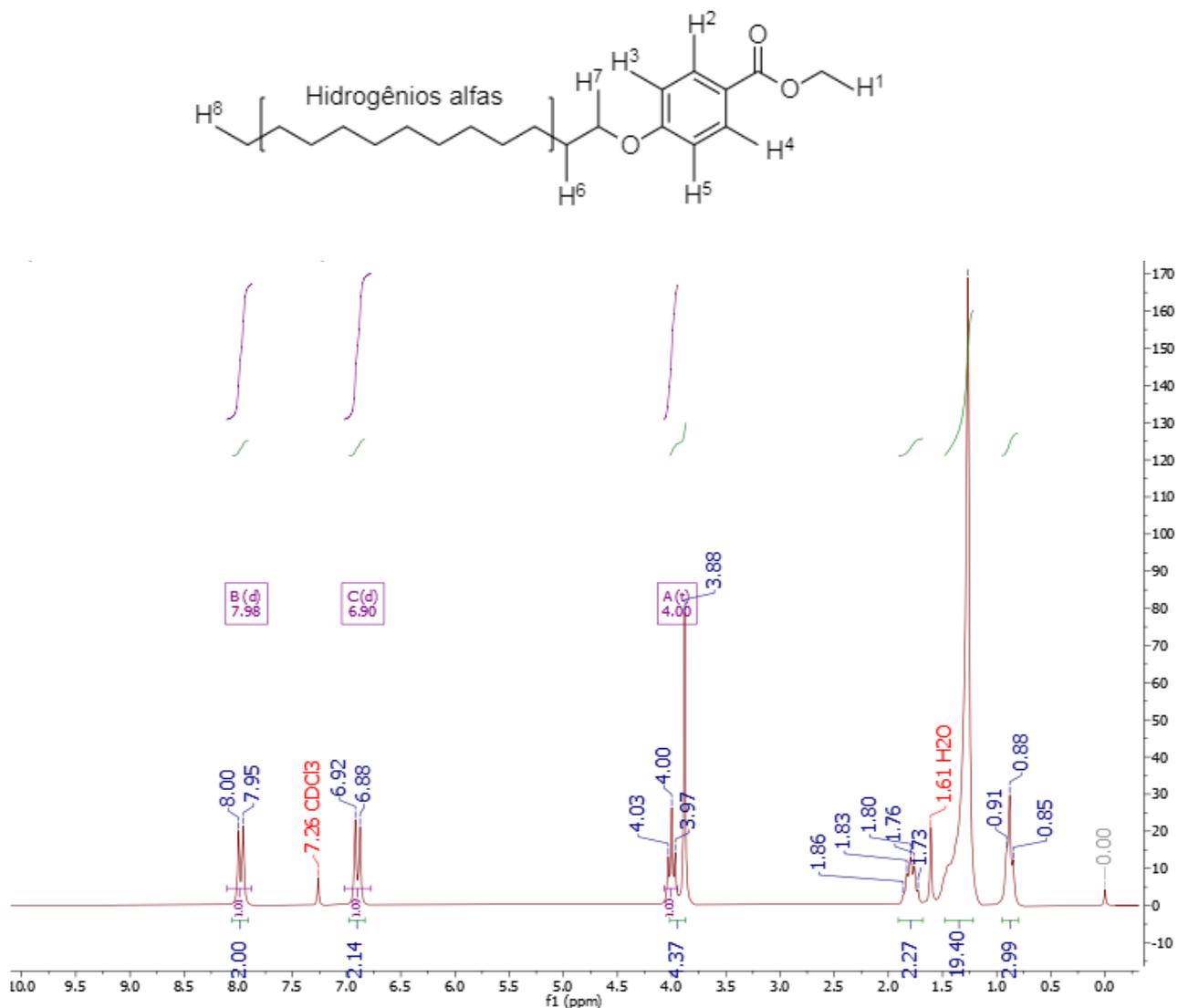


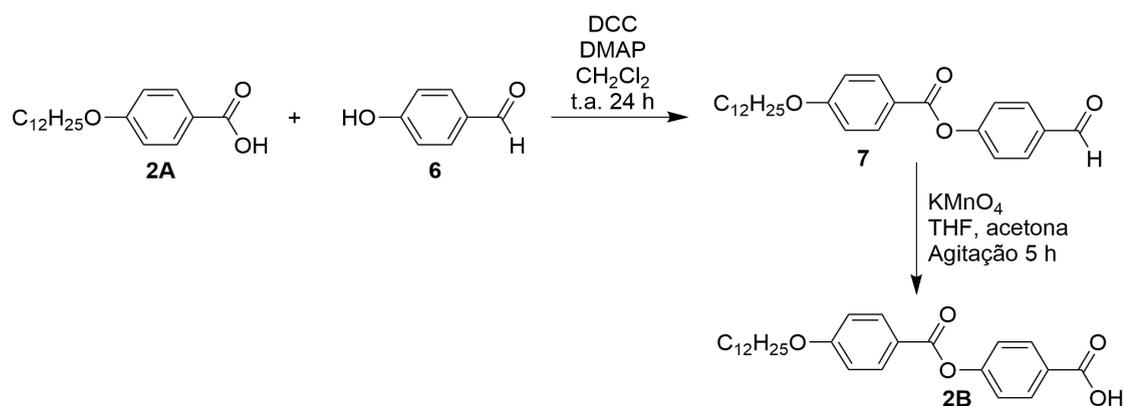
Figura 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **5** e atribuição dos hidrogênios.

Nele é possível observar dois dupletos em campo baixo que são atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. O dubleto em 8,00-7,95 ppm referente aos hidrogênios 2 e 4, orto ao grupo carboxílico e o dubleto mais blindado, em 6,92-6,88 ppm, refere-se aos hidrogênios 3 e 5, orto ao grupo alcoxi. Em campo alto, na região alifática do espectro, observa-se um tripleto em 4,03-3,97 ppm referente aos hidrogênios 6 ligados diretamente ao oxigênio do grupo alcoxi (-OCH<sub>2</sub>-), um multipletto entre 1,86-1,73 ppm referente aos hidrogênios 7 beta ao oxigênio do grupo alcoxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), um multipletto centralizado em 1,27 ppm, referentes aos

demais hidrogênios alfa da cadeia alifática, e um tripleto em 0,88 ppm referente ao hidrogênio 8 metilênico no final da cadeia (-CH<sub>3</sub>). Além desses sinais, um singlete em 3,88 ppm, cuja integração é 3, está relacionado ao metil do grupo funcional éster, em relação aos hidrogênios 1, confirmando sua permanência após a reação.

Após a obtenção do intermediário **5**, realizou-se a desproteção do grupo éster da molécula a partir de uma reação de hidrólise básica, utilizando KOH como base, em etanol e água para a formação do composto **2A** (Esquema 3). Nestas condições o éster se transforma no seu respectivo sal, que então é adicionado HCl para acidificar o meio, e assim favorecer a protonação do oxigênio do ácido carboxílico. A determinação do ponto de fusão do produto confirmou o comportamento líquido-cristalino já conhecido para o ácido 4-dodeciloxibenzoico, com as seguintes transições: Cr- 93 °C - SmC - 132 °C - N - 137 °C - Iso (Cr - 95 °C - SmC - 129 °C - N - 137 °C - Iso)<sup>31</sup>. A grande alteração nas temperaturas de transição entre **5** e **2A** é um forte indicativo de que a hidrólise ocorreu conforme planejado. Isso foi ratificado através do espectro de RMN de <sup>1</sup>H, demonstrando a ausência do sinal do hidrogênios metilênicos do éster metílico na região de 3,88 ppm. Vale ressaltar que os procedimentos experimentais de todas as sínteses estão detalhadamente descritos em 7. Seção Experimental, juntamente com todos os espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

Seguidamente, preparou-se o braço **2B** empregando uma rota de 2 etapas (Esquema 5). Inicialmente realizou-se uma esterificação de Steglich entre **2A** e o 4-hidroxibenzaldeído (**6**), resultando no aldeído **7**. Este, por sua vez, foi oxidado pela ação de KMnO<sub>4</sub> em THF e acetona (esquema 4), resultando em **2B**.



Esquema 4: Representação da síntese da molécula **2B**.

O reagente DCC (N,N'-diciclohexilcarbodiimida) empregado na síntese de **7** age como um nucleófilo formando um intermediário reativo com **2A**, esse intermediário reativo pode sofrer reações laterais, pois o ataque da espécie nucleofílica pode acontecer nos dois carbonos eletrofílicos presente na estrutura, assim, o catalisador DMAP (4-dimetilaminopiridina), substitui o DCC com o ataque nucleófilo a Carbonila de interesse, liberando DHU (N,N'-diciclohexiluréia) derivado do DCC, por fim, a hidroxila da molécula **6** ataca esse novo intermediário entre **2A** e o catalisador DMAP mais reativo, e forma o produto final Ester **7**, como ilustrado na figura 15 .

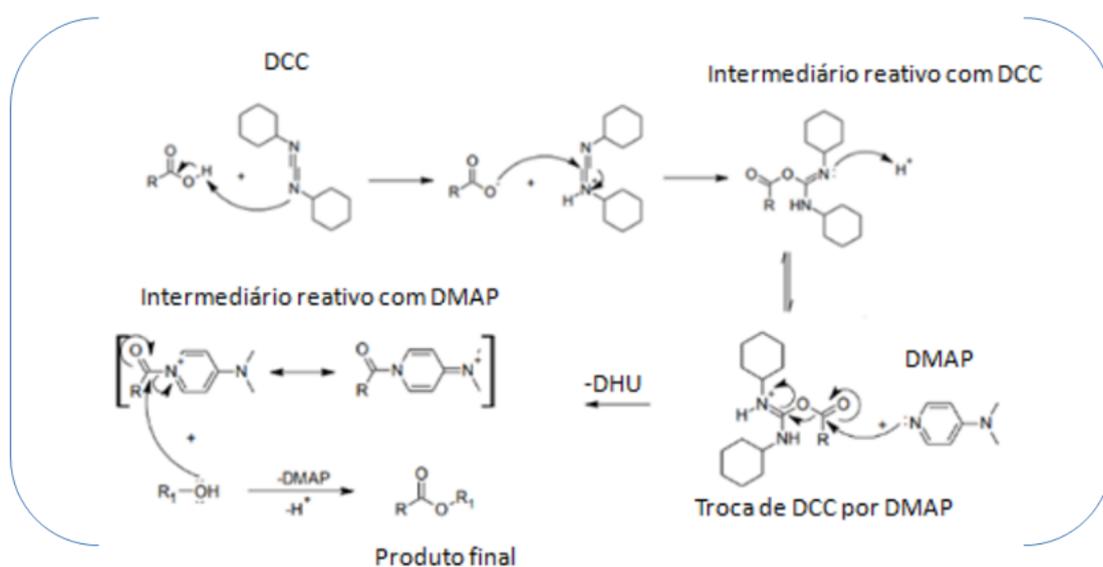


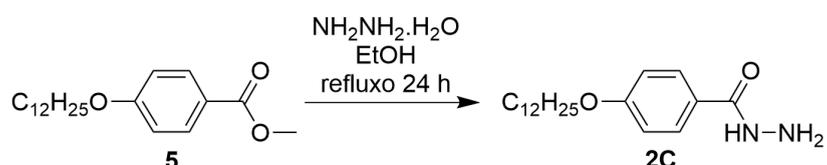
Figura 15: Ilustração do mecanismo adaptado da formação da molécula **7**.<sup>35</sup>

Os métodos utilizados para a separação do DHU com os produtos foram a filtração ao término da reação de Steglich, separando o DHU insolúvel (sólido branco) do restante que se encontra solúvel na solução. O solvente foi retirado a pressão reduzida e com o sólido obtido foi realizada a maceração do produto em etanol, almejando a retirada completa dos resíduos de DHU, passando para as próximas etapas para a formação do composto **2B**, como descrito anteriormente.

A confirmação da síntese de **7** se deu pelo aparecimento do sinal do aldeído em relação ao espectro de **2A** na região de 10 ppm, e o aparecimento de mais dois dubletos na região aromática referente a conexão do anel aromático extra. Para o

RMN de  $^1\text{H}$  do produto **2B**, observou-se a ausência do sinal do hidrogênio do aldeído, o que é um indicativo da sua oxidação, e um maior deslocamento dos dubletos referentes aos hidrogênios aromáticos.

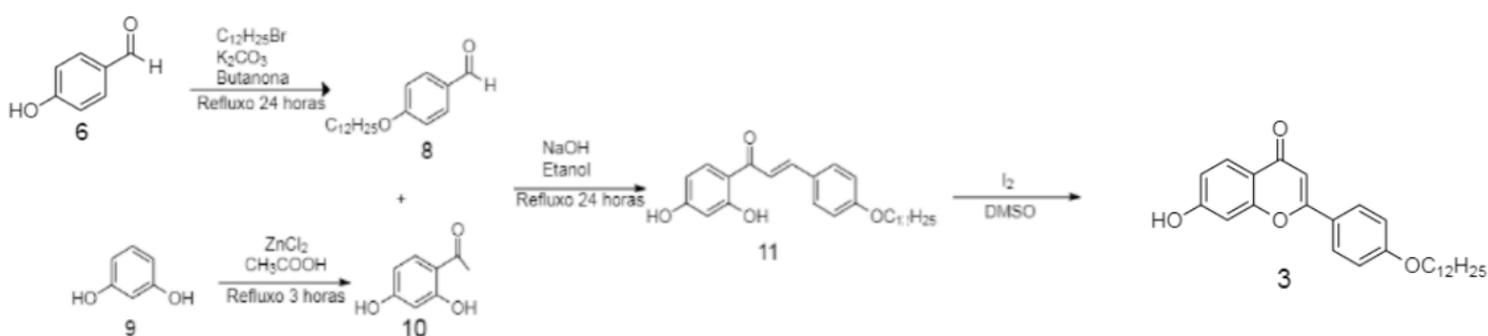
O último braço seria obtido a partir do intermediário **5** preparado anteriormente, empregando uma reação de substituição nucleofílica acílica com hidrazina em etanol, resultando diretamente na hidrazida **2C** (Esquema 5). Entretanto, por falta de tempo hábil, esse produto não pôde ser preparado.



Esquema 5: Representação da síntese da molécula **2C**.

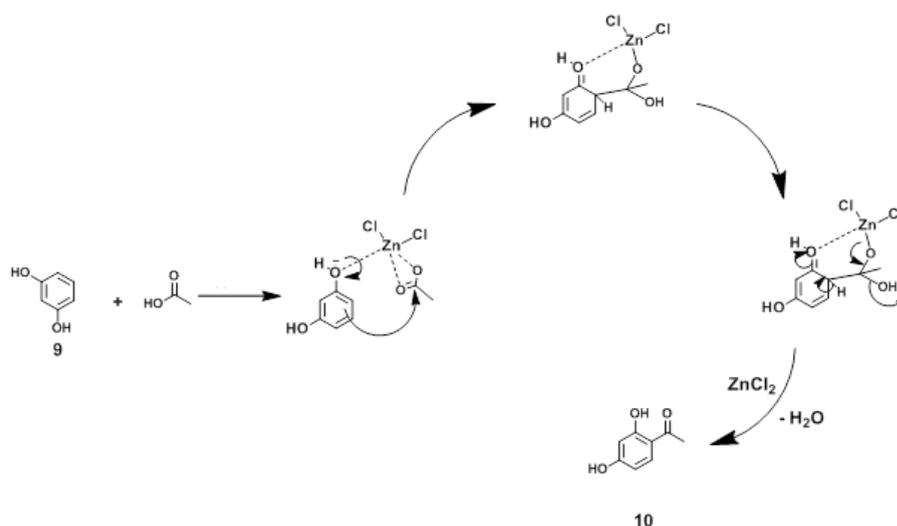
### 5.1.1 SÍNTESE DA UNIDADE CENTRAL

Em paralelo com a síntese dos braços conectores, foram realizadas diversas tentativas de síntese da unidade central **3**, a partir da qual seriam obtidas as moléculas que se almejava chegar neste projeto (**1A**, **1B** e **1C**), conforme representado no Esquema 6, e discutido adiante. A síntese iniciaria pelo preparo do aldeído de cadeia longa **8** através da alquilação do reagente comercial **6**, e uma acilação na molécula **9** para obtenção do composto **10**. Posteriormente, seria realizada uma reação de condensação aldólica entre os intermediários **8** e **10**, para gerar a chalcona **11**. Por fim, uma ciclização oxidativa resultaria na unidade central desejada (**3**).



