

Alana Carolina Windisch

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS DERIVADOS  
DO NÚCLEO TRIFENOL TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-  
TRIAZINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.  
Área de Concentração: Química Orgânica.

**Orientador:** Prof. Dr. Hugo Gallardo.

Florianópolis  
2014



Alana Carolina Windisch

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS DERIVADOS  
DO NÚCLEO TRIFENOL TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-  
TRIAZINA**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Química**, e aprovada no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de dezembro de 2014.

---

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

---

Prof. Dr. Fábio Zazyki Galetto

---

Prof. Dr. Fernando Molin  
(UFTPR)

---

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



Dedico este trabalho à minha família,  
a qual sempre deu todo apoio e suporte  
para a conclusão de mais esta etapa em  
minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Dr. Hugo Gallardo pela oportunidade fornecida em trabalhar no laboratório, por todo suporte e orientação, os quais foram de grande importância para minha formação bem como desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também a todos os integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Arthur, Behramand, Carlos, Coelho, Danilo, Edivandro, Eduard, Hugo, Marli, Molin, Natan, Patrícia, Paola, Priscila, Saúl. Obrigada pela amizade e contribuições durante o percurso acadêmico, tornando essa jornada o mais alegre e descontraída possível!

Agradeço em especial ao Eduard, que tenho como referência no laboratório, por todas as contribuições, ideias, ensinamentos e disponibilidade em ajudar a todo o momento.

A todos os professores, funcionários do Departamento de Química da UFSC, à Central de Análises, aos professores e técnicos responsáveis pelos aparelhos de IV e RMN.

Ao CEBIME, professores e alunos pelos espectros de massas de alta resolução.

Aos professores Fábio Zazyki Galetto, Fernando Molin e Maria da Graça Nascimento por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

A CAPES pela bolsa de mestrado, ao CNPq e INCT-catálise pelo apoio financeiro.

A UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

E por fim, em especial a minha família pelo amor incondicional e suporte mesmo com certa distância. Por terem feito o possível e impossível para me oferecerem a oportunidade de estudar em Florianópolis, longe deles, acreditando, respeitando e apoiando sempre minhas decisões.





## RESUMO

Neste trabalho é descrito o planejamento, síntese e caracterização, além de estudos térmicos e ópticos de uma nova série de moléculas com estrutura discótica, facilmente sintetizadas a partir do versátil núcleo trifenol tristiazolotriazina. Todos os compostos sintetizados tiveram a sua estrutura e pureza confirmadas através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) e ponto de fusão. As propriedades térmicas foram investigadas por microscopia óptica de luz plano polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Por fim, as propriedades fotofísicas foram estudadas em solução através de técnicas de espectrometria de absorção no ultravioleta visível (UV-vis) e medidas de fluorescência e rendimento quântico.

Das três moléculas discóticas preparadas duas apresentaram comportamento líquido-cristalino, sendo a mesofase caracterizada como hexagonal colunar. Os dois cristais líquidos obtidos apresentam mesofase a temperaturas relativamente baixas, sendo um deles a temperatura ambiente. O outro, por sua vez, manifestou um comportamento térmico diferenciado, permanecendo numa forma super-resfriada por vários dias após o resfriamento a partir do estado líquido.

Os compostos absorveram na região entre 277 a 285 nm e emitiram na região entre 348 a 365 nm. Os rendimentos quânticos apresentados por esses compostos foram relativamente baixos e inferiores aos derivados do núcleo tristiazolotriazina (TTT) já reportados na literatura.

Através dos resultados obtidos, puderam-se obter informações importantes com relação ao efeito das modificações estruturais sobre as propriedades térmicas e fotofísicas dos materiais derivados do TTT.

**Palavras chaves:** *Cristais líquidos discóticos, tristiazolotriazina, luminescência.*



## ABSTRACT

This work describes the planning, synthesis and characterization, besides the thermal and optical studies of a new molecular series with discotic structure, easily synthesized from de versatile core triphenol tristriazolotriazine. All the synthesized compounds had their structure and purity confirmed by infrared spectroscopy (IV), nuclear magnetic resonance (RMN) and melting point techniques. The thermal properties were carried out by optical microscopy plane polarized light (MOLP), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). At last, the photophysical properties were studied in solution by ultraviolet visible absorption spectroscopy and emission and quantum yield measures techniques.

Of the three discotic molecules prepared two showed liquid crystalline behavior, being the mesophase characterized as hexagonal columnar. The two liquid crystals obtained showed mesophase at relatively low temperatures, one of them at room temperature. The other, in turn, presented a different thermal behavior, staying in a super-cold form for several days after cooling from the liquid state.

The compounds absorbed in the region from 277 to 285 nm and emitted in the region between 348-365 nm. The quantum yields presented by these compounds were relatively low and below the derivatives tristriazolotriazine core (TTT) reported in the literature.

From the results, it could be obtained important information regarding to the effect of structural modifications on the thermal and photophysical properties of the TTT derived materials.

**Keywords:** discotic liquid crystals, tristriazolotriazine, luminescence.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do primeiro cristal líquido estudado, o benzoato de colesterila.....	28
Figura 2 – Base de Schiff utilizada nos primeiros displays de cristais líquidos. ....	29
Figura 3 – Ilustração apresentando possíveis arranjos estruturais de compostos anfifílicos. a) Exemplo de molécula anfifílica formadora de mesofase liotrópica, o dodecilsulfato de sódio (SDS); b) Secção de micela formada pela interação do SDS em água; c) Secção de micela reversa do SDS em solvente apolar; d) Arranjo lamelar bicamada observado em membranas celulares.....	31
Figura 4 – Representação da anisotropia molecular em CLT calamíticos ( $C \gg A, P$ ), e sua semelhança com a forma de uma caneta. ....	32
Figura 5 – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.	33
Figura 6 – Representação da anisotropia molecular em CLT discóticos ( $C, P \gg A$ ). ....	34
Figura 7 – Alinhamento entre discos na mesofase nemática de forma aleatória e com baixo nível organizacional.....	35
Figura 8 – Auto-organização colunar formando as mesofases: a) Colunar retangular ( $Col_r$ ); b) Colunar hexagonal ( $Col_h$ ).....	35
Figura 9 – Empacotamento das moléculas discóticas em: a) Mesofase colunar ordenada; b) Mesofase colunar desordenada. ....	36
Figura 10 – CLT em forma de: a) taco de hóquei; b) banana; c) anel e d) cone.....	37
Figura 11 – Estrutura do sulfato de quinina. ....	40
Figura 12 – Deslocamento de Stokes. ....	40
Figura 13 – Representação esquemática do estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado. ....	43
Figura 14 – Diagrama de Perrin-Jablonski. ....	44

Figura 15 – Microfotografia de uma mesofase Col <sub>hex</sub> do composto TTT-3,4,5.....	46
Figura 16 – Exemplo de uma curva de DSC do composto líquido-cristalino TTT-3,4,5. No aquecimento (___), transição do estado sólido para a mesofase Col <sub>hex</sub> em -24,6 °C e para o líquido isotrópico em 119,6 °C. No resfriamento (...), transição do estado líquido para a mesofase em 108,8 °C, e solidificação em -29,3 °C. ....	47
Figura 17 – Trifenol tristriazolotriazina. Núcleo versátil alvo para se obter possíveis cristais líquidos discóticos luminescentes. ....	54
Figura 18 – Moléculas finais em forma de estrela projetadas a fim de se obter mesomorfismo. ....	55
Figura 19 – Espectro de IV do composto 4-(benzilóxi)benzonitrila (2) feito em pastilha de KBr. ....	57
Figura 20 – Espectro de IV do composto 5-(4-(benzilóxi)fenil)tetrazol (3) feito em pastilha de KBr. ....	58
Figura 21 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 4 em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz). ....	59
Figura 22 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto TTT-3OH em DMSO-d <sub>6</sub> (400 MHz). ....	61
Figura 23 – Espectro de massas do composto TTT-3OH e abaixo seu padrão isotópico.....	62
Figura 24 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto 14 em CDCl <sub>3</sub> (200 MHz). ....	65
Figura 25 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da molécula alvo TTT-4 em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz). ....	67
Figura 26 – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C da molécula alvo TTT-4 em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz). ....	68
Figura 27 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da molécula alvo TTT-3,4 em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz). ....	69
Figura 28 – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da molécula alvo TTT-3,4,5 em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz).....	70
Figura 29 – Curvas de perda de massa dos compostos finais. ....	72