Esquema 6: Representação da síntese da unidade central **3**.

A síntese e caracterização da molécula utilizada como unidade central, o composto (**10**), se deu através de uma acilação de Friedel-Crafts com resorcinol (**9**) em meio a ácido acético e cloreto de zinco (um ácido de Lewis, que atua como catalisador). Essa reação se baseia numa substituição eletrofilica aromática, onde um dos ligantes do anel, neste caso o hidrogênio, é substituído por uma espécie eletrofilica, neste caso a carbonila do ácido acético (esquema 7). O mecanismo proposto desta etapa se baseia na formação do complexo de zinco penta coordenado a 1 oxigênio do resorcinol, a 2 oxigênios do ácido acético e dois cloros. Ocorre, a partir da complexação, um ataque nucleófilo do anel aromático do resorcinol (**9**) no carbono eletrofilico do da carbonila (proveniente do ácido), formando um complexo de zinco tetracoordenado. Por fim, é tratado com H<sub>2</sub>O/HCl, para poder quebrar o complexo de cloreto de zinco formado e obter o produto desejado (**10**), como mostrado no esquema 7. A confirmação da obtenção do produto deu-se inicialmente através da medida do ponto de fusão, o qual ficou em 144,3 °C, dentro da faixa esperada quando comparado com dados obtidos na literatura (146 °C)<sup>38</sup>. Posteriormente, a estrutura foi confirmada através de RMN de <sup>1</sup>H (figura 16).



Esquema 7: Mecanismo de reação para formação de **10** adaptado de Naeimi, et al., 2014<sup>38</sup>.

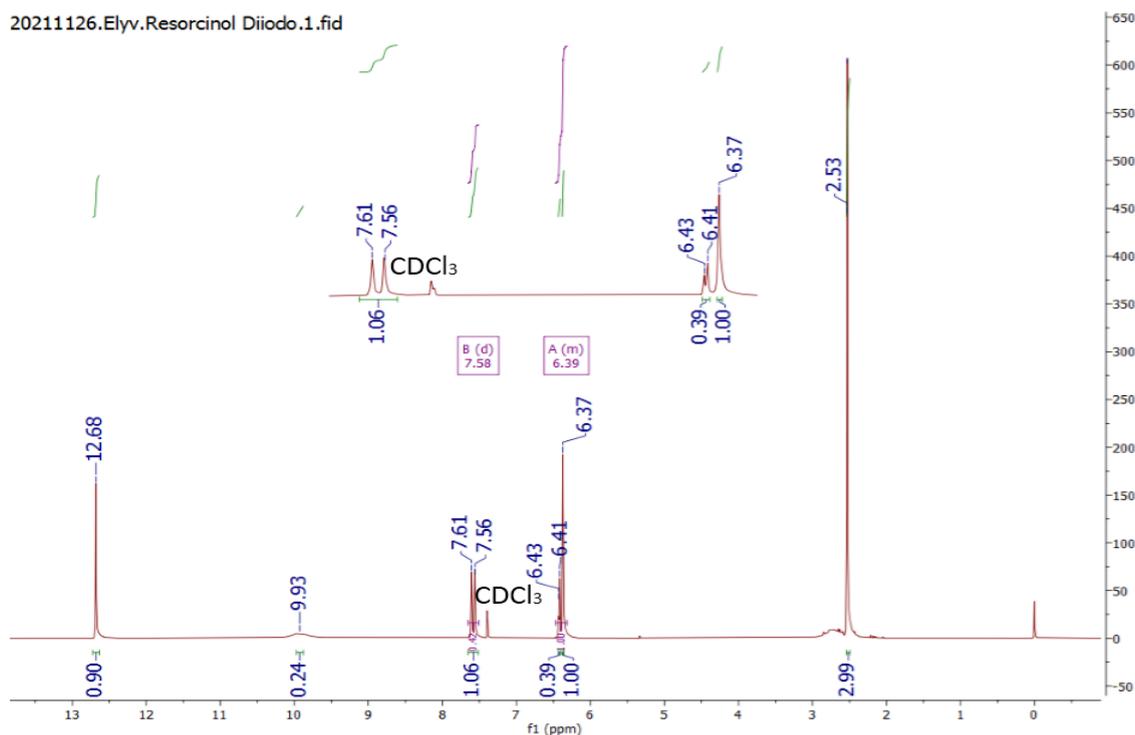


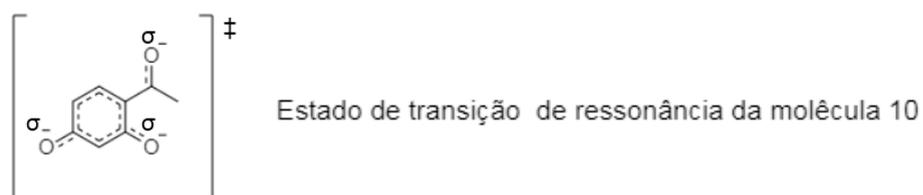
Figura 16: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da molécula **10**.

O RMN de hidrogênio da molécula **10**, apresentou os sinais de anéis aromáticos tri substituídos, indicando que houve a substituição de um hidrogênio do anel por um grupo acilo, e além disso, o aparecimento do singlete referente a metila em 2,50 ppm confirma a acilação da molécula **9**.

Em paralelo a síntese de **10**, foi realizado o preparo da molécula **8**, pela alquilação do reagente comercial 4-hidroxibenzaldeído (**6**), usando a mesma metodologia e com os mesmos mecanismo de reação discutido na seção 6.2. A única diferença é na etapa de purificação, haja visto que o produto é um óleo. Na reação de formação do aldeído **10**, foi adicionado o reagente de partida **6** em excesso, para que todo o bromododecano fosse consumido, sobrando como impureza o próprio 4-hidroxibenzaldeído, sendo possível ser removido por extração líquido-líquido. Após o término de 24 horas de refluxo, o produto obtido se tratava de um óleo amarelado. A purificação foi realizada adicionando-se acetato de etila e lavando a fase orgânica com solução de hidróxido de sódio (5%), com intuito de extrair o 4-hidroxibenzaldeído para fase aquosa, e deixando na fase orgânica apenas a



metodologia testada<sup>37</sup> usou 5 equivalentes da base KOH (hidróxido de potássio), sendo o resultado negativo. Esse excesso de base é necessário para inicialmente desprotonar as hidroxilas ligadas ao anel aromático para posteriormente favorecer a formação do enolato produzido pela abstração do hidrogênio alfa à carbonila da molécula **10**. Porém, nenhuma dessas condições foi efetiva para a condensação aldólica. Um dos motivos que pode ter atrapalhado esta etapa é em relação a desprotonação das hidroxilas, e conseqüentemente, a formação do carbânion da molécula **10**, que se apresenta como um híbrido de ressonância onde coexiste dois oxigênios carregados negativamente (esquema 8).



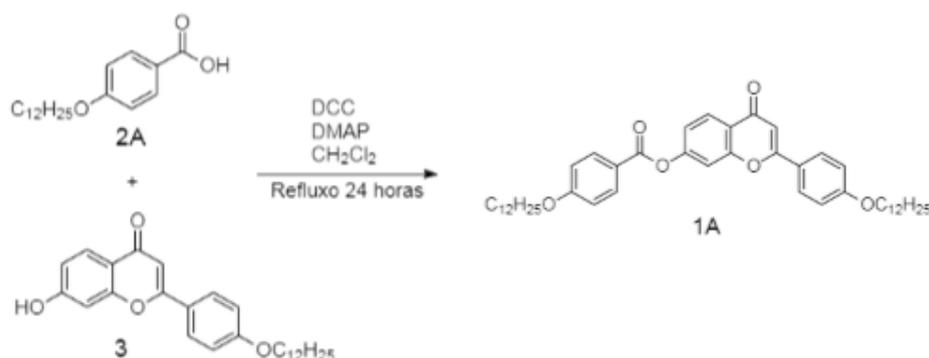
Esquema 8: Representação do estado de transição

Com base em algumas comparações com moléculas da literatura, aparentemente o excesso de hidrogênios ácidos têm afetado a efetividade do meio básico na formação do enolato necessário para a condensação aldólica. Com base nisso, outra condição que tentou ser empregada foi em meio ácido, utilizando ácido sulfúrico em etanol, conforme metodologia já empregada pelo grupo para reações de condensação aldólica. Mas para o caso em questão, essa também não foi efetiva. Com a impossibilidade, até o momento, de produzir a chalcona **11** e conseqüentemente o centro **3**, não foi possível prosseguir com o preparo dos produtos **1A-C**. Sendo assim, com o tempo se esgotando, partiu-se para o preparo do produto alternativo **1D**. Ele foi planejado para evitar alguns problemas sintéticos observados até o momento e será melhor descrito mais adiante.

### 5.1.2 SÍNTESE DAS MOLÉCULAS ALVO

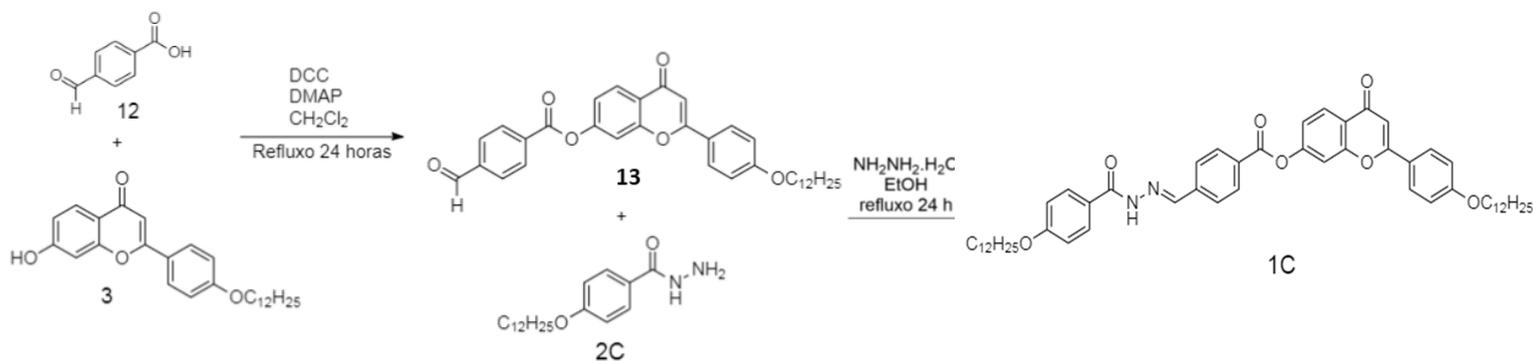
Com os braços e a unidade central preparados, partiria-se para a síntese dos produtos finais. Porém conforme descrito anteriormente, o intermediário **3** não foi obtido até o momento. De qualquer forma, manteve-se aqui o planejamento de síntese dos produtos, pois novas tratativas serão feitas na esperança de que o intermediário e produtos possam ser obtidos.

Para as moléculas **1A** e **1B**, a conexão entre as duas partes seria realizada através de uma esterificação empregando a metodologia de Steglich, conforme ilustrado no Esquema 9 para o produto **1A**, obtido a partir de **2A** e **3**. O produto **1B** seria sintetizado de forma análoga, porém usando os intermediários **2B** e **3**.



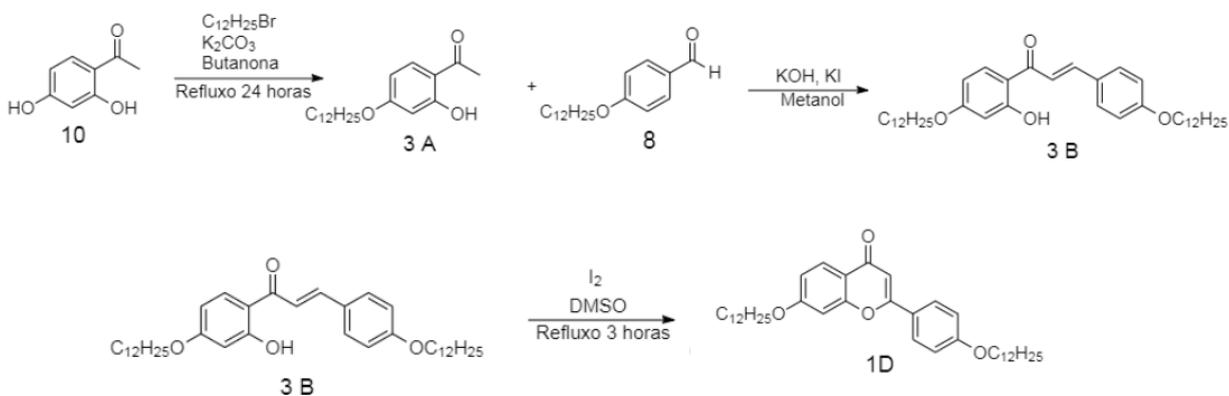
Esquema 9: Síntese da molécula alvo **1A**.

Para a obtenção do produto **1C**, uma rota um pouco mais longa seria necessária (Esquema 10). Inicialmente a esterificação entre o reagente comercial **12** e o intermediário central **3** empregando DCC/DMAP, resultaria no intermediário **13**, a reação deste com a hidrazida **2C**, resultaria na formação do último produto final, o **1C**.



Esquema 10: Representação da síntese da molécula **1C**.

Como as moléculas anteriores não foram obtidas, e com o tempo hábil se esvaindo, partimos para o preparo do produto **1D**, que contornou alguns problema observados nas sínteses anteriores, como a ausência do elevado número de hidrogênios fenólicos no intermediário usado na condensação aldólica. A síntese planejada está apresentada no esquema 11, onde percebe-se a decisão de já inserir a longa cadeia alifática nas etapas iniciais da síntese. Dessa forma, a metodologia partiu da alquilação da molécula **10**, resultando em um novo intermediário **3A**, o qual foi posteriormente submetido a uma condensação aldólica com a molécula **8**, resultando em outro intermediário chalcona, denominado como **3B**. Uma posterior ciclização oxidativa foi realizada para dar origem a molécula final **1D**.



Esquema 11: Representação da síntese da molécula **1D**.

Partindo-se da molécula **10**, se deu início com a síntese de **3A**, empregou-se uma alquilação de Williamson em meio à carbonato de potássio e bromododecano, as condições e o mecanismo reacional é a mesma já discutido no início da seção 6.1, ilustrado pela figura 13. A confirmação de conversão do reagente de partida deu-se inicialmente através da medida do ponto de fusão, o qual ficou em 52 °C. Neste caso, por não achar o valor do ponto de fusão desta molécula na literatura, impossibilitou a comparação das mesmas. Posteriormente, a estrutura e pureza foram confirmadas através de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 18).