Figura 30 – DSC do produto TTT-4.....	73
Figura 31 – Texturas do tipo focal cônica observadas em MOLP para a mesofase da molécula discótica TTT-3,4,5 no resfriamento a partir do estado líquido: a) TTT-3,4,5 a 116 °C e b) TTT-3,4,5 a 30 °C. ....	74
Figura 32 – DSC do produto TTT-3,4,5.....	75
Figura 33 – DSC do produto TTT-3,4 apresentando ausência do pico de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento. ....	76
Figura 34 – DSC do produto TTT-3,4 medido dois meses após o DSC da Figura 31, sendo, para isso, utilizada a mesma amostra anterior. ....	77
Figura 35 – Texturas observadas em MOLP para a molécula discótica TTT-3,4: a) textura focal cônica a 128 °C (resfriamento a partir do líquido isotrópico); b) cristalização observada dois meses depois a 25 °C, utilizando a mesma amostra. ....	77
Figura 36 – Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos finais. Tanto a absorção quanto a emissão foram realizadas utilizando uma solução $1 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> dos compostos em clorofórmio. ....	79
Figura 37 – Espectros de absorção para os compostos discóticos e o padrão PBD, cujas absorbâncias foram ajustadas em 0,5 na região de 292 nm. ....	81
Figura 38 – Espectros de emissão para as moléculas discóticas e o padrão PBD após diluição de 10 vezes. Todas as moléculas foram excitadas em 292 nm. ....	82





## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Os tipos de luminescência e seus respectivos modos de excitação. ....	41
Tabela 2 – Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos compostos finais. ....	70
Tabela 3 – Propriedades fotofísicas em solução dos compostos finais.	78



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Síntese do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) com a possibilidade de formação de dois isômeros. ....	38
Esquema 2 – Reação do 5-feniltetrazol com o cloreto cianúrico formando o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT). ....	39
Esquema 3 – Rota sintética para o núcleo central, trifenol tristriazolotriazina (TTT-3OH). ....	56
Esquema 4 – Reação de benzilação do grupo fenólico do 4-cianofenol. ....	57
Esquema 5 – Formação do heterociclo tetrazol. ....	58
Esquema 6 – Formação do heterociclo tristriazolotriazina. ....	59
Esquema 7 – Hidrogenação catalítica do composto 4 para formar o TTT-3OH. ....	60
Esquema 8 – Rota sintética geral para os substituintes. ....	63
Esquema 9 – Reação de esterificação dos ácidos 6 e 7. ....	63
Esquema 10 – Reação de alquilação dos ésteres 8, 9 e 10. ....	64
Esquema 11 – Reação de hidrólise básica. ....	64
Esquema 12 – Rota sintética geral para preparação das moléculas finais. ....	66



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CLL	Cristal líquido liotrópico
CL	Cristal líquido
CLT	Cristal líquido termotrópico
Col <sub>hex</sub>	Mesofase colunar hexagonal
Col <sub>r</sub>	Mesofase colunar retangular
Cr	Cristal
Dec.	Decomposição
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
Iso	Estado líquido isotrópico
IV	Infravermelho
LCD	Display de cristal líquido
LUMO	Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
MOLP	Microscopia óptica de luz plano polarizada
N	Mesofase nemática
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
PBD	2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SmA	Mesofase esmética A
SmC	Mesofase esmética C
T	Temperatura
TBAB	Brometo de tetrabutilamônio
TGA	Análise termogravimétrica
TTT	Trisriazolotriazina
UV-vis	Ultravioleta visível
ε	Absortividade molar

$\lambda_{\text{abs Max}}$	Comprimento de onda de absorção máxima
$\lambda_{\text{em Max}}$	Comprimento de onda de emissão máxima
$\Phi_F$	Rendimento quântico de fluorescência

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1 CRISTAL LÍQUIDO .....	28
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	30
1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS	31
1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS ....	33
1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO-CONVENCIONAIS .....	36
1.6 TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA (TTT) .....	37
1.7 LUMINESCÊNCIA.....	39
1.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES .....	44
<b>1.8.1 Microscopia óptica de luz plano-polarizada</b>	
<b>(MOLP) .....</b>	<b>45</b>
<b>1.8.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) ...</b>	<b>46</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>49</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	50
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	50
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
3.1 PLANEJAMENTO.....	54
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	56
<b>3.2.1 Síntese e caracterização do núcleo rígido central</b>	
<b>.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.2 Síntese e caracterização dos substituintes.....</b>	<b>63</b>
<b>3.2.3 Síntese e caracterização das moléculas alvo .....</b>	<b>65</b>
3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	70
3.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS .....	78

3.4.1	Absorbância e fluorescência .....	78
3.4.2	Rendimento quântico.....	80
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	83
5	SEÇÃO EXPERIMENTAL .....	85
5.1	TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	86
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho (IV).....	86
5.1.2	Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C (RMN) .....	86
5.1.3	Pontos de fusão e texturas.....	86
5.1.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .	86
5.1.5	Análise termogravimétrica (TGA) .....	86
5.1.6	Espectrometria de absorção no UV-vis e de fluorescência.....	87
5.1.7	Espectrometria de massas.....	87
5.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	87
5.2.1	Preparação do 4-(benzilóxi)benzonitrila (2).....	88
5.2.2	Preparação do 5-(4-(benzilóxi)fenil)tetrazol (3).	88
5.2.3	Procedimento para a síntese do composto 3,7,11- tris(4-(benzilóxi)fenil)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'- c:4'',3''-e][1,3,5]triazina (4) .....	89
5.2.4	Preparação do 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3- a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triil)trifenol (TTT-3OH).....	90



<b>5.2.5</b>	<b>Preparação do 3,4-dihidroxibenzoato de etila (9)</b>	<b>91</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Preparação do 3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (10)</b>	<b>91</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Preparação do 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila (12)</b>	<b>92</b>
<b>5.2.8</b>	<b>Preparação do 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila (13)</b>	<b>93</b>
<b>5.2.11</b>	<b>Preparação do ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (16)</b>	<b>95</b>
<b>5.2.12</b>	<b>Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(4-(dodeciloxi)benzoato) (TTT-4)</b>	<b>96</b>
<b>5.2.13</b>	<b>Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(3,4-bis(dodeciloxi)benzoato) (TTT-3,4)</b>	<b>97</b>
<b>5.2.14</b>	<b>Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato) (TTT-3,4,5)</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>101</b>

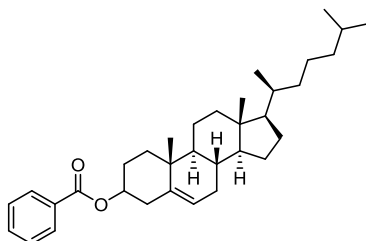


## **1 INTRODUÇÃO**

## 1.1 CRISTAL LÍQUIDO

Os cristais líquidos estão presentes em tantos produtos e materiais que usamos hoje, que a vida moderna seria inimaginável sem eles. Dificilmente qualquer outro material de alta tecnologia se tornou tão difundido tão rapidamente. As milhões de pessoas que possuem um computador ou *tablet* desfrutam de sua brilhante exibição, sem ao menos suspeitar de que simples moléculas orgânicas (os cristais líquidos) estão sanduichadas entre as placas de vidro polarizado.<sup>1</sup>

A descoberta do primeiro cristal líquido é atribuída a Friedrich Reinitzer em 1888,<sup>2,3</sup> um botânico austríaco do Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade Alemã de Praga. Reinitzer estava investigando derivados do colesterol quando, ao medir o ponto de fusão do benzoato de colesterila (Figura 1), observou um comportamento de “dupla fusão”, onde o sólido fundia inicialmente em 145,5 °C para um fluido turvo e ao continuar o aquecimento, em 178,5 °C, este se tornava um líquido translúcido.