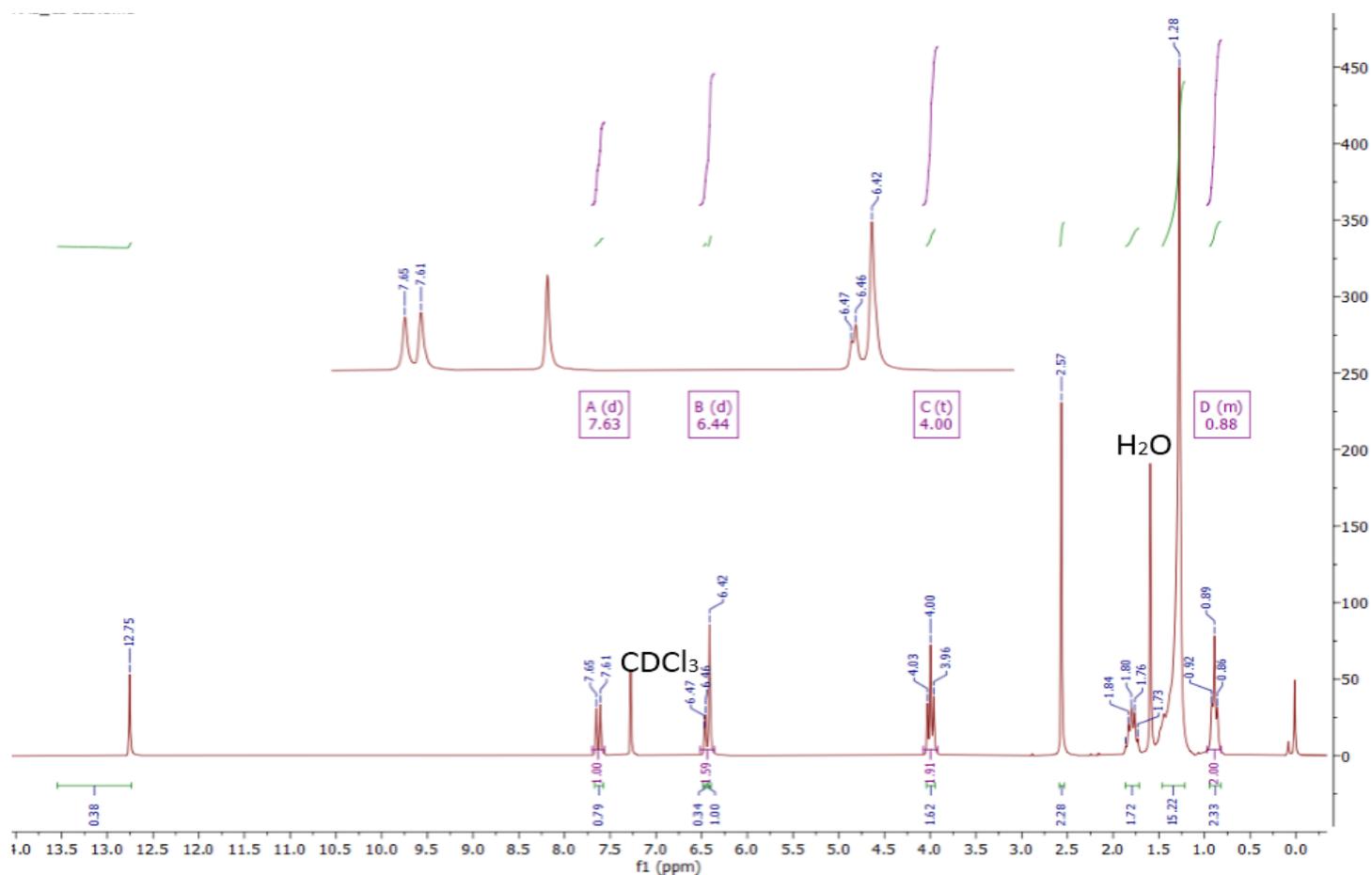


Figura 18: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  molécula **3A**.

No espectro de RMN de hidrogênio da molécula **3A**, percebe-se o desaparecimento do singlete mais alargado em 9,93 ppm, referente ao hidrogênio da hidroxila para ao grupo acilo, e o surgimento dos sinais da cadeia alquílica, confirmando assim, a esterificação de **10**. Após a obtenção do intermediário **3A**, iniciou-se a tentativa de produzir a chalcona **3B**. Para isso, optou-se pela metodologia em meio básico, utilizando hidróxido de potássio (KOH) e metanol.

Para o intermediário **3B**, após o tempo reacional, o sólido formado (derivado da chalcona), foi vertido em água e extraído com acetato de etila, com o intuito de todo o sal de KOH presente no produto impuro, seja passado para a fase aquosa. Por fim, como o aldeído **8** é colocado em excesso e o mesmo é solúvel em etanol, a recristalização é feita em etanol. Assim, obteve-se a separação do produto com aldeído do meio. O mecanismo dessa reação envolve a abstração do próton da metila pela base  $\text{OH}^-$ , formando o enolato, e um posterior ataque nucleófilo do mesmo na carbonila do aldeído. Posteriormente, o oxigênio com carga negativa abstrai um próton do meio reacional, e em seguida, ocorre uma eliminação ( $\text{E}_1\text{Cb}$ ) para formação da ligação dupla da chalcona.

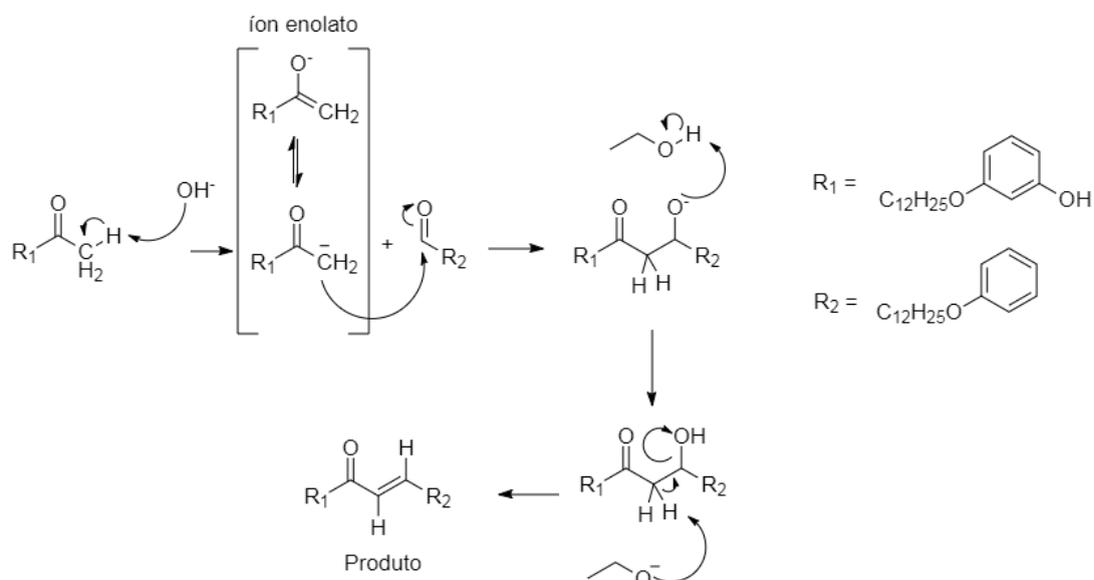


Figura 19: Ilustração adaptada do mecanismo de formação da molécula **3B**.<sup>40</sup>

A sua confirmação, obteve-se através do RMN de  $^1\text{H}$  (figura 20) e seu ponto de fusão foi medido pelo MOLP, sendo igual a 82 °C. Como essa molécula com cadeia alquílica de doze carbonos é inédita, não pode-se comparar com a literatura.

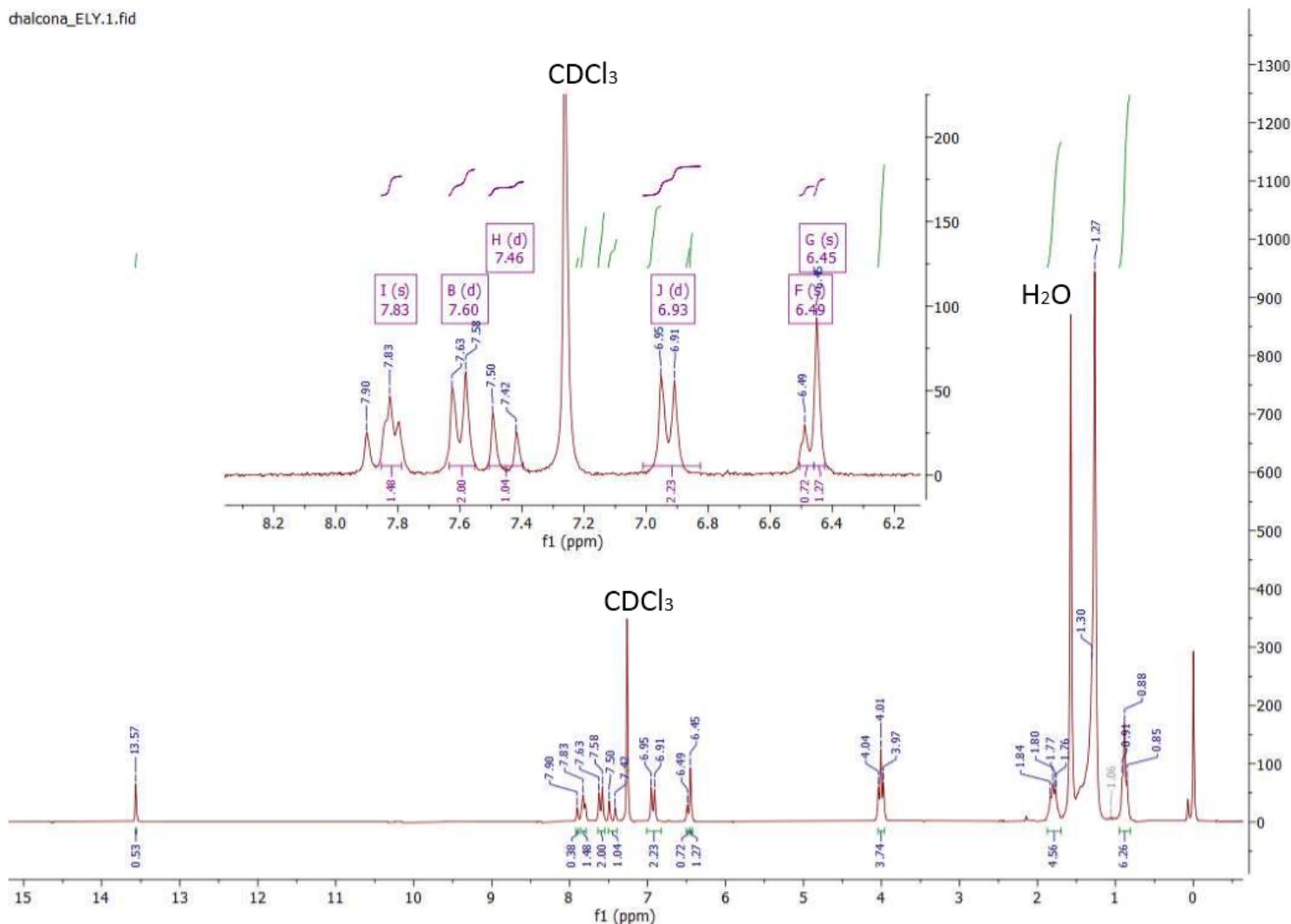


Figura 20: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da molécula **3B**.

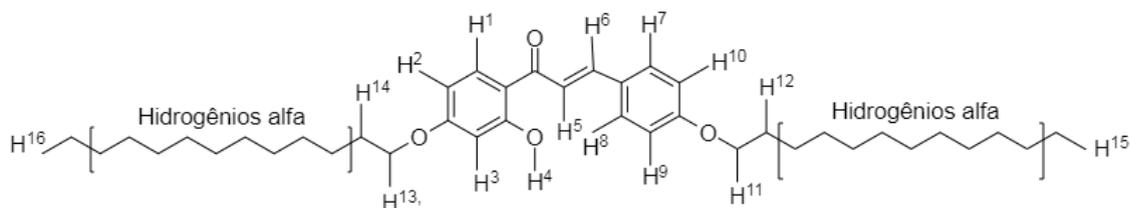


Figura 21: Representação dos prótons em ordem numérica da molécula **3B**.

Analisando o espectro de RMN de hidrogênio da molécula **3B**, é possível confirmar a ocorrência da condensação aldólica e, conseqüentemente, a formação da chalcona. Primeiramente observa-se o desaparecimento dos singletos referentes ao hidrogênio da metila da molécula **3A** (em 2,57 ppm) e do aldeído do composto **8**. Além disso, tem-se o surgimento de dois dubletos sobrepostos 7,70-7,92 ppm referente aos hidrogênios H<sup>5</sup> e H<sup>6</sup>. Os dubletos em 7,60 ppm e 6,93 ppm são provenientes do precursor **8**, sendo atribuídos a H<sup>7</sup> (magneticamente equivalente a H<sup>8</sup>) e H<sup>9</sup> (equivalente a H<sup>10</sup>). Já o dubleto em 7,46 ppm provém do precursor **3A** referente ao H<sup>1</sup>, e o multiplete em 6,45 ppm refere-se a uma sobreposição dos hidrogênios H<sup>2</sup> e H<sup>3</sup>. Observa-se também o sinal do hidrogênio da hidroxila em 13,57 ppm.

Com a molécula **3B** sintetizada, finalmente pode-se dar início a síntese da molécula final **1D**, empregando I<sub>2</sub> (iodo) e DMSO sobre refluxo. Após o término reacional, a mistura foi adicionada uma solução de tiosulfato de sódio, com intuito de retirar o iodo do meio através da reação:  $2S_2O_3^{2-}(\text{aquoso}) + I_{2(s)} \rightarrow S_4O_6^{2-}(\text{aquoso}) + 2I^-(\text{aquoso})$ . Assim, o produto ciclizado precipitou e foi vertido em acetato de etila e lavado com uma solução de sulfato de sódio, para remover o dimetil sulfóxido que vai para a fase aquosa. Por fim, foram feitos testes em cromatografia de camada delgada (CCD), com diferentes misturas de solventes, com o objetivo de averiguar quais as melhores condições da técnica que permitam com que seja feita a leitura dos fatores de retenção do precursor **3B** e do produto da ciclização. Esses experimentos são de extrema importância para a identificação do produto inédito. A continuação para a purificação se deu via coluna cromatográfica no isolera, aplicando um gradiente de concentração no eluente, começando uma de 0% de acetato em hexano até 30 % de acetato em hexano. Com essa técnica, analisou-se que a composição da

primeira fração coletada estava impura. Assim, uma nova purificação por coluna foi realizada, utilizando as mesmas condições, pois, os testes antecessor por CCD, mostram um bom RF das manchas. Após a segunda purificação, obteve-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  demonstrado na figura 23 de forma mais pura, mas ainda com alguns resquícios de impurezas,. Fazendo a CCD desse produto mais puro, percebeu-se uma mancha, praticamente sobreposta a mancha do produto com mostrado na figura 22.