**Figura 1** – Estrutura química do primeiro cristal líquido estudado, o benzoato de colesterila.

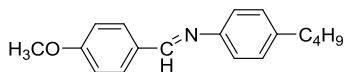
Além disso, ele observou um fenômeno de cores violeta e azul em ambas as transições de fases e tendo percebido comportamento semelhante com mais um derivado, o acetato de colesterila, entrou em contato com o físico alemão, Otto Lehmann, conhecido por seu excelente trabalho na concepção e desenvolvimento de microscópios de polarização, e enviou-lhe amostras do composto.<sup>3,4</sup> Lehmann por possuir um microscópio óptico equipado com luz polarizada e controle de temperatura, foi capaz de investigar de forma mais eficiente que Reinitzer. Eles chegaram à conclusão de que os materiais se tratavam de sistemas homogêneos e possuía comportamento semelhante aos cristais. Então, em 1889, Lehmann publicou um artigo no “*Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*”, sob o título “Sobre os Cristais Líquidos”. Esse

fato deu ao físico Otto Lehmann o título de descobridor do estado líquido cristalino. E esta foi a origem da denominação "Cristal Líquido".<sup>4,5</sup>

Muitos pesquisadores acreditavam que os cristais líquidos não passavam de suspensões coloidais, mistura de tautômeros, entre outras suposições. Somente em 1922 com a famosa publicação de G. Friedel na *Annales Physique* intitulada como *Les États Mesomorphes de la Matière*, com uma riqueza de informações em materiais e técnicas microscópicas, além de ser o primeiro artigo a classificar os cristais líquidos em tipos (nemático, esmético, entre outros), que os cristais líquidos foram realmente aceitos pelo que eles são, um fascinante e distinto estado da matéria, que como tal, apresenta propriedades interessantes e únicas, inexistentes em outros estados físicos.<sup>4</sup>

A pesquisa feita por James Fergason na Westinghouse Research Labs, na Pensilvânia, em 1958, resultou nas primeiras aplicações dos cristais líquidos, usando cristais líquidos colestéricos para indicação de temperatura. Esses resultados levaram também a primeira aplicação prática, ou seja a utilização de cristais líquidos colestéricos como indicadores de temperatura em ensaios não destrutivos de materiais e em diagnósticos médicos.

George Heilmeyer da Radio Corporation of America (RCA), na década de 1960, publicou seu artigo sobre o primeiro display (dispositivo sobre o qual informações ou imagens podem ser apresentadas visualmente) eletro-óptico e desenvolveu então os primeiros displays de cristais líquidos usando bases de Schiff (Figura 2) com anisotropia dielétrica negativa. Por seu trabalho, ele recebeu o Prêmio Kyoto, em 2005.<sup>1</sup>



**Figura 2** – Base de Schiff utilizada nos primeiros displays de cristais líquidos.

O desafio agora era para que os químicos desenvolvessem cristais líquidos estáveis, sendo o período de 1960 até hoje, marcado por um desenvolvimento muito rápido nessa área, desencadeado naturalmente pelos primeiros indícios de que poderiam ser encontradas diversas aplicações tecnológicas para os cristais líquidos. Essas primeiras indicações foram confirmadas e levaram a forte indústria de displays eletro-ópticos dos dias de hoje. O avanço na utilização de

cristais líquidos veio com o sucesso, no início da década de 1990, quando notebooks, foram possíveis graças aos LCDs (displays de cristal líquido). A busca de novas aplicações e aumento na eficiência das aplicações já conhecidas estimulou a pesquisa e o apoio financeiro para as áreas envolvidas, como, química, física, engenharia elétrica e eletrônica, biologia, etc.<sup>1,4</sup>

A atual definição para os cristais líquidos (CL), também conhecidos como o quarto estado da matéria, é “toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez”<sup>6,7</sup>.

Cristal líquido é um fluido ordenado que define um estado da matéria de propriedades intermediárias ao estado sólido (fase cristalina, tridimensionalmente ordenada) e ao estado líquido (fluída e espacialmente desordenada), daí, a origem do termo *mesomórfico* (do grego: *meso* significa “entre”; *morphe* significa forma; e *mesos morpho significa*: entre duas formas, estados, no caso, entre os estados líquido e sólido). Por definição refere-se às fases existentes entre a sólida e líquida como mesofases e as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas como mesógenos.

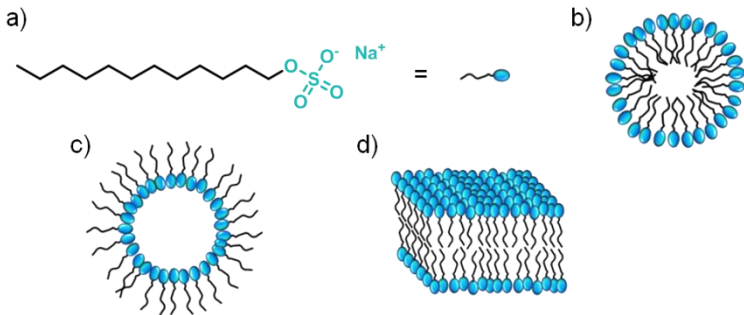
Diferentemente do que muitos acreditam a aplicabilidade deste tipo de material não está restrita a indústria de displays, tendo um uso realmente abrangente que vai desde sensores químicos, elétricos, dispositivos luminescentes até sabões, detergentes, músculos e peles artificiais.<sup>8</sup> Mesmo depois de 125 anos, os cristais líquidos são ainda plenamente capazes de constituir um desafio científico e tecnológico.

## 1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Dentre uma infinidade de cristais líquidos existentes, dependendo do fator gerador de mesomorfismo, estes podem se dividir em duas grandes classes: os cristais líquidos liotrópicos (CLL) e os cristais líquidos termotrópicos (CLT).

Quando as transições de fase ocorrem devido ao efeito da concentração ou da temperatura da solução, este mesomorfismo é denominado de mesomorfismo liotrópico. Em geral, moléculas formadoras de mesomorfismo liotrópico são anfifílicas, ou seja, possuem uma “cabeça” polar (hidrofílica) e uma grande cauda apolar (hidrofóbica). Nos CLL a ordem do cristal é quebrada pelo solvente e as moléculas se agregam formando micelas. Estas, por sua vez, em certas

condições podem se auto-organizar formando estruturas que podem ser bastante complexas (Figura 3).<sup>9</sup>



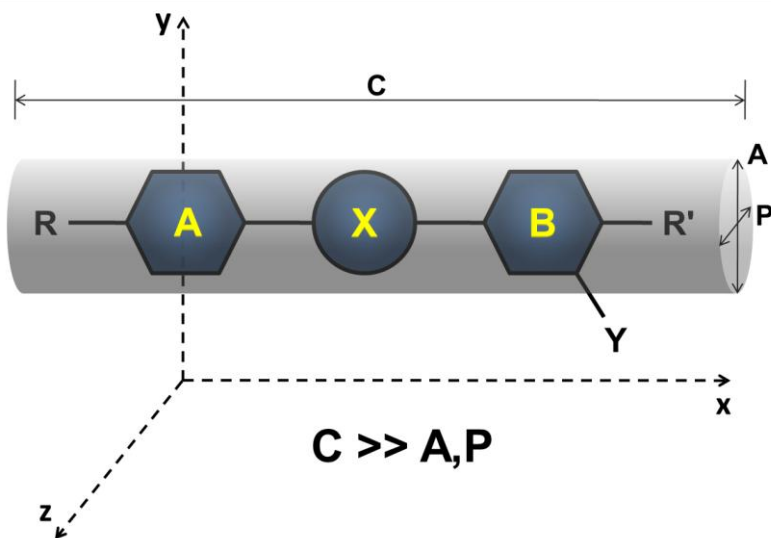
**Figura 3** – Ilustração apresentando possíveis arranjos estruturais de compostos anfifílicos. a) Exemplo de molécula anfifílica formadora de mesofase liotrópica, o dodecilsulfato de sódio (SDS); b) Secção de micela formada pela interação do SDS em água; c) Secção de micela reversa do SDS em solvente apolar; d) Arranjo lamelar bicamada observado em membranas celulares.

Já os CLT têm como unidade fundamental a própria molécula, sendo que a formação de mesofase é dependente apenas da temperatura. As mesofases são formadas ou no aquecimento de cristais e/ou no resfriamento de líquidos isotrópicos. Este foi o tipo de cristal líquido descoberto por Reinitzer.

Um dos requisitos básicos para que uma molécula possua propriedades líquido-cristalinas é a anisometria geométrica, onde um dos eixos deve ser muito diferente dos demais. Este é o fator que subdivide os CLT em vários subgrupos, dentre os quais, os mais difundidos são os CLT calamíticos e os discóticos.<sup>4,6</sup>

### 1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

As moléculas calamíticas apresentam uma anisotropia geométrica em que uma das dimensões é muito maior que as outras duas (eixo  $x \gg y$  e  $z$ ), similar a uma caneta. Em geral estas são formadas por um núcleo rígido alongado seguido de cadeias flexíveis em uma ou nas duas extremidades (Figura 4).<sup>10</sup>



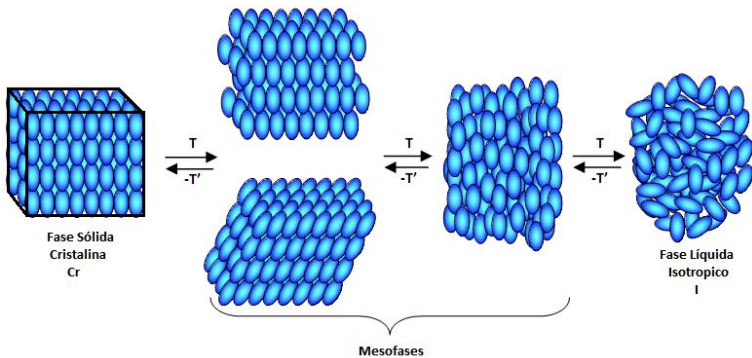
**Figura 4** – Representação da anisotropia molecular em CLT calamíticos ( $C \gg A, P$ ), e sua semelhança com a forma de uma caneta.

Dependendo da forma molecular, os mesógenos podem acabar se auto-organizando de diferentes formas. Portanto, dentro de cada subdivisão dos cristais líquidos, pode-se encontrar vários tipos de mesofases, sendo possível um composto apresentar mais de uma mesofase. Isto depende diretamente da estrutura molecular, ou seja, da sua forma, número e tamanho das cadeias alifáticas e dos grupos funcionais presentes. Sempre que existir mais de uma mesofase no mesmo composto a ordem delas será seguindo um aumento de entropia no sistema, ou seja, primeiro a mais ordenada SmA que será sucedida por uma N, menos ordenada, por exemplo.

Para os CLT calamíticos há três tipos de mesofases mais comuns (Figura 5). A estrutura mais simples de todas, sendo a mais desordenada é a mesofase nemática (N), e caracteriza-se por apresentar apenas uma ordem orientacional (mesógenos orientados para uma direção em comum), tendo ausência de qualquer ordem posicional. Ligeiramente mais organizadas têm-se as fases esmétricas (Sm), estas possuem por sua vez, além da ordem orientacional certa ordem posicional, de tal forma que as moléculas se organizam em camadas. Isto leva a um aumento na viscosidade do material líquido-cristalino quando comparado com a mesofase nemática.<sup>11</sup> De acordo com a



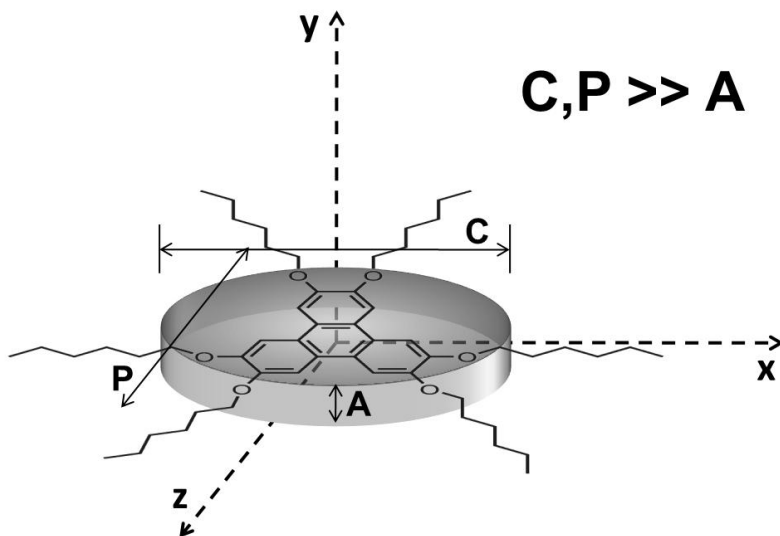
orientação preferencial das moléculas em relação às camadas e a organização dos centros das moléculas dentro de cada camada, as mesofases esméticas podem apresentar um polimorfismo, SmA, SmB, SmC, entre outras, sendo a SmA e a SmC as mais comuns. A mesofase esmética A (SmA) é a mais simples dentre elas. Nesta, os longos eixos moleculares estão orientados, em média, de maneira perpendicular aos planos formados pelas camadas. Caso ocorra uma leve inclinação na orientação das moléculas dentro das camadas, outra mesofase é obtida, a qual é denominada de mesofase esmética C (SmC).



**Figura 5** – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.

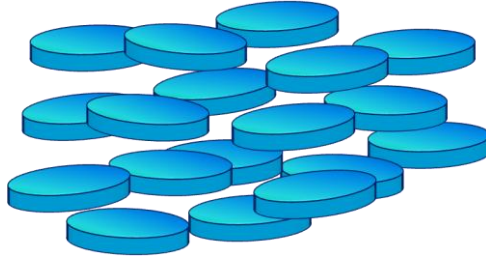
#### 1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS

Apenas em 1977, quase 90 anos após o descobrimento dos CL, é que os CLT discóticos foram descobertos, sendo esta façanha realizada pelo físico indiano Chandrasekhar.<sup>12</sup> As moléculas constituintes dos CLT discóticos também são formadas por um núcleo rígido central, normalmente planar, e apresentam geralmente seis ou mais cadeias periféricas flexíveis. Desta forma, a anisotropia geométrica formada é diferente, assemelhando-se a um disco, onde agora os eixos x e z são muito maiores do que o eixo y (Figura 6), o que justifica o nome desses CLs.



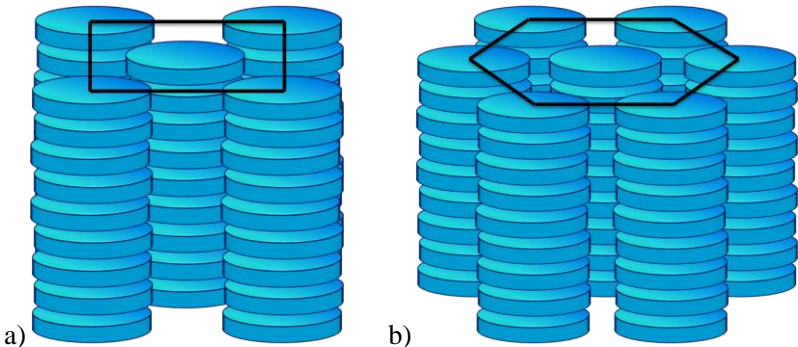
**Figura 6** – Representação da anisotropia molecular em CLT discóticos ( $C, P \gg A$ ).

Assim como os CLT calamíticos, os discóticos também podem apresentar diversos tipos de mesofases. Neste caso, entretanto, diferentes formas de auto-organização são observadas, o que é facilmente justificado pela discrepância entre suas formas. As mesofases nos CLT discóticos são classificadas em função do empacotamento das moléculas em forma de disco gerando colunas (ou pela ausência delas) bem como da forma como as colunas organizam-se entre si. Novamente três são as mesofases mais comuns. Na mesofase nemática discótica ( $N_D$ ), a menos ordenada dentre as fases discóticas, observa-se a ausência de um empacotamento colunar, de modo que as moléculas possuem apenas ordem orientacional. Nessa mesofase há somente um emparelhamento lateral entre as moléculas, mas sem a existência de forças suficientemente fortes para que promovam o alinhamento dos discos em colunas e apresentem mesofases de maior grau de complexidade (Figura 7).