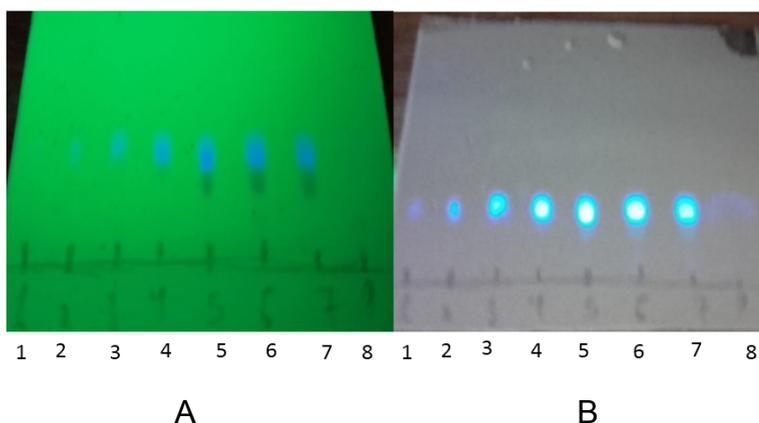


Figura 22: CCD da segunda purificação de **1D**

Analisando as CCD em relação aos tubos das amostras coletadas da segunda purificação via isolera, observa-se que na lâmpada UV em A, que os tubos 5-8 contém impureza que não são luminescentes como o produto. Em B temos a lâmpada UV que mostra que o produto se encontra em todos os tubos presentes, mas, como sabemos que apenas os tubos 1-4 está puro, apenas estes foram utilizados para obtenção do produto final, e como nos demais observa-se que há bastante produto ainda junto com a impureza, esse é um dos principais motivos de obter um rendimento tão baixo. Mesmo coletando apenas os tubos de 1-4, o espectro (figura 23) continuou contendo algumas impurezas, apesar das intensidades dos picos serem relativamente baixas. Outros procedimentos poderiam auxiliar na purificação do produto final, como a maceração ou recristalização em algum solvente ou fazer uma nova coluna com diferentes gradientes (%) dos solventes.

220216.Ely.CR 1 4.1.fid

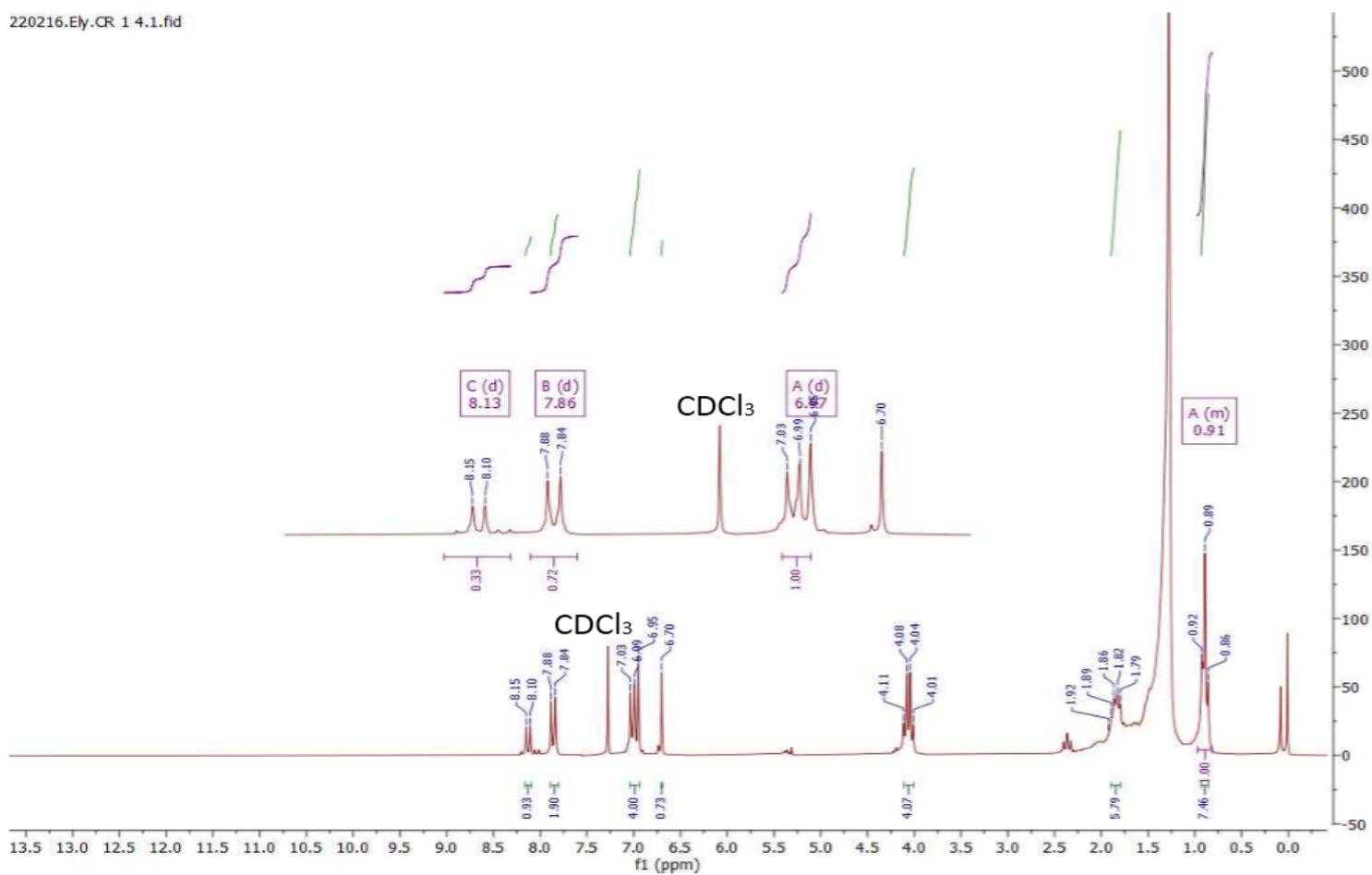


Figura 23: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da molécula **1D**.

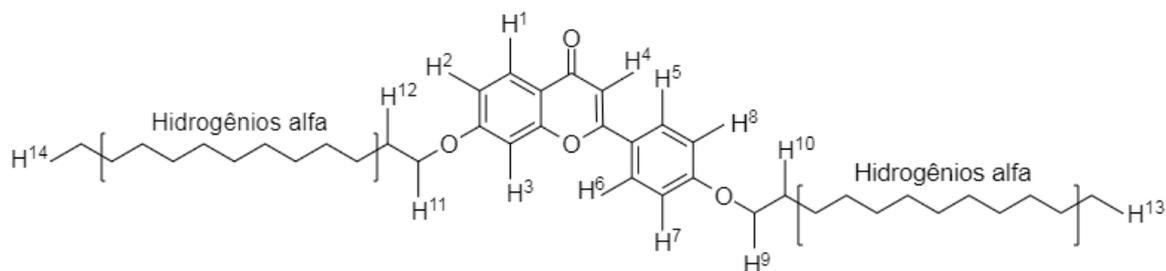


Figura 24: Representação dos prótons em ordem numérica da molécula **1D**.

O espectro mostra a confirmação da ciclização, onde temos o desaparecimento do sinal singlete do hidrogênio da hidroxila da molécula **3B** em 13,57 ppm, o

desaparecimento dos sinais dos hidrogênios H<sup>5</sup> e H<sup>6</sup> (Figura 21) da chalcona **3B**, e o surgimento de um singleto em 6,70 ppm, referente ao hidrogênio 4 da molécula **1D** confirmando a eliminação (E<sub>2</sub>). O ponto de fusão e as investigações luminescente e líquido cristalina, serão discutidas nas próximas seções, referente a molécula final **1D**.

### 5.1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Para as medidas de absorção e emissão, foi preparada uma solução da molécula 1D com concentração de  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> em diclorometano. Essa concentração foi necessária para não exceder a absorbância máxima (maior que 1), caso contrário a relação entre absorbância e concentração não estaria dentro da linearidade esperada. O espectro obtido está apresentado na Figura 25 A, onde se observam duas bandas, uma menos intensa em 390 nm, e outra em 315 nm, referente a banda mais intensa.

Conhecendo-se o espectro de absorção, utilizou-se o comprimento de onda referente a absorção máxima para poder gerar o respectivo espectro de emissão, como mostrado na figura 25 B. O espectro obtido apresenta uma banda de emissão máxima em 440 nm. Como a molécula não foi excitada na absorção máxima da segunda banda menos intensa de absorção, não é possível saber se a molécula emite em outro comprimento de onda.

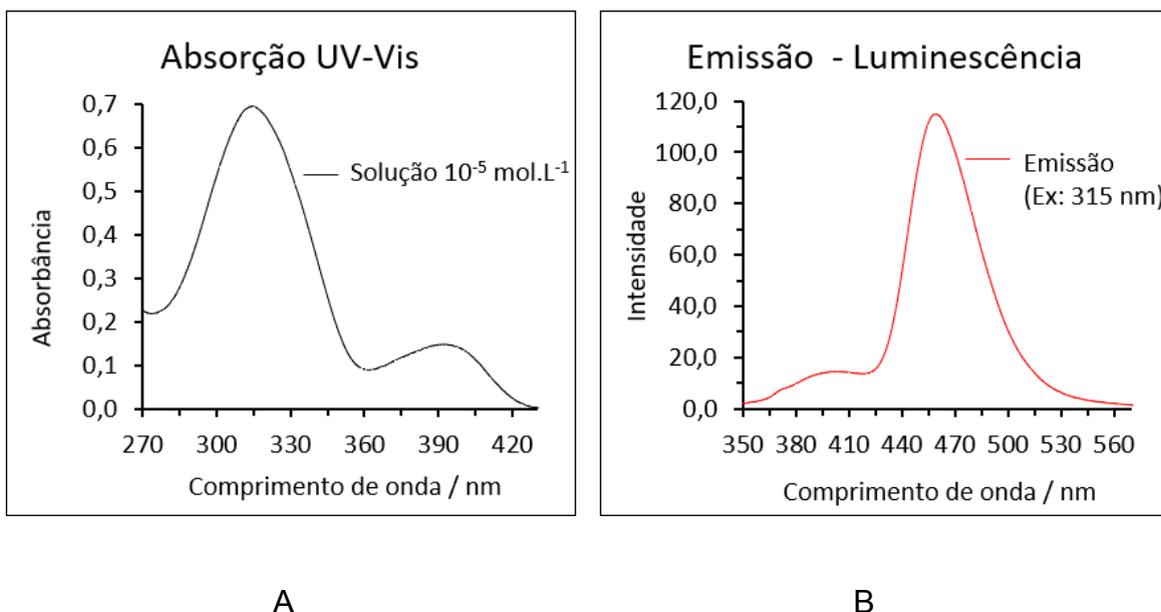


Figura 25: Espectro de absorção e emissão obtido para a molécula molécula **1D**

#### 5.1.4 RENDIMENTO QUÂNTICO

Como já discutido na seção 3.4, quando se trata de uma molécula luminescente, com uma determinada absorção e emissão, como no caso da molécula alvo deste projeto 1D, pode-se obter o rendimento quântico. Existem duas maneiras de obter o rendimento quântico. Uma fornece o rendimento quântico relativo, que consiste em utilizar a equação 2, empregando dados obtidos a partir das leituras espectroscópicas de compostos luminescentes padrões. Esses dados são a área de absorbância no espectro da molécula a ser analisada (**1D**), a área de absorção no espectro de um padrão, cujo rendimento quântico já é conhecido e o próprio rendimento quântico do padrão. Partindo da relação matemática entre eles obtém-se o rendimento quântico relativo do composto em análise (**1D**). A outra maneira, empregada durante esse trabalho, utiliza a Esfera Integradora, que automaticamente gera o valor da razão de fótons emitidos por fótons absorvidos, que é demonstrada pela equação 1. Dessa forma, obtém-se o rendimento quântico absoluto, que apresenta valores mais exatos do que o relativo.

Para obtenção de um rendimento quântico ideal na esfera integradora, o valor de absorbância tem que ser o mais próximo de 0,1. Além disso, o comprimento de onda mínimo operado pelo equipamento é de 350 nm. Por isso optou-se por utilizar

o comprimento de onda 350 nm empregando uma solução mais diluída que  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Essa diluição foi realizada adicionando solvente na própria cubeta que estava sendo lida no espectrofotômetro. Quando a leitura de absorvância ficou mais próxima de 0,1 possível (0,082), as medidas de rendimento quântico foram realizadas. As cinco leituras na Esfera forneceu um rendimento quântico absoluto médio de:  $\Phi_f = 18,7 \%$

QuantumYield	QY(Corrected)	Factor a	Abs
---	---	---	---
0.189	---	---	0.082
0.185	---	---	0.082
0.187	---	---	0.081
0.187	---	---	0.081
0.189	---	---	0.081

Tabela 1: Rendimentos Quânticos e suas respectivas absorvâncias de medidas.

O rendimento quântico de 18,7 %, mostra que a molécula final **1D** absorve muito mais do que emite, ou seja, apenas 18,7 % dos fótons absorvidos são reemitidos na forma de luz. Como a instrumentação de emissão não mede o tempo a qual ocorre a desativação do estado excitado para o estado de menor energia, não foi possível obter informações se a emissão está relacionada à fluorescência ou à fosforescência.

### 5.1.5 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E LÍQUIDO CRISTALINAS

A investigação térmica para tentar identificar as possíveis mesofases exibidas pelos cristais líquidos, pode ser feita por diversas técnicas, desde o uso de microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) equipado com sistema de aquecimento de amostras, como também calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raios X (XRD). No caso do trabalho em questão, foram realizadas medidas de MOLP e DSC, as quais já forneceram informações suficientes.

Pela MOLP foi possível analisar se o composto final **1D** apresenta mais transições de fases, pois, quando uma mesofase de CL é colocada sob análise de MOLP (com

um sistema de aquecimento e resfriamento controlado), é possível observar a formação de texturas fluidas e coloridas. O padrão de textura está intimamente relacionado com o tipo de CL. Por isso, neste trabalho foi empregada a MOLP com controlador de temperatura. Esperava-se que, se o composto **1D** transitasse para uma mesofase líquido cristalina, partindo do estado cristalino ou líquido isotrópico (durante aquecimento e resfriamento, respectivamente) seria possível observar isso via a formação de texturas características de CL. Então, para essa análise, empregou-se uma taxa fixa de variação de temperatura. A partir da técnica observou-se que o material não apresentou comportamento de CL. Pela tabela 2 e 3, podemos ver os resultados obtidos para as temperaturas de transição no aquecimento e resfriamento, e na figura 26 temos as fotografias digitais obtidas durante o processo.

#### AQUECIMENTO

Temperatura	Observações
25 °C	Sólido cristalino
53,9 °C	Transição sólido cristalino - líquido isotrópico
61 °C	Líquido isotrópico

Tabela 2: Temperaturas de transições da molécula **1D** obtidas durante aquecimento observadas por MOLP.

#### RESFRIAMENTO

Temperatura	Observações
61 °C	Líquido isotrópico
49 °C	Transição líquido isotrópico - sólido cristalino
45 °C	Sólido cristalino

Tabela 3: Temperaturas de transições da molécula **1D** obtidas durante o resfriamento observadas por MOLP.



Figura 26: Imagens das transições de fases obtidas no resfriamento. A - 45 °C, B - 47 °C, C - 45 °C.

A análise por MOLP demonstrou que a molécula alvo sintetizada por esse projeto (**1D**) não se trata de um cristal líquido. As figuras 26 A e B, obtidas no processo de resfriamento a partir do estado líquido, mostram a transição de fase do líquido isotrópico para o sólido cristalino, com a formação de estruturas de contornos retos, pontiagudos e cujo crescimento ocorre de forma uniforme, como cristais microscópicos. Isso é um forte indício da cristalinidade do material, ou seja, a ausência de comportamento mesomórfico. Observa-se ainda que o material não demonstra uma característica de fluidez, o que também seria esperado para um Cristal Líquido.