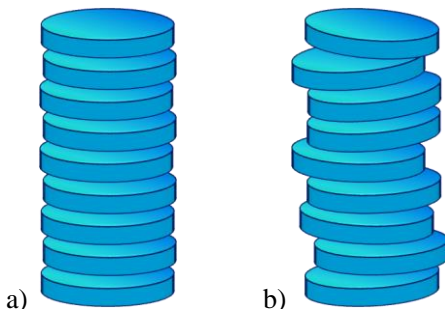
**Figura 7** – Alinhamento entre discos na mesofase nemática de forma aleatória e com baixo nível organizacional.

Ao ocorrer à formação de colunas, devido ao a presença de uma ordem posicional, tem-se as fases colunares. Estas por sua vez, podem-se auto-organizar em estruturas mais complexas, podendo conter uma célula unitária na forma de um quadrado, onde então é chamada de mesofase colunar retangular ( $Col_r$ ), ou então em forma de um hexágono, onde então é chamada de mesofase colunar hexagonal ( $Col_h$ ), como mostrado na Figura 8.



**Figura 8** – Auto-organização colunar formando as mesofases: a) Colunar retangular ( $Col_r$ ); b) Colunar hexagonal ( $Col_h$ ).

Dependendo ainda da ordem existente nas colunas, as mesofases colunares ainda podem ser divididas em mais dois grupos, de acordo com a periodicidade no empacotamento feito pelas moléculas. Se observada uma organização mais simétrica nas colunas com uma ordem de longo alcance, a mesofase é dita ordenada. Se houver ausência de uma periodicidade no empacotamento molecular, esta é chamada de desordenada (Figura 9).



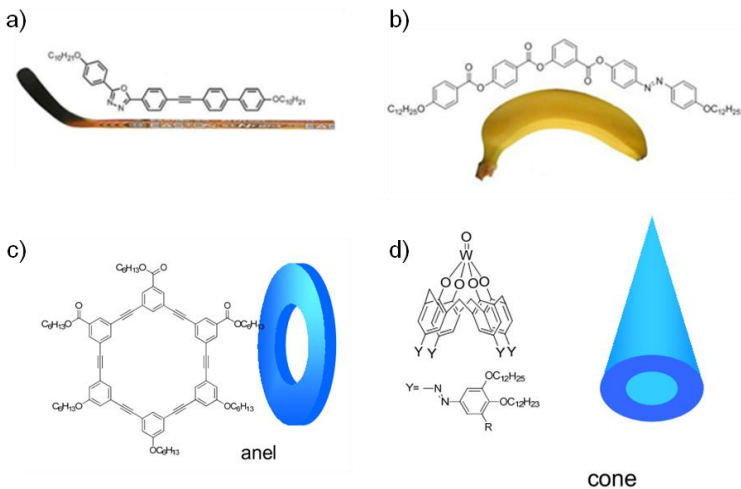
**Figura 9** – Empacotamento das moléculas discóticas em: a) Mesofase colunar ordenada; b) Mesofase colunar desordenada.

Os cristais líquidos discóticos tem recentemente chamado atenção na área de dispositivos eletrônicos.<sup>13-18</sup> Nesses materiais, devido a sua auto-organização em colunas, um ótimo empacotamento entre os mesógenos pode ocorrer, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos está em torno de 3,5 Å, originando uma forte interação entre orbitais moleculares.<sup>14</sup> Esta forte interação entre os orbitais moleculares, denominada  $\pi$ -stacking, faz com que esses materiais discóticos sejam ótimos transportadores de carga, melhores do que qualquer outro material orgânico.<sup>14</sup> Essa propriedade de transporte de carga aliada as cadeias alifáticas periféricas, que atuam como isolantes, faz com que esses materiais sejam comparados a verdadeiros nanofios.<sup>20,21</sup> Sendo assim, esses mesógenos tem despertado grande interesse para aplicações em condutores unidimensionais,<sup>17,19</sup> OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz),<sup>13</sup> células fotovoltaicas<sup>16,22</sup> e transistores orgânicos.<sup>23,24</sup>

## 1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO-CONVENCIONAIS

Nos últimos anos, devido a grande pesquisa nessa área, têm surgido cristais líquidos com formas geométricas diferentes das comumente conhecidas. Esses são designados como cristais líquidos termotrópicos não-convencionais. Dentre estes destacam-se moléculas com centros curvados nas mais variadas formas, como por exemplo, cristais líquidos em forma de bastão de Hóquei,<sup>25</sup> na forma de banana,<sup>26</sup> na forma de V,<sup>27</sup> outros ainda em forma de cone, de anel.<sup>28</sup> Têm-se ainda nesta classe cristais líquidos induzidos por ligações de hidrogênio,<sup>29</sup> metalomesógenos<sup>30</sup> e dímeros,<sup>31</sup> além de outras formas

interessantes surgindo recentemente. Algumas dessas diferentes formas de cristais líquidos são mostradas na Figura 10.<sup>8,32,33</sup>



**Figura 10** – CLT em forma de: a) taco de hóquei; b) banana; c) anel e d) cone.

O crescente interesse na síntese desses materiais está relacionada à peculiaridade nas suas propriedades, isso devido suas geometrias não-convencionais, como os CLT do tipo banana, que podem se organizam de tal forma a gerar mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas, propriedades antes vistas apenas em cristais líquidos contendo centros estereogênicos.<sup>34</sup>

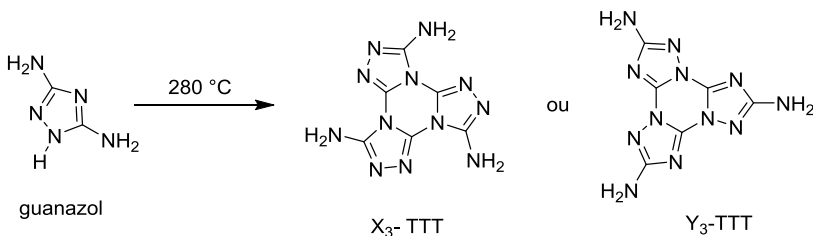
## 1.6 TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA (TTT)

No desenho molecular de novos núcleos para moléculas discóticas, os heterociclos têm-se mostrado bastante interessantes em sistemas funcionais, onde a polaridade, geometria, luminescência e outras propriedades intrínsecas da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos. A incorporação de nitrogênio em um núcleo  $\pi$ -conjugado pode aumentar as propriedades ópticas e elétricas, como elétron-transporte e luminescência, podendo levar também a interações intermoleculares mais fortes, tais como aquelas entre moléculas vizinhas em uma coluna.<sup>13,35</sup>

Compostos conjugados em forma de estrela são de interesse atual como materiais ativos para várias aplicações eletrônicas e ópticas. Uma variedade de compostos em forma de estrela com diferentes sistemas de núcleos de alta simetria e extensores  $\pi$ -conjugados foram investigados nos últimos tempos.<sup>35</sup> O sistema  $\pi$  bidimensional permite uma interação eletrônica avançada, e estas moléculas são também bons candidatos para materiais mesomórficos.

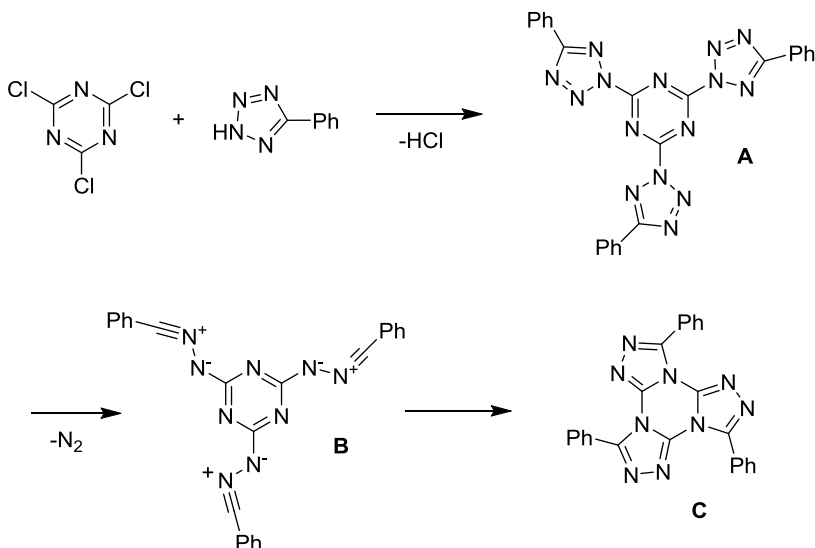
O heterociclo tris-triazolotriazina foi encontrado como uma alternativa atraente e interessante para núcleos N-heterociclos relacionados até agora. Este possui uma interessante forma semelhante a uma estrela e mostra-se bastante eficiente como um núcleo para formar mesofases Col<sub>hex</sub>, filmes finos estáveis e apresentar luminescência. Embora compostos contendo esse heterociclo possam ser bons candidatos para emprego em materiais com características líquido-cristalinas discóticas, luminescentes e com capacidade transportadora de carga, este núcleo ainda foi pouco explorado.<sup>13,35,36</sup>

No início do século 20 o primeiro composto contendo o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) foi preparado pelo aquecimento do 3,5-diamino-1,2,4-triazol (guanazol) (Esquema 1).<sup>37</sup> No entanto, como visto no Esquema 1, existe a possibilidade de formação de dois isômeros, e a confirmação da forma isomérica do anel triazolo (X<sub>3</sub>-TTT) só se deu em 1953 baseada em estudos de suas propriedades químicas.<sup>38</sup>



**Esquema 1** – Síntese do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) com a possibilidade de formação de dois isômeros.

Mais tarde Huisgen reagindo o feniltetrazol com cloreto cianúrico em tolueno obteve o TTT trifenilsubstituído (C) (Esquema 2).<sup>39</sup> O mecanismo de reação envolve primeiro o ataque do anel tetrazólico sobre o cloreto cianúrico com eliminação de HCl fornecendo a espécie A, que rapidamente sofre termólise do anel com eliminação de N<sub>2</sub> gerando a iminonitrila B que cicliza para gerar o heterociclo TTT C.



**Esquema 2** – Reação do 5-feniltetrazol com o cloreto cianúrico formando o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT).

Apesar de seus intrigantes aspectos estruturais, o interesse da pesquisa em TTTs tem visto recentemente um renascimento. Gallardo<sup>13,36</sup> e Detert<sup>35</sup> mostram que o método de Huisgen oferece uma rota geral para a formação de moléculas discóticas com capacidade para formar mesofases colunares. Sendo assim o tristriazolotriazina representa um novo núcleo para cristais líquidos discóticos.

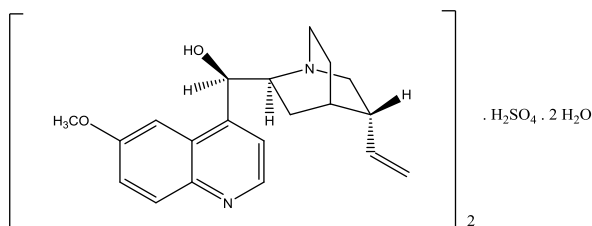
## 1.7 LUMINESCÊNCIA

Compostos com propriedades luminescentes têm sido amplamente estudados. Dentre as mais conhecidas aplicações pode-se citar o seu uso na construção de OLEDs, *lasers*, fotocondutores e *displays*.

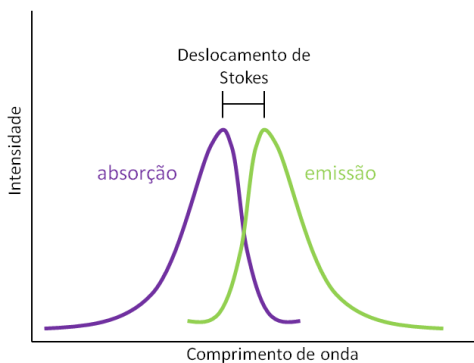
Luminescência é a propriedade de um material emitir luz (fótons) ao ser excitado eletronicamente. Assim, compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação e convertê-la em radiação

emitida na forma de fótons. Esta radiação eletromagnética pode ser emitida nas regiões visível, ultravioleta e infravermelho do espectro.<sup>40</sup>

Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes, em 1852, usando uma solução de sulfato de quinina (Figura 11). Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida (Figura 12), e, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes.<sup>41</sup>



**Figura 11** – Estrutura do sulfato de quinina.



**Figura 12** – Deslocamento de Stokes.

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja ela gasosa, líquida, líquido-cristalina ou sólida. O fenômeno de luminescência pode ser apresentado por diversos tipos de compostos, mas pode-se agrupá-los em três grandes classes: compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.), organometálicos (complexos de rutênio, complexos com íons lantanídeos, complexos com agentes quelantes, etc.) e inorgânicos (íons urânio, vidros dopados com Nd, Mn, Ce, cristais de CdS, ZnSe, GaP, etc.).



A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi$ - $\pi^*$  e, o tipo de luminescência gerada depende da origem de excitação. A tabela 1 explana os tipos de fontes de excitação e os respectivos tipos de luminescência gerados.<sup>40,42</sup>

**Tabela 1** – Os tipos de luminescência e seus respectivos modos de excitação.

<b>Tipo de luminescência</b>	<b>Modo de excitação</b>
Fotoluminescência (Fluorescência ou fosforescência)	Absorção de fótons (luz)
Radioluminescência	Radiação (raios-X, partículas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Cátodoluminescência	Feixe de elétrons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimioluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo bioquímico (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultra-som

A fotoluminescência é sempre precedida pela absorção de fótons que faz com que um elétron de um orbital ligante no estado fundamental seja promovido para um orbital não ligante (vazio) gerando um estado excitado. Esta por sua vez é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo de decaimento.<sup>43</sup>

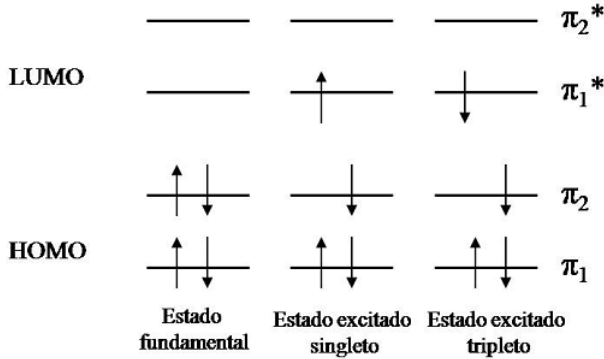
A energia ganha pela molécula através da sua excitação, torna-a instável, de modo que ocorre uma tendência da molécula em perder esta energia e, retornar ao estado eletrônico fundamental. Na maioria dos casos, a energia de excitação de uma molécula que absorveu um fóton é dissipada no movimento térmico desordenado de suas vizinhanças, conhecido como decaimento não radiativo. Todavia, um processo pelo qual uma molécula eletronicamente excitada pode descartar seu excesso de energia é pelo decaimento radiativo, em que um elétron relaxa de volta a um orbital de energia inferior e, no processo, gera um fóton. Como resultado, o observador observa a amostra brilhante, caso a radiação emitida esteja na região visível do espectro.<sup>42,44</sup>

São dois os modos principais de relaxamento radiativo, fluorescência e fosforescência.

A fluorescência ocorre em um estado singlete excitado, que consiste em uma transição entre os estados eletrônicos de mesma

multiplicidade de spin ( $S_1-S_0$ ) (Figura 13). Essas transições são ditas “permitidas” e tem curta duração ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$ s). Em um estado singleto, o elétron do orbital excitado (de maior energia) é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental. Esses dois elétrons são ditos emparelhados. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente com a emissão de um fóton. Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples.

Já a fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, no qual o elétron no estado excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental ( $T_1-S_0$ ) (Figura 13). Transições para o estado fundamental são então “proibidas” por spin e, portanto, uma mudança na orientação de spin é necessária para um estado tripleto retornar ao estado fundamental singleto. Consequentemente a taxa de decaimento radiativo fosforescente é mais lenta, fazendo com que o tempo de vida da fosforescência seja na ordem de milissegundos a segundos. Porém, cabe ressaltar que um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto, mas pode atingir esse estado mediante a inversão do elétron singleto, sendo esse processo chamado de cruzamento intersistema. Frequentemente a fosforescência não é vista em soluções à temperatura ambiente, isto porque existem muitos processos que competem com a emissão, tais como decaimento não radiativo por relaxações vibracionais, pelo despreendimento de calor, ou pela supressão por transferência de energia na colisão das moléculas.