A análise apresentada acima foi realizada no resfriamento por 2 motivos importantes. O primeiro deles é que no resfriamento a formação de cristais ou texturas líquido-cristalinas é mais facilmente observada, com formação de imagens mais nítidas e melhor interpretáveis. O segundo motivo é que alguns cristais líquidos apresentam mesofases metaestáveis, que são observadas apenas no processo de resfriamento a partir do estado líquido, os chamados Cristais Líquidos monotrópicos. Como no resfriamento nenhum mesomorfismo foi observado, isso também já exclui a possibilidade de mesofases no aquecimento. Quando o material apresenta mesomorfismo no aquecimento e no resfriamento, é denominado de enantiotrópico.

Para a confirmação dos resultados obtidos pelo MOLP, foi realizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que se trata de uma análise térmica, que possibilita identificar as mudanças de transições de fases, e as temperaturas e energias envolvidas no processo. Foram realizadas duas corridas de aquecimento e resfriamento, englobando as temperaturas de -30 a 80 °C, com taxa de variação de

temperatura de 10 °C/min. O gráfico obtido da molécula final (**1D**) está apresentado a seguir (figura 27).

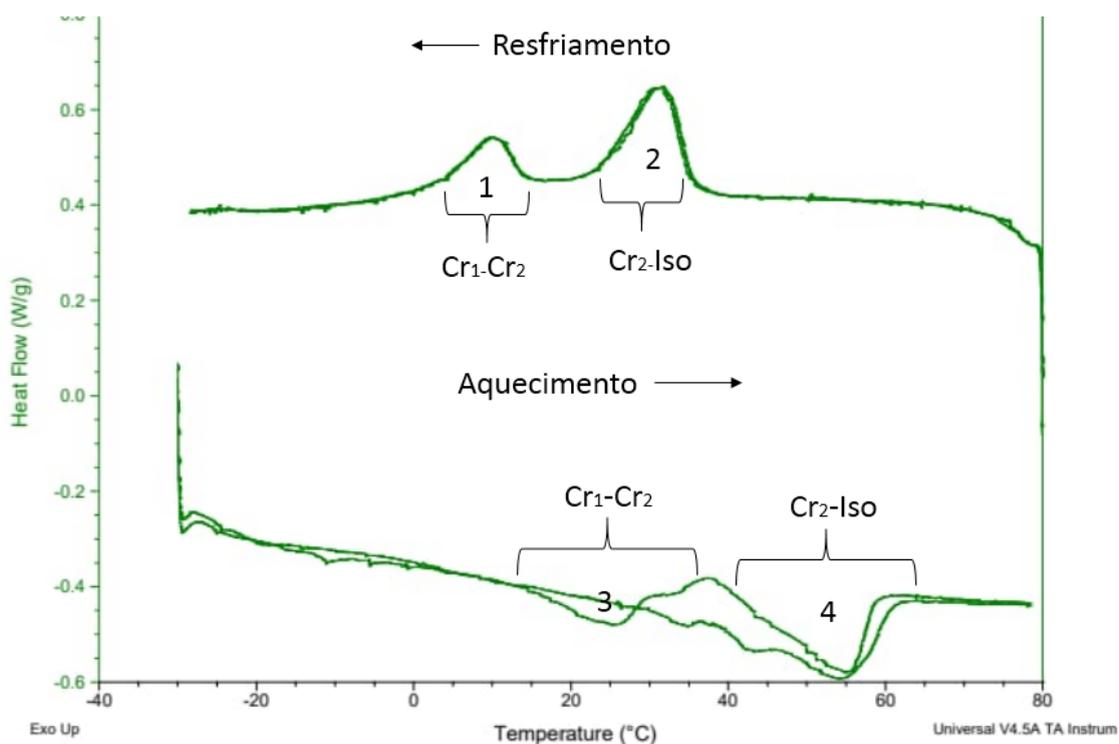


Figura 27: Espectro de calorimetria diferencial de varredura da molécula **1D**.

Analisando a figura 27, temos a curva de aquecimento, apresentando dois sinais de transição, e a curva de resfriamento, que também apresentou dois sinais de transição. De acordo com o observado por MOLP, esperava-se dessa análise apenas um sinal no aquecimento e resfriamento, referente a transição do sólido cristalino para o líquido isotrópico, e do líquido isotrópico para o sólido cristalino respectivamente. A ausência da observação desta segunda transição por MOLP decorre do fato de que não é possível resfriar a amostra até as temperaturas necessárias para a observação da segunda transição. De qualquer forma, essa segunda transição possivelmente está relacionada à uma nova transição entre fases cristalinas, onde as moléculas acabam se rearranjando e adotando nova organização molecular.

No aquecimento, temos a primeira transição endotérmica a uma temperatura de 25 °C, referente a uma possível transição de um sólido cristalino ( $Cr_1$ ) para um outro sólido cristalino ( $Cr_2$ ), mas com uma reorganização das moléculas. A segunda transição ocorre em 55 °C, sendo referente a transição endotérmica do sólido cristalino ( $Cr_2$ ) para o líquido isotrópico (Iso), ou seja, a fusão. No resfriamento temos a transição exotérmicas Iso- $Cr_2$  em 32 °C e  $Cr_2$ - $Cr_1$  em 10 °C respectivamente. O padrão de duas transições de fase, conforme observadas na figura 31, poderiam ser erroneamente atribuídas à existência de uma mesofase líquido-cristalina. Entretanto, pela análise no MOLP no resfriamento, fica claro que o material se apresenta como um sólido comum, com a transição direta do estado líquido para o sólido. Além disso, a grande histerese térmica entre a temperatura de fusão (55 °C) e de cristalização (32 °C) é típica de materiais não mesomórficos, caso contrário essa mesma seria normalmente em torno de 1 °C.

Para uma investigação mais aprofundada, através da integração da área de cada sinal, pode-se chegar a seus respectivos valores de entalpias de transição. Sabendo-se que o termograma apresentado é em relação ao fluxo de calor por massa ( $W.g^{-1}$ ) em função da temperatura, e que, fluxo de calor pode ser representado por Watt que é joule por segundo ( $J.s^{-1}$ ), pela integração da área, temos a entalpia em  $J.g^{-1}$ , respectivamente. Fazendo a conversão, podemos representar essa energia em  $KJ.mol^{-1}$ , conforme descrito abaixo para as transições de fase observadas no DSC (Tabela 4).

Sinal 1-Resfriamento	$\Delta H = 5,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Sinal 2-Resfriamento	$\Delta H = 11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Sinal 3-Aquecimento	$\Delta H = 12,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Sinal 4-Aquecimento	$\Delta H = 14,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tabela 4: Entalpia de transição das fases.

Pela tabela 4, podemos abstrair outra informação de que a molécula final não se trata de um cristal líquido. De maneira geral, a energia da transição de um líquido isotrópico para uma mesofase de cristal líquido num resfriamento, ocorre com

valores energéticos abaixo de  $10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , além de quase sempre ser menor do que a energia de transição da mesofase de um cristal líquido para um sólido cristalino, que fica bem acima de  $10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Ao observar o sinal de transição 2, averigua-se que sua energia é maior que a energia do sinal 1. De qualquer forma, o valor relativamente baixo da entalpia de transição pode estar atrelado ao empacotamento molecular de moléculas com estruturas curvadas. Tal curvatura naturalmente dificulta a formação de um empacotamento cristalino mais coeso, e conseqüentemente o material necessitará de um valor de energia térmica relativamente mais baixo para adquirir mobilidade no aquecimento, ou seja, fundir. Isso também fica evidenciado pela baixa temperatura de fusão. De forma contrária, liberará um valor mais baixo também durante a cristalização, durante o resfriamento.

Em suma, a ausência de um comportamento líquido-cristalino para o material **1D** pode estar relacionado à sua baixa anisometria molecular, principalmente devido à curvatura estrutural, que dificulta um empacotamento eficiente para que um mesomorfismo seja estabilizado. Para contornar isso, o alongamento da estrutura molecular será futuramente testado, principalmente pela síntese das estruturas **1A** e **1B** planejadas para o trabalho atual, mas que não foram completamente sintetizadas. Essas estruturas, por apresentarem um maior comprimento molecular, terão uma maior anisometria, a qual poderá favorecer um bom empacotamento lateral e, conseqüentemente, um mesomorfismo.

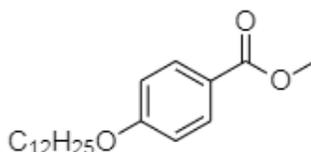
## 6. CONCLUSÃO

Devido a pandemia o projeto não foi possível concluir completamente, porém a ideia de obter as moléculas inéditas **1A**, **1B** e **1C** contendo a cromona nos seus centros, é de grande interesse, sendo excelentes candidatos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz orgânicos.

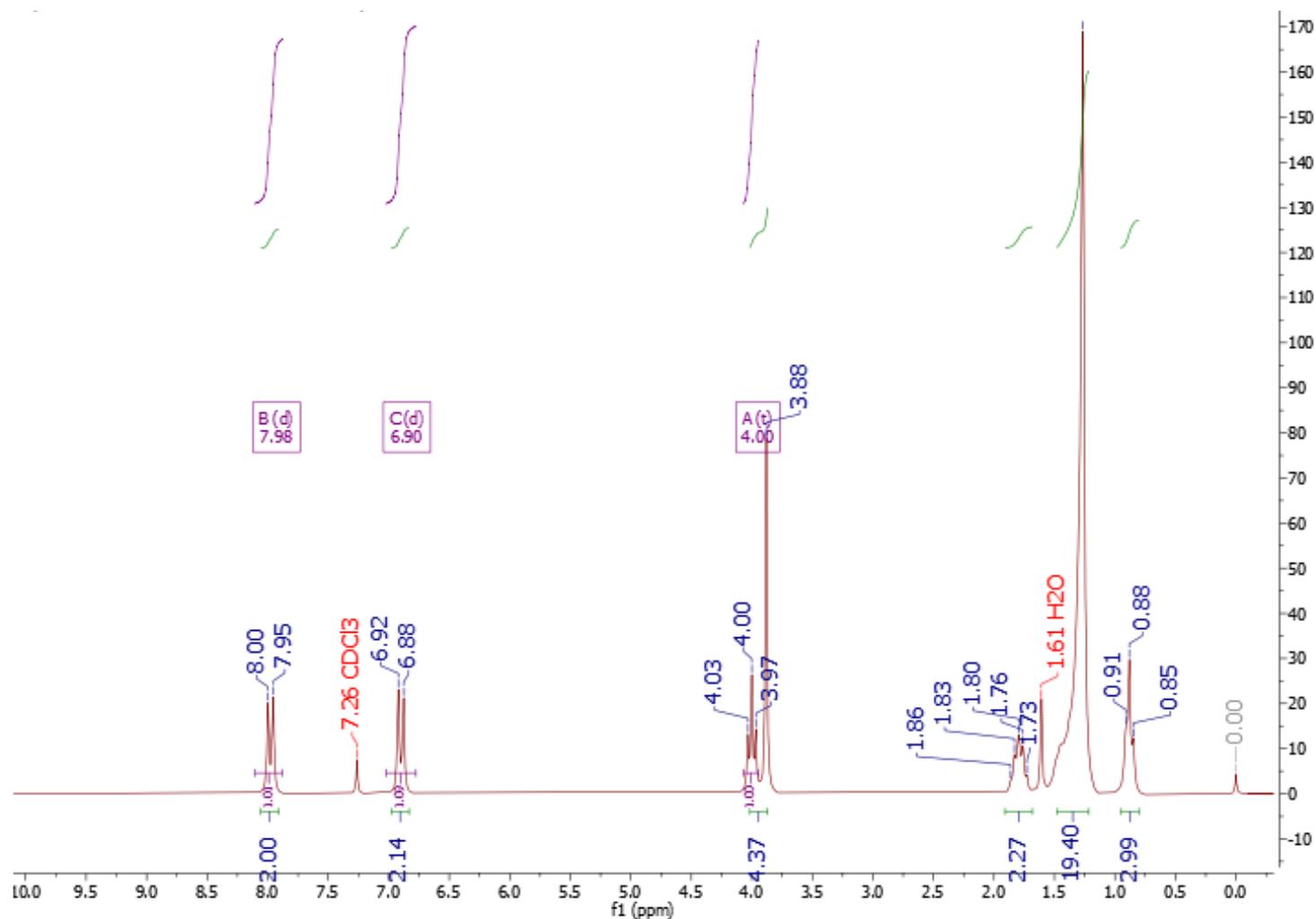
Apesar da não obtenção das moléculas que se almejava chegar, obteve-se alguns intermediários a essas moléculas **2A**, **2B**, **10** e **8**, sendo assim, com uma nova metodologia, empregando a mudança do intermediário **10** para **3A**, e reagindo este, com o composto **8**, pode-se chegar em um novo final **1D** o 7-dodeciloxi-2-(4-dodeciloifenil)-4H-cromen-4-ona, a qual, foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ , e estudado sua luminescência atribuída ao centro derivado da cromona, onde observou-se duas bandas de absorção e uma de emissão, obtendo um rendimento quântico de 18,7%. Por ser um composto inédito com a cadeia de 12 carbonos, caracterizou-se seu ponto de fusão e investigou-se um possível comportamento líquido cristalino, onde conclui-se pelas análises de MOLP e DSC que não se trata de um CL.

## 7. SEÇÃO EXPERIMENTAL

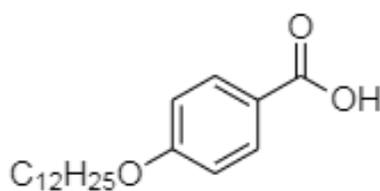
### 4-(dodeciloxi)benzoato de metila (**5**)



Para a síntese da molécula **5**, planejou-se uma rota sintética partindo de uma O-alkilação de Williamson do 4-hidroxibenzoato de metila (**4**) comercial. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 50 mL, onde adicionou-se 3,30 g (21,7 mmol) de **4**, 100 mL de butanona, 5,80 g (42,0 mmol) de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e 7,59 g (30,4 mmol) de 1-bromododecano ( $C_{12}H_{25}Br$ ), deixando em refluxo por 24 horas a uma temperatura entre 75 - 80 °C. Após este período, o carbonato foi filtrado e lavado com butanona quente em abundância e o solvente evaporado no rotaevaporador. Após a recristalização do sólido em etanol, obteve-se 89% (6,02 g) de rendimento do produto 4-(dodeciloxi)benzoato de metila (**5**). RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 7,98 (d, 2H), 6,90 (d, 2H), 4,00 (t, 2H), 3,88 (s, 3H), 1,86-1,73 (m, 2H), 1,52-1,15 (m, 18H), 0,88 (t, 3H).

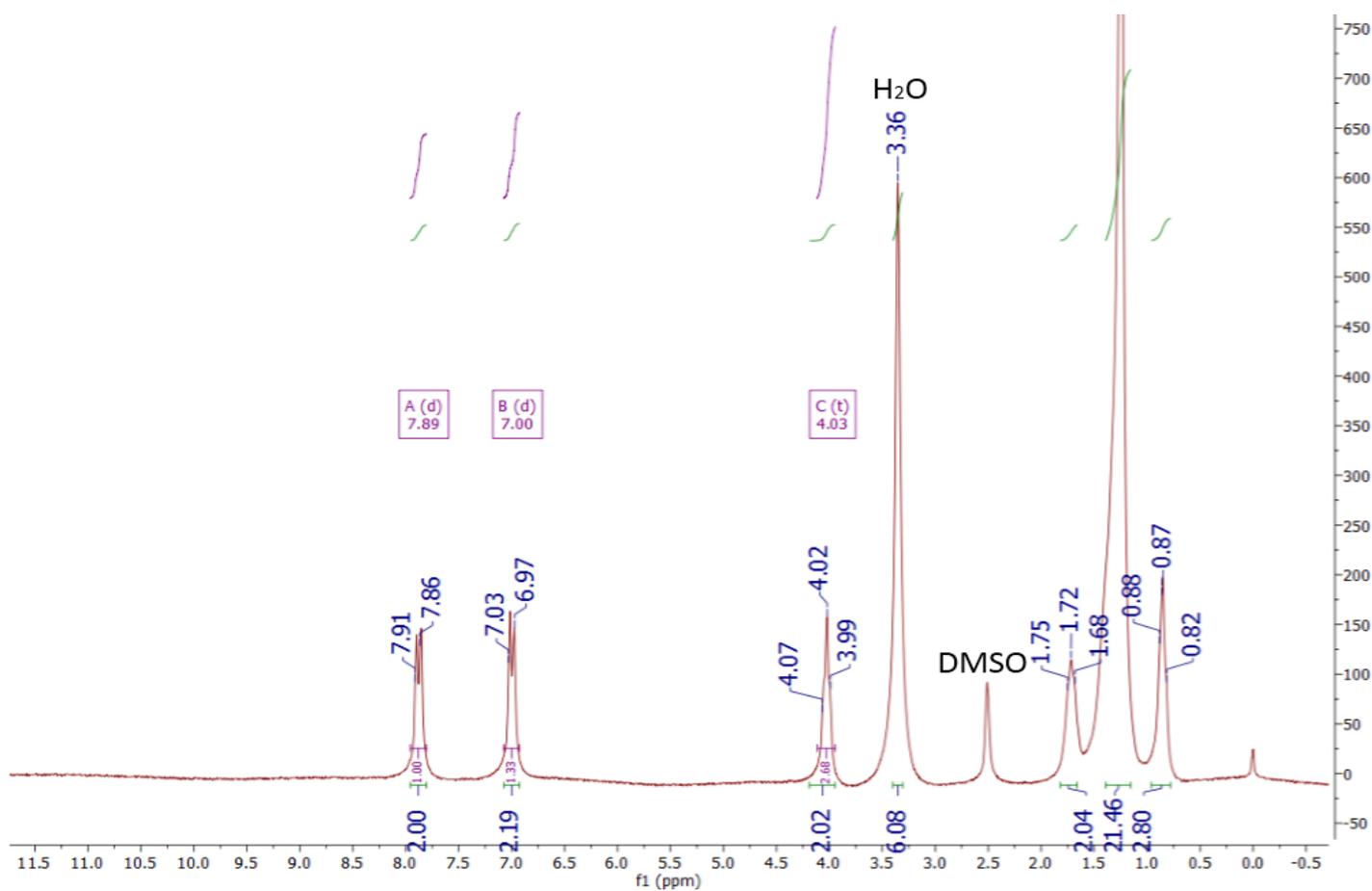


Ácido 4-dodeciloibenzoico (**2A**)

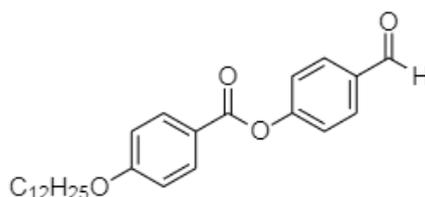


Adicionou-se 5,86 g (18,3 mmol) de **5**, junto de 100 mL de etanol e 50 mL de água destilada. Aqueceu-se a mistura em agitação e em seguida adicionou-se 3,07

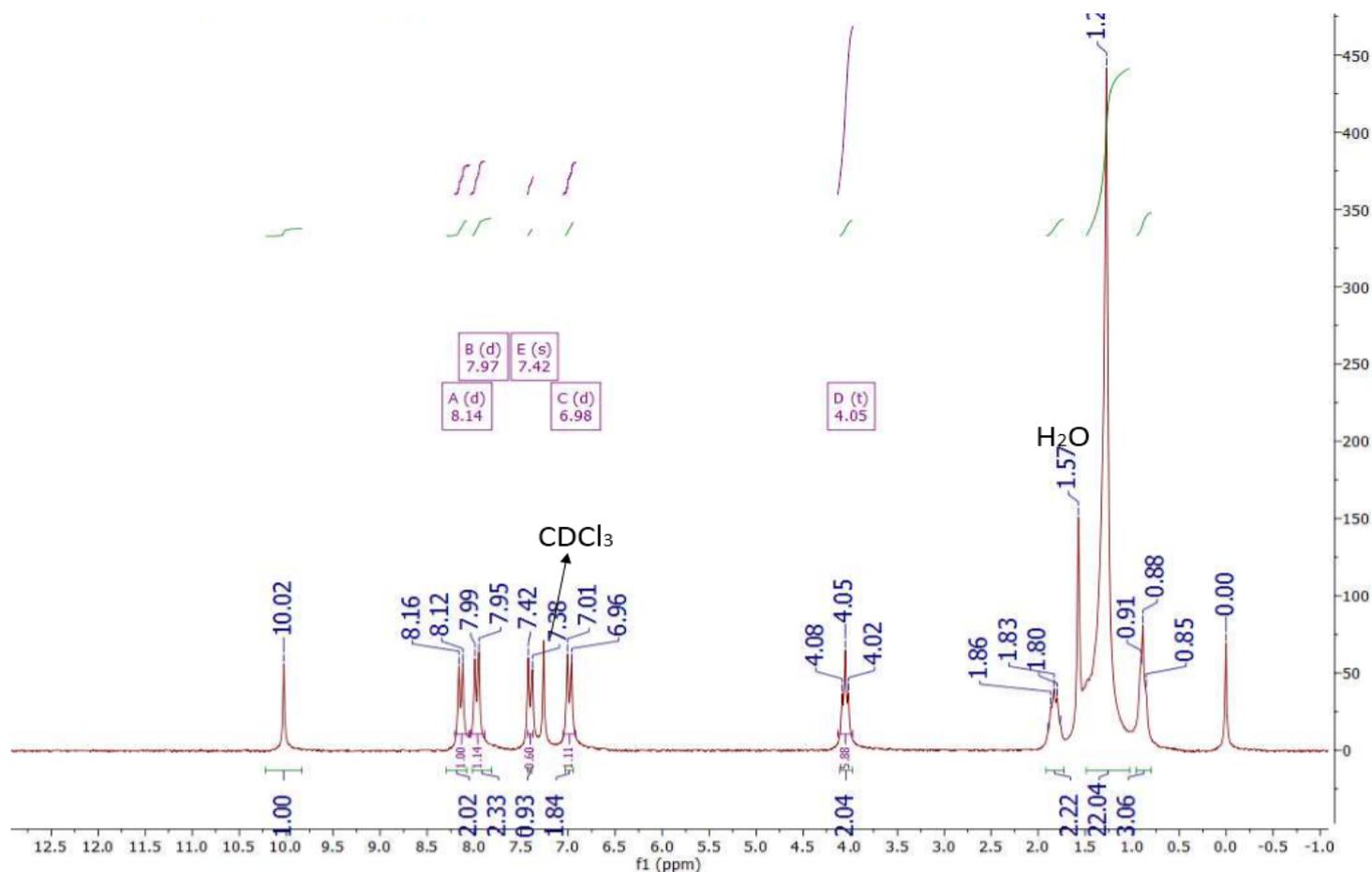
g (54,9 mmol) de KOH, com isto, deixou-se em refluxo por 24 horas. Por fim, parte do solvente foi removido no rotaevaporador (pressão reduzida) e o restante vertido em 500 mL de água/gelo em um Erlenmeyer. A mistura foi acidificada a pH igual a 1 com solução aquosa de HCl 10 % e depois mantida sob agitação por 5 horas. Após o tempo determinado o precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância. O composto foi então recristalizado em isopropanol/água, obtendo o ácido 4-dodeciloxibenzoico (**2A**), um sólido branco, com um rendimento 92 % (5,16 g). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz, (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 7,89 (d, 2H), 7,00 (d, 2H), 4,03 (d, 2H), 1,80-1,60 (m, 2H), 1,40-1,20 (m, 18H), 0,87 (t, 3H).



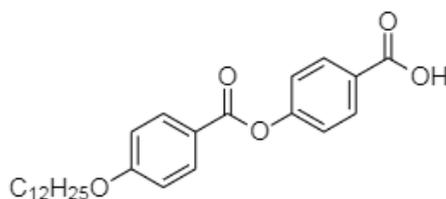
## 4-(4- dodeciloxibenzoiloxi)benzaldeído (7)



Iniciou-se adicionando 0,94 g (7,72 mmol) de **6**, 2,60g (8,50 mmol) de **2A**, 0,19 g (9,27 mmol) de DCC, 0,11 g (8,50 mmol) de 4- dimetilaminopiridina (DMAP) e 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco em um balão de duas bocas, equipado com entrada de gás, condensador e sob atmosfera de Argônio. A suspensão foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Após o término do tempo, filtrou-se o sólido formado, o qual se trata da N,N'- dicitclohexilureia (DHU), subproduto formado da reação. Evaporou-se o solvente e adicionou-se 100 mL de etanol, macerando o sólido. Como o DHU, bem como os outros reagentes, é levemente solúvel em etanol, obteve-se o produto 4-(4- dodeciloxibenzoiloxi)benzaldeído (**7**) com boa pureza após a filtração, gerando um rendimento de 70 % (2,22 g) . RMN <sup>1</sup>H (200 MHZ, (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 10,02 (s, 1H), 8,14 (d, 2H), 7,97 (d, 2H), 7,42 (d, 2H), 6,98 (d, 2H), 4,05 (t, 2H), 1,90-1,76 (m, 2H), 1,49-1,03 (m, 18H), 0,91-0,85 (t, 3H).

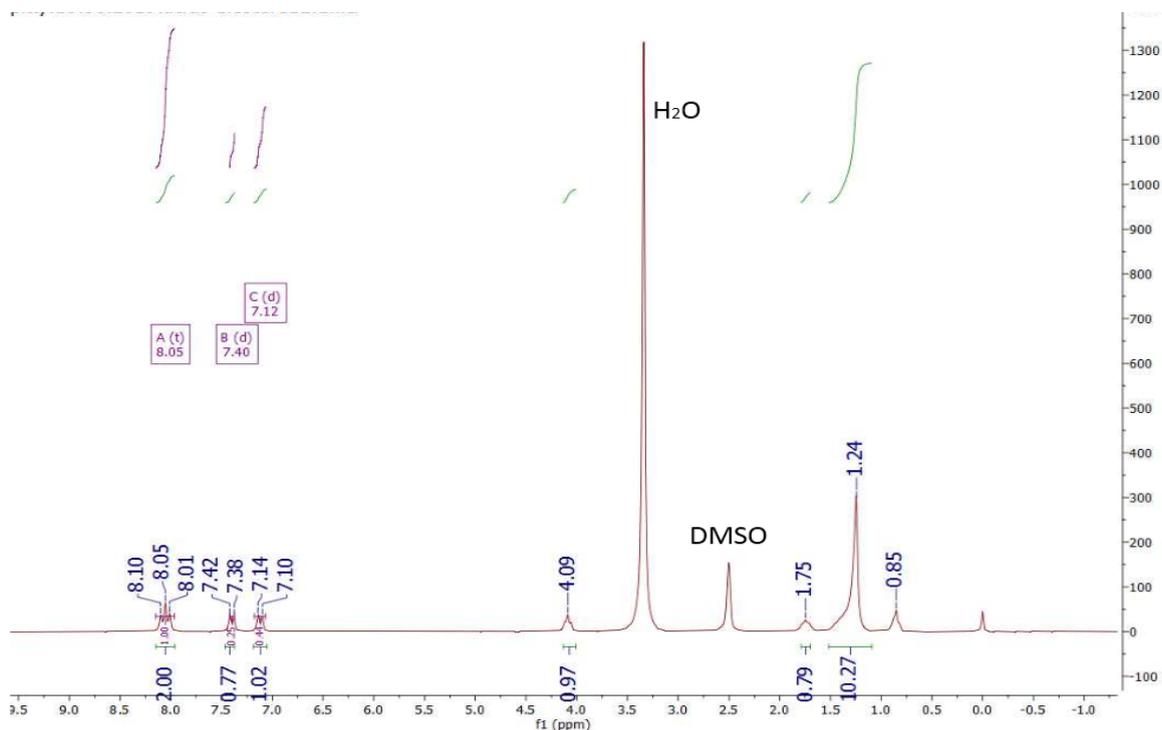


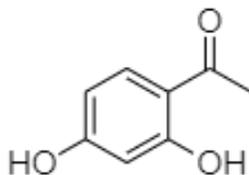
### Ácido 4-(4-dodeciloibenzoato)benzoico (**2B**)



Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 1,93 g (4,72 mmol) de **7**, 35 mL de acetona e 7 mL de THF, deixando-se sob agitação magnética até a solubilização completa do aldeído. Em seguida foram adicionados 1,19 g (7,08 mmol) de  $\text{KMnO}_4$ , deixando reagir a temperatura ambiente por 5 horas. Ao final deste período foram adicionados lentamente 15 mL de solução aquosa saturada de  $\text{NaHSO}_3$  e 30 mL de