**Figura 13** – Representação esquemática do estado fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado.

O diagrama de Perrin-Jablonski, proposto a partir de 1934-35, é bastante ilustrativo para o entendimento de tais fenômenos envolvendo a absorção do fóton e subsequente perda de energia adquirida por conversão interna, fluorescência ou fosforescência (Figura 14). As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia da molécula ou estado eletrônico, enquanto que as linhas finas são níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico. Os estados eletrônicos  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$  são denominados singletos, onde  $S_0$  representa o estado fundamental, ou seja, orbital ocupado de maior energia (HOMO). Tem essa terminologia porque quando um dos seus dois elétrons de spin opostos ( $S = +1/2$  e  $-1/2$ ) é promovido para um orbital vazio de menor energia (LUMO, podendo aqui ser representado por  $S_1$ , por exemplo) ele mantém o mesmo spin e a multiplicidade de ambos os estados fundamental e excitado ( $M = 2S + 1$ ) é igual a 1. Entretanto, conforme já apresentado anteriormente, em algumas moléculas, pode haver uma inversão do spin no estado excitado através do processo chamado cruzamento intersistema, gerando assim um estado tripleto (representado por  $T_1, T_2, \dots, T_n$ ) com multiplicidade de spin igual a 3.<sup>42-44</sup>

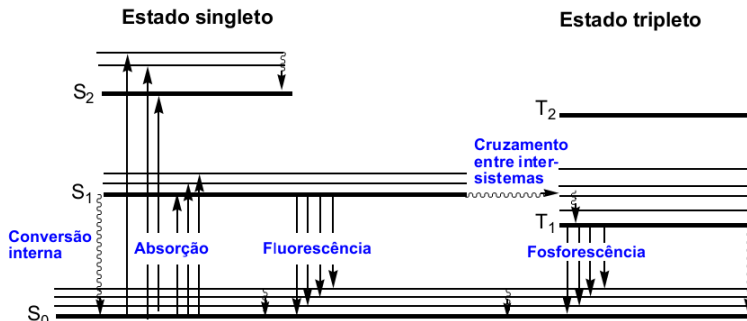


Figura 14 – Diagrama de Perrin-Jablonski.

O fator mais importante que determina a eficiência no processo de luminescência é o rendimento quântico ( $\phi$ ). No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Pode ser determinado experimentalmente através da razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão conhecido, obtidas sob as mesmas condições experimentais. A equação para este cálculo é apresentada abaixo na Equação 1, onde: **área** é referente à área da 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. Em geral, as análises são realizadas de tal modo que tanto os solventes utilizados, como também a quantidade de fótons absorvida sejam iguais, de modo que podemos eliminar as variáveis **abs** e  **$\eta$** , tornando uma relação direta entre as áreas das bandas de fluorescência da amostra e do padrão.<sup>43,45</sup>

$$\varphi_{amostra} = \varphi_{padrão} \times \frac{\text{área}_{amostra}}{\text{área}_{padrão}} \times \frac{\text{abs}_{padrão}}{\text{abs}_{amostra}} \times \left( \frac{\eta_{padrão}}{\eta_{amostra}} \right)^2 \quad (1)$$

## 1.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES

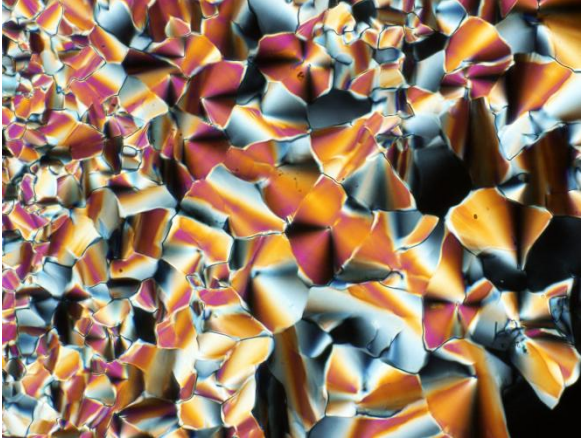
Uma vez sintetizados e devidamente caracterizados os compostos que apresentam a geometria desejada é necessária a averiguação do comportamento líquido cristalino.<sup>11,46</sup> Análises como microscopia óptica de luz plano-polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) são essenciais para se determinar o tipo de organização molecular dos mesógenos nas mesofases. Será apresentada abaixo uma breve descrição da utilidade de cada técnica no

estudo das mesofases. Outras técnicas, como a difração de raio-X com temperatura variada (XRD), são também ferramentas importantes para a caracterização das mesofases, no entanto não serão descritas, visto a não utilização no respectivo trabalho.

### 1.8.1 Microscopia óptica de luz plano-polarizada (MOLP)

Essa técnica é simples e muito importante para se detectar transições de fases e a presença de características líquido-cristalinas nos materiais. Nesta técnica, uma amostra é inserida entre dois polarizadores que encontram-se cruzados entre si (ângulo de  $90^\circ$ ). Materiais anisotrópicos, como os sólidos e os cristais líquidos, que apresentam a propriedade de birrefringência, desviam o plano da luz polarizada ao atravessar o material e são visualizados pelo observador, auxiliando dessa maneira na identificação do tipo de arranjo molecular existente na mesofase. Já materiais não birrefringentes, como os líquidos, não desviam o plano da luz, sendo esta extinguida pela ação dos polarizadores e não sendo observada.<sup>47,48</sup>

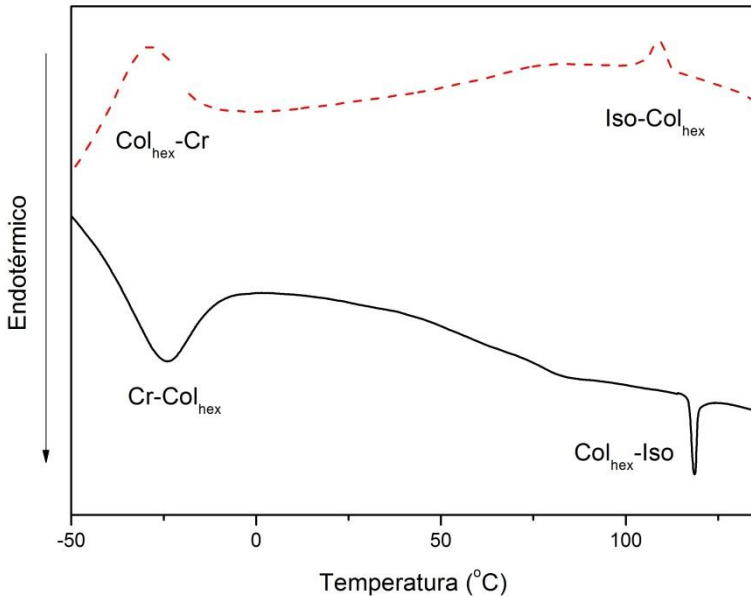
Os cristais líquidos normalmente não assumem uma forma completamente homogênea durante as transições de fases, ocorrendo defeitos e deformação, gerando assim as texturas, as quais são indicativas do tipo de mesofase formada.<sup>11,46</sup> Embora essa técnica seja de grande serventia, ela é um tanto quanto subjetiva, e deve ser usada em conjunto com outra técnica, como a difratometria de Raios-X (XDR) por exemplo, afim de uma confirmação segura quanto ao tipo de mesofase apresentada. Abaixo na Figura 15 está apresentada a microfotografia de uma mesofase colunar hexagonal como exemplo das possíveis texturas que os mesógenos podem apresentar.



**Figura 15** – Microfotografia de uma mesofase Col<sub>hex</sub> do composto **TTT-3,4,5**.

### **1.8.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Na análise de calorimetria diferencial de varredura é aquecido simultaneamente um recipiente contendo o material a ser analisado e outro contendo um material de referência. Qualquer mudança química ou física em que a amostra absorva ou libere energia durante tanto o aquecimento quanto o resfriamento, este deve ser compensado pela referência de modo que o equilíbrio seja reestabelecido através de um deslocamento da linha de base. O aparelho analisa essa diferença no fluxo de calor gerando sinais referente a transições endotérmicas ou exotérmicas.<sup>49</sup> E ao final resulta em uma curva de DSC, onde o eixo X é referente à temperatura e o eixo Y é o fluxo de calor no sistema (Figura 16).