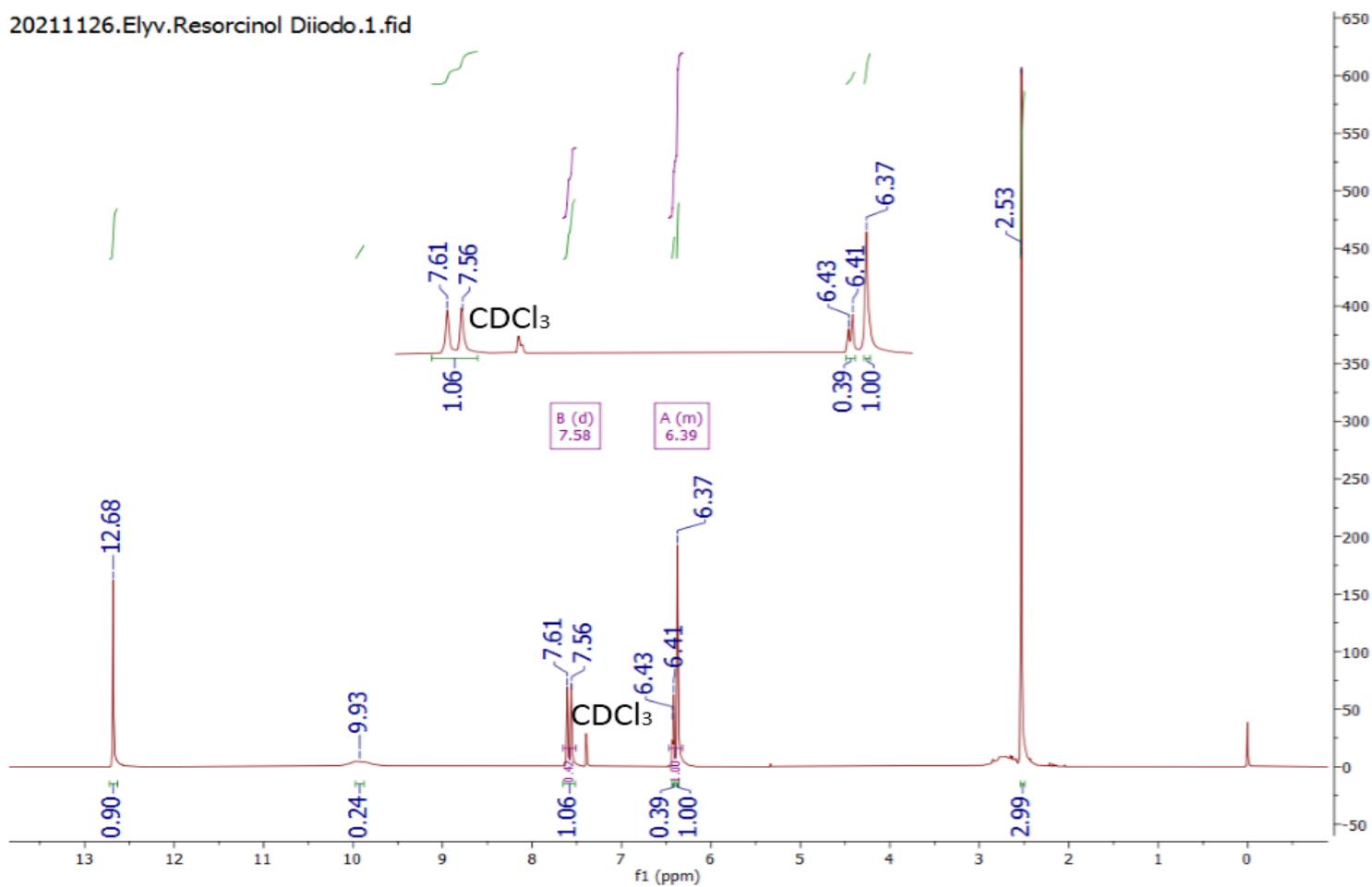
água destilada, deixando em agitação por 1 hora. Por fim, a mistura foi vertida em 100 mL de solução aquosa de HCl (10%), agitando por mais 30 min e filtrado o sólido formado, o qual foi lavado com água em abundância. Ao fazer a Cromatografia de Camada Delgada (CCD) do sólido obtido, notou-se que o produto estava impuro, contendo ainda um pouco do reagente de partida **7**. Com isto, realizou-se uma recristalização em 100 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Após a purificação, obteve-se o ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzóico (**2B**) com rendimento de 81% (1,62 g). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz, (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 8,05 (t, 4H), 7,40 (d, 2H), 7,12 (d, 2H), 4,09 (t, 2H), 1,75 (m, 2H) 1,24 (m, 18H). 0,85 (t, 3H).

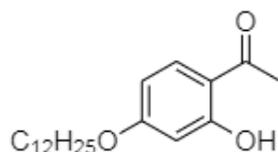


1-(2,4-dihidroxifenil)etan-1-ona (**10**)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o resorcinol **9** (2,52 g, 22 mmol), cloreto de zinco (3,18 g, 23 mmol) e em agitação e atmosfera de argônio adicionou-se 7,5 mL de ácido acético, mantendo-se posteriormente em refluxo por 2 horas e 30 minutos a 120 °C, ao término do refluxo a mistura reacional foi vertida em água/gelo (200 mL) e acidificada com ácido clorídrico 30 % (pH = 3), em seguida filtrou-se o sólido a vácuo e lavou com água, a purificação do mesmo foi realizada em ácido clorídrico e água 100 mL HCl/H<sub>2</sub>O, obtendo-se um sólido laranja com massa 1,78 g e rendimento de 52 %. RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, (CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm: 12,68 (s, 1H), 9,93 (s, 1H), 7,58 (d, 1H), 6,38 (d, 1H), 6,37 (s, 1H), 2,53 (s, 3H).

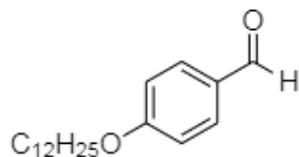
20211126.Elyv.Resorcinol Diiodo.1.fid



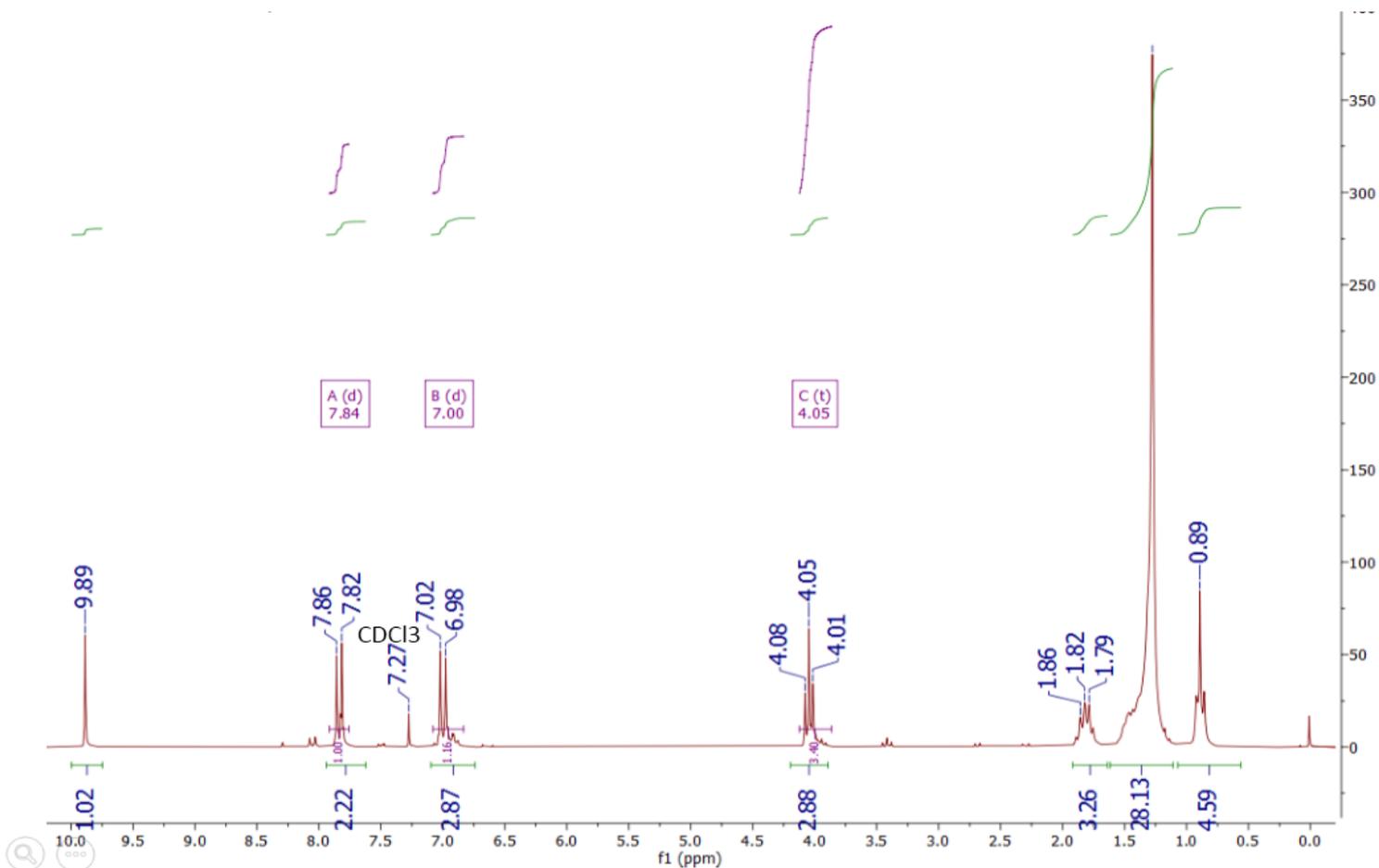
1-[4-(dodeciloxi)-2-hidroxifenil]etan-1-ona (**3A**)

Em um balão de 100 mL foram adicionados **10** (1,51 g, 9,8 mmol), 30 mL de butanona, Bromododecano (2,47 g, 9,8 mmol) e sob agitação, adicionou-se  $K_2CO_3$  (1,36 g, 9,8 mmol) e uma quantidade catalítica de KI, deixando em refluxo por 24 horas a 50 °C. Após este tempo a fração insolúvel (carbonato) foi filtrada, a parte em solução foi levada ao rotaevaporador para retirada do solvente (butanona). Logo o produto concentrado foi vertido em uma solução de KOH 0,2 M e extraído com  $CH_2Cl_2$  (2x20 mL). A fase orgânica foi combinada e seca com  $Na_2SO_3$  anidro e, por fim, o solvente orgânico foi retirado por pressão reduzida e o produto purificado por recristalização em etanol, obtendo um sólido escamoso branco com rendimento de 11% (0,35 g). RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 12,75 (s, 1H), 7,63 (d, 1H), 6,44(d, 2H), 6,42 (s, 1H), 4,00 (t, 2H), 2,57 (s, 3H), 1,87-1,73 (m, 2H), 1,28 (m, 18H), 0,88 (t, 3H).

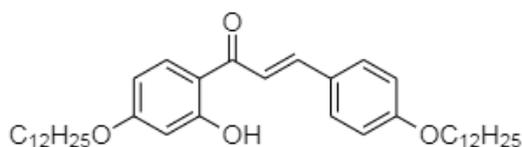


4-(dodeciloxi)benzaldeído (**8**)

Em um balão de 125 mL foram adicionados 4-hidróxibenzaldeído (**6**) (1,72 g, 14 mmol),  $K_2CO_3$  (8,51 g, 61 mmol), bromododecano (3,06 g, 12 mmol) e 35 mL de butanona. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo durante 24 horas a 50 °C. Após isso, a fração insolúvel foi filtrada à vácuo para retirada do sal, lavada com butanona e o solvente evaporado a pressão reduzida (rotaevaporador). Com o líquido obtido foi feita uma extração, primeiramente o produto foi diluído em acetato de etila 50 mL, e posteriormente lavou-se com 2x15 mL de solução de NaOH 5% , uma vez com 15 mL de água destilada. Por fim, separou-se a fase orgânica, secou-se com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o acetato da fase orgânica com o rotaevaporador, por fim, obteve-se o produto (líquido amarelado) com rendimento de 76% (2,95 g). RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 9,89 (s, 1H), 7,84 (d, 2H), 7,00 (d, 2H), 4,05 (t, 2H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,46 (m, 18H), 0,89 (t, 3H).

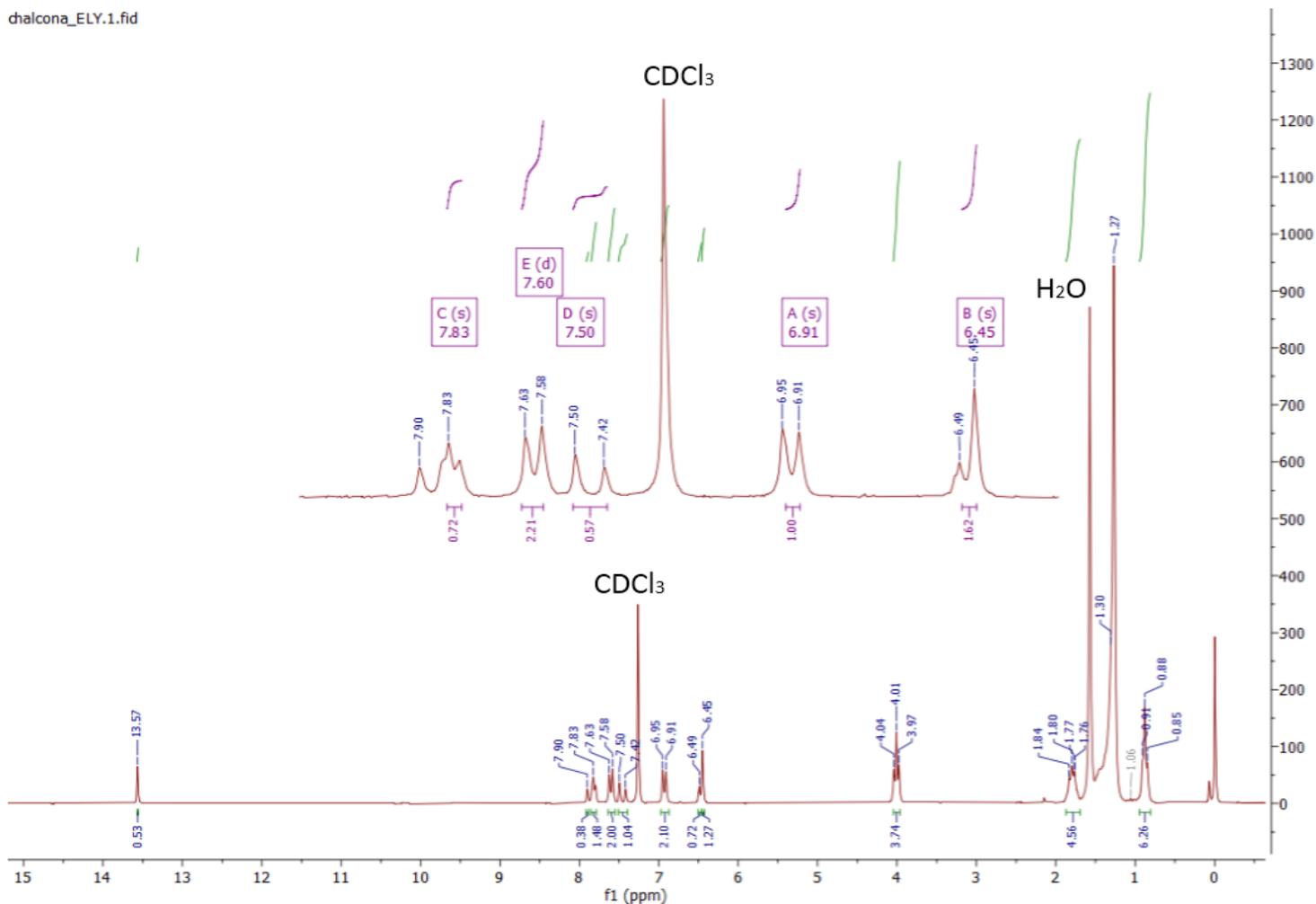


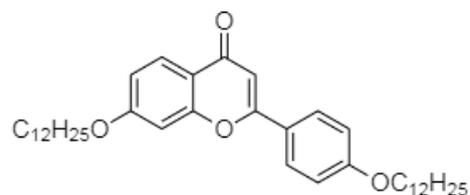
(*E*)-1-(4-dodeciloifenil-2-hidroxi)-3-(4-dodeciloifenil)prop-2-en-1-ona (**3B**)



Em um balão de 100 mL, adicionou-se **3A** (0,29 g, 0,89 mmol), **8** (0,31g, 1,07 mmol) e 2 mL de metanol, e por fim, adicionou-se sob agitação 2 mL de KOH 5M, mantendo por refluxo por 72 horas a temperatura ambiente. Com o término do refluxo, obteve-se a filtração do sólido (produto impuro), diluindo o mesmo em 20 mL de água, e extraído com acetato de etila (3x30 mL), a fase orgânica foi

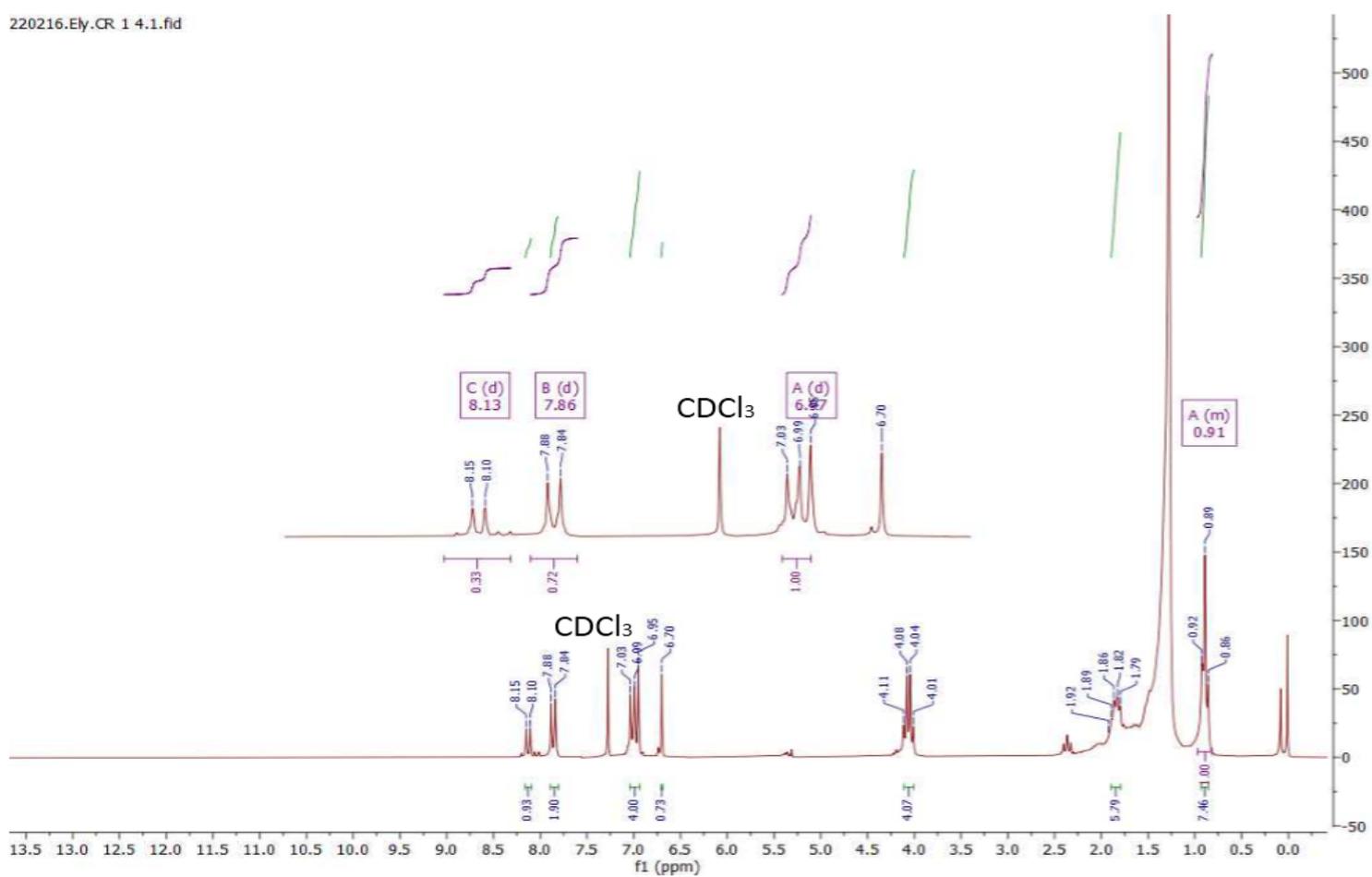
combinada e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  anidro, por fim, o solvente orgânico foi retirado por pressão reduzida, e o produto purificado por recristalização em etanol, obtendo um sólido amarelado, com rendimento de 11% (0,055 g). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm:13,57 (s, 1H), 7,90 (s, 1H), 7,83 (t, 1H), 7,60 (d, 2H), 7,50-7,42 (d, 2H), 6,95-6,91 (d, 2H), 6,49 (d, 2H), 6,45 (s, 1H), 4,04-3,97 (t, 2H), 1,84-76 (m, 2H), 1,27 (m, 36H), 0,88 (t, 3H).



7-dodeciloxi-2-(4-dodeciloifenil)-4*H*-cromen-4-ona (**1D**)

Em um balão de 100 mL, adicionou-se **3B** (0,054 g, 0,091 mmol), 15 mL de DMSO (dimetil sulfóxido) e sobre agitação, adicionou-se I<sub>2</sub> (iodo) (0,023 g, 0,0091 mmol), mantendo sobre refluxo por 3 horas a 140 °C. Após esse tempo de refluxo, a reação foi tratada com uma solução de tiosulfato de sódio 20% (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), posteriormente foi feito uma extração para obtenção do sólido (produto impuro), o sólido foi vertido em 20 mL de acetato de etila e lavado com uma solução de cloreto de sódio 5x10 mL, em seguida a fase orgânica foi combinada e seca Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anidro, por fim, o solvente orgânico foi retirado por pressão reduzida, e o produto purificado por cromatografia em coluna (Isolera), com 30 % de acetato de etila em hexano, obtendo um sólido branco, com rendimento de 9 % (0,005 g). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8,13 (d, 1H), 7,86 (d, 2H), 6,99 (t, 4H), 6,70 (s, 1H), 4,11-4,01(m, 4H), 1,92-1,79 (m, 4H), 1,28 (m, 36H), 0,91 (t, 6H).

220216.Ely.CR 1 4.1.fid



## 8. REFERÊNCIA

<sup>1</sup>GOODBY, J. W.; COLLINGS, P. J.; KATO, T.; TSCHIERKE, C.; GLEESON, H. F.; RAYNES, P., **Handbook of Liquid Crystals**, 2nd Ed. 2014, Wiley-VCH: Weinheim.

<sup>2</sup>ALEXANDRA GASPAR, MARIA JOAO MATOS, JORGE GARRIDO, EUGENIO URIARTE, AND FERNANDA BORGES, **CHROMONE: A VALID SCAFFOLD IN MEDICINAL CHEMISTRY**. chemical reviews. pg A-F.

<sup>3</sup>DANILO GLEIBSON BERNARDO DA SILVA, **Síntese de cristais líquidos liotrópicos e sua aplicação como meio de alinhamento para obtenção de parâmetros anisotrópicos em rmn**. Pg 15-20. 2018

<sup>4</sup>EDUARD WESTPHAL, **síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo heterociclo 1,3,4 - oxadiazol**. pg 41-43. 2013.

<sup>5</sup>KELLY CRISTINE CAMARGO, **Fase azul: Um estudo de parâmetros ópticos e termodinâmicos**. pg 6-7. 2008.

<sup>6</sup>REDDY, R. A.; TSCHIERKE, C. "**Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems**". Journal of Materials Chemistry, 16(10), 907-961, 2006.

<sup>7</sup>EREMIN, A.; JAKLI, A. "**Polar bent-shape liquid crystals - from molecular bend to layer splay and chirality**". Soft Matter, 9(3), 615-637, 2013.

<sup>8</sup>WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; CARAMORI, G. F.; SEBASTIÁN, N.; TAMBA, M.-G.; EREMIN, A.; KAWAUCHI, S.; PREHM, M.; TSCHIERKE, C. "**Polar Order and Symmetry Breaking at the Boundary between Bent- Core and Rodlike Molecular Forms: When 4-Cyanoresorcinol Meets the Carbosilane End Group**". Chemistry – A European Journal, 22(24), 8181-8197, 2016.

<sup>9</sup>WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; SEBASTIÁN, N.; EREMIN, A.; PREHM, M.; ALAASAR, M.; TSCHIERKE, C. "**Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups**". Journal of Materials Chemistry C, 7(10), 3064-3081, 2019.

<sup>10</sup>WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; POPPE, S.; PREHM, M.; TSCHIERKE, C. "**Controlling the soft self-assembly of 1,3,4-oxadiazoles by carbosilane end-groups**". Journal of Molecular Liquids, 292, 111362, 2019.

<sup>11</sup>MARLI FERREIRA, **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS E DISCÓTICOS**. pg 40-46. 2016.

<sup>12</sup>IRIE, M. "**Photochromism: Memories and Switches - Introduction**". Chemical Reviews, 100(5), 1683-1684, 2000.

<sup>13</sup>PINTO, L. F. V.; KUNDU, S.; BROGUEIRA, P.; CRUZ, C.; FERNANDES, S. N.; ALUCULESEI, A.; GODINHO, M. H. "**Cellulose-Based Liquid Crystalline Photoresponsive Films with Tunable Surface Wettability**". Langmuir, 27(10), 6330-6337, 2011.

<sup>14</sup>OH, S.-K.; NAKAGAWA, M.; ICHIMURA, K. "**Photocontrol of liquid motion on an azobenzene monolayer**". Journal of Materials Chemistry, 12(8), 2262-2269, 2002.

<sup>15</sup>TANAKA, D.; ISHIGURO, H.; SHIMIZU, Y.; UCHIDA, K. "**Thermal and photoinduced liquid crystalline phase transitions with a rod-disc alternative change in the molecular shape**". Journal of Materials Chemistry, 22(48), 25065-25071, 2012.

<sup>16</sup>NORIKANE, Y.; HIRAI, Y.; YOSHIDA, M. "**Photoinduced isothermal phase transitions of liquid-crystalline macrocyclic azobenzenes**". Chemical Communications, 47(6), 1770-1772, 2011.

<sup>17</sup>YAMADA, M.; KONDO, M.; MAMIYA, J.-I.; YU, Y.; KINOSHITA, M.; BARRETT, C. J.; IKEDA, T. "**Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors**". Angewandte Chemie International Edition, 47(27), 4986-4988, 2008.

<sup>18</sup>VAN OOSTEN, C. L.; BASTIAANSEN, C. W. M.; BROER, D. J. "**Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light**". Nature Materials, 8, 677-682, 2009.

<sup>19</sup>YIN, R.; XU, W.; KONDO, M.; YEN, C.-C.; MAMIYA, J.-I.; IKEDA, T.; YU, Y. "**Can sunlight drive the photoinduced bending of polymer films?**". Journal of Materials Chemistry, 19(20), 3141-3143, 2009.

<sup>20</sup>SASAKI, T.; TOUR, J. M. "**Synthesis of a New Photoactive Nanovehicle: A Nanoworm**". Organic Letters, 10(5), 897-900, 2008.

<sup>21</sup>SCHIERLING, B.; NOËL, A.-J.; WENDE, W.; HIEN, L. T.; VOLKOV, E.; KUBAREVA, E.; ORETSKAYA, T.; KOKKINIDIS, M.; RÖMPP, A.; SPENGLER, B.; PINGOUD, A. "**Controlling the enzymatic activity of a restriction enzyme by light**". Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(4), 1361-1366, 2010.

<sup>22</sup>PEARSON, D.; ALEXANDER, N.; ABELL, A. D. **"Improved Photocontrol of  $\alpha$ -Chymotrypsin Activity: Peptidomimetic Trifluoromethylketone Photoswitch Enzyme Inhibitors"**. Chemistry – A European Journal, 14(24), 7358-7365, 2008.

<sup>23</sup>SU, X.; APRAHAMIAN, I. **"Hydrazone-based switches, metallo- assemblies and sensors"**. Chemical Society Reviews, 43(6), 1963-1981, 2014.

<sup>24</sup>YUAN, Y.-X.; ZHENG, Y.-S. **"New Acylhydrazone Photoswitches with Quantitative Conversion and High Quantum Yield but without Hydrogen Bond Stabilizing (Z)-Isomer"**. ACS Applied Materials & Interfaces, 11(7), 7303-7310, 2019.

<sup>25</sup>GUPTA, P.; PANDA, T.; ALLU, S.; BORAH, S.; BAISHYA, A.; GUNNAM, A.; NANGIA, A.; NAUMOV, P.; NATH, N. K. **"Crystalline Acylhydrazone Photoswitches with Multiple Mechanical Responses"**. Crystal Growth & Design, 19(5), 3039-3044, 2019.

<sup>26</sup>OLIVEIRA, W. A. D.; MEZALIRA, D. Z.; WESTPHAL, E. **"Acylhydrazones liquid crystals: effect of structure over thermal behaviour and molecular switching"**. Liquid Crystals, 48(1), 88-99, 2021.

<sup>27</sup>LAKOWICZ, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd ed. 2006, Springer: Singapore. pg 28-30

<sup>28</sup>HOU, F.; ZHU, L.; ZHANG, H.; QIAO, Z.; WEI, N.; ZHANG, Y. **"A highly selective and sensitive fluorescent probe based on the chromone fluorophore for imaging hydrogen sulfide in living cells"**. New Journal of Chemistry, 44(4), 1537-1541, 2020.

<sup>29</sup>FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. **"Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products"**. Journal of Chemical Education, 76(9), 1260-1264, 1999.

<sup>30</sup>ALEXANDRA GASPARGAS, MARIA JOAO MATOS, JORGE GARRIDO, EUGENIO URIARTE, AND FERNANDA BORGES, **CHROMONE: A VALID SCAFFOLD IN MEDICINAL CHEMISTRY**. chemical reviews. pg A-H

<sup>31</sup>VYKLIKÝ, L.; EICHHORN, S. H.; KATZ, T. J. **"Helical Discotic Liquid Crystals"**. Chemistry of Materials, 15(19), 3594-3601, 2003.

<sup>32</sup>XIAO, Z.-P.; SHI, D.-H.; LI, H.-Q.; ZHANG, L.-N.; XU, C.; ZHU, H.-L. **"Polyphenols based on isoflavones as inhibitors of Helicobacter pylori urease"**. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 15(11), 3703-3710, 2007.

<sup>33</sup>SHAIK, J. B.; YEGGONI, D. P.; KANDRAKONDA, Y. R.; PENUMALA, M.; ZINKA, R. B.; KOTAPATI, K. V.; DARLA, M. M.; AMPASALA, D. R.; SUBRAMANYAM, R.; AMOORU, D. G. **"Synthesis and biological evaluation of flavone-8-acrylamide derivatives as potential multi-target- directed anti Alzheimer agents and investigation of binding mechanism with acetylcholinesterase"**. *Bioorganic Chemistry*, 88, 102960, 2019.

<sup>34</sup>MCMURRY, J. **Química Orgânica: [combo]**. São Paulo: Cengage Learning, c2005- c2012. 1141, [20]p. ISBN 9788522110087.

<sup>35</sup>ORGÂNIC CHEMISTRY PORTAL. **Organic Synthesis – Steglich Esterification**. Disponível em: (<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/steglich-esterification.shtm>)

<sup>36</sup>P. S. KULKARNI A , P. M. SWAMI A & P. K. ZUBAIDHA A. **Calcium Hydroxide Is an Efficient Catalyst for Synthesis of Polyhydroxy Chalcones**. pg 617-618. 2014. <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.752392>

<sup>37</sup> WIJAYANTI, L.W, JUMINA,J. **Synthesis and Evaluation of Chalcone Derivatives as Novel Sunscreen Agent**. pg 2-3. 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26092698>

<sup>38</sup>NAEIMI, H.; AMINI, A.; MORADIAN, M. Regioselective direct ortho C-acylation of phenol and naphthalene derivatives catalyzed by modified ZnCl<sub>2</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst under solvent-free and microwave conditions, **Organic Chemistry Frontiers**, n. 1, p. 415-421, 2014.

<sup>39</sup>Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller. **NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist**, Vol. 29, No. 9, pg- 2177, 2010.

<sup>40</sup> SÉRGIO JOSÉ DA SILVA. **SÍNTESE DE ANÁLOGOS DE CHALCONAS DO TIPO RETINÓIDE COM POTENCIAL ATIVIDADE BIOLÓGICA**. PG- 14, 2008.

---

Assinatura do(a) Aluno(a)

---

Assinatura do(a) Orientador(a)