**Figura 16** – Exemplo de uma curva de DSC do composto líquido-cristalino **TTT-3,4,5**. No aquecimento (—), transição do estado sólido para a mesofase  $\text{Col}_{\text{hex}}$  em  $-24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para o líquido isotrópico em  $119,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No resfriamento (---), transição do estado líquido para a mesofase em  $108,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e solidificação em  $-29,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Uma vez constatada a presença do comportamento mesomórfico, através dessa análise podem-se obter informações valiosas, como a temperatura em que as transições de fases ocorrem e a energia envolvida nelas (valor referente a área do sinal). Cada fase ou mesofase apresenta um diferente tipo de organização molecular, ou ausência de organização, com isso, mais ou menos energia pode ser necessária para que a transição ocorra, ou seja, quanto maior for o valor de energia envolvida na transição, maior a mudança na ordem molecular do material durante a transição de fase. Sendo assim, a transição do estado sólido para a mesofase envolve uma quantidade de energia maior, na ordem de  $20 - 100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto que para a transição de uma mesofase para outra, ou ainda para o líquido isotrópico, a energia requisitada é menor, na ordem de  $1 - 10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>50</sup>





## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 OBJETIVO GERAL

A descoberta por Chandrasekhar de mesofases líquido-cristalinas formadas pela auto-organização de moléculas discóticas<sup>12</sup> aliadas à propriedade fotofísica de luminescência abriu uma grande e contínua área em expansão na síntese orgânica e ciências dos materiais, sendo a chave para novos materiais inteligentes tanto em dispositivos eletrônicos como optoeletrônicos à base de compostos orgânicos.

A busca por novos núcleos capazes de apresentar uma alta estabilidade térmica bem como mesomorfismo colunar próximo à temperatura ambiente é assunto de grande interesse no projeto de tais materiais. Sendo os N-heterociclos  $\pi$ -conjugados fortes candidatos a serem considerados devido à possibilidade de formarem pilhas colunares  $\pi$ - $\pi$  eficientes e exibirem luminescência quando conjugados. O heterociclo tristriazolotriazina tem-se mostrado uma alternativa atraente e interessante nessa busca.

Neste contexto, o presente trabalho de dissertação tem como intuito o planejamento e síntese de um núcleo versátil e facilmente funcionalizável, contendo o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT). A partir deste núcleo diferentes reações podem ser feitas variando-se os grupos conectores e cadeias alifáticas dos mesmos, a fim de se obter facilmente compostos que apresentem mesomorfismo.

A fim de comprovar tal facilidade em se obter mesomorfismo colunar, três novas moléculas discóticas a partir deste núcleo foram planejadas, sintetizadas e caracterizadas, bem como também tiveram suas propriedades térmicas e ópticas analisadas.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejamento, síntese e caracterização do núcleo central, trifenoil tristriazolotriazina.
- Planejamento, síntese e caracterização de possíveis cristais líquidos discóticos derivados do núcleo central trifenoil tristriazolotriazina, em que estes apresentam o mesmo grupo conector éster em que serão variados o número de cadeias alifáticas, todas com doze carbonos. Almeja-se obter mesofases colunares, cuja aplicabilidade em dispositivos condutores está em alta.

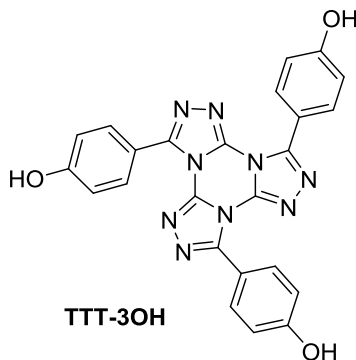
- Completa caracterização estrutural e de pureza de cada intermediário e produto final através de análises de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e ponto de fusão.
- Estudo das propriedades térmicas e estruturais dos compostos finais através de análises de TGA, DSC, MOLP, texturas das fases líquido-cristalinas.
- Estudo das propriedades ópticas dos materiais através de medidas espectrométricas de absorção no UV-vis, luminescência e rendimento quântico em solução.
- Comparação entre as moléculas alvo contendo diferente número de cadeias alifáticas. Este fator será avaliado frente a sua influência sobre as propriedades fotofísicas, térmicas e líquido-cristalinas dos materiais.



**3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 3.1 PLANEJAMENTO

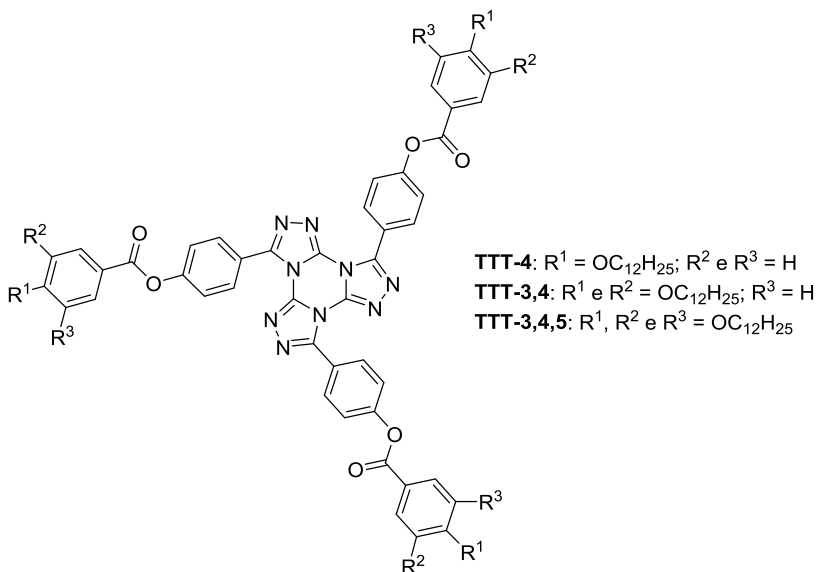
A aplicabilidade dos cristais líquidos discóticos é muito ampla e vem despertando ainda muito interesse devido sua possível auto-organização em colunas que pode ser aliada ainda a outras propriedades, como luminescência por exemplo. Na busca por esses materiais tão requisitados que podem apresentar propriedades ainda surpreendentes, foi planejada a síntese de um núcleo versátil e facilmente funcionalizável (Figura 17), que a partir do qual, com simples etapas reacionais seja possível obter diferentes compostos capazes de apresentar propriedades mesomórficas.



**Figura 17** – Trifenol tris-triazolotriazina. Núcleo versátil alvo para se obter possíveis cristais líquidos discóticos luminescentes.

Com o objetivo de se obter cristais líquidos discóticos capazes de apresentar mesofases do tipo colunar, a anisotropia molecular é um fator muito importante. Visando isto, o núcleo central foi projetado para apresentar uma anisotropia geométrica similar a de um disco. Além disso, havia o interesse que as possíveis moléculas projetadas a partir deste núcleo apresentassem propriedades luminescentes. Dessa maneira o heterociclo trifenol tris-triazolotriazina (**TTT-3OH**) foi planejado como núcleo versátil, facilmente funcionalizável para moléculas discóticas e derivado do TTT, já conhecido pelas características luminescentes.<sup>13,35,36</sup> Logo a partir do núcleo central planejado, a fim de se aumentar a anisotropia discótica, a conjugação e favorecer interações do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  *stacking*, foram planejados substituintes com anéis aromáticos e longas cadeias alifáticas. Estas têm o objetivo de promover a microsegregação entre as regiões aromáticas e alifáticas, favorecendo

a formação de colunas e o aparecimento de um comportamento líquido-cristalino. Além disso, planejou-se variar o número de cadeias alifáticas ligadas aos anéis conectados ao núcleo central através de grupos ésteres, a fim de ver a influência dessa variação nas propriedades mesomórficas desses materiais. As moléculas finais em forma de estrela planejadas estão apresentadas na Figura 18.



**Figura 18** – Moléculas finais em forma de estrela projetadas a fim de se obter mesomorfismo.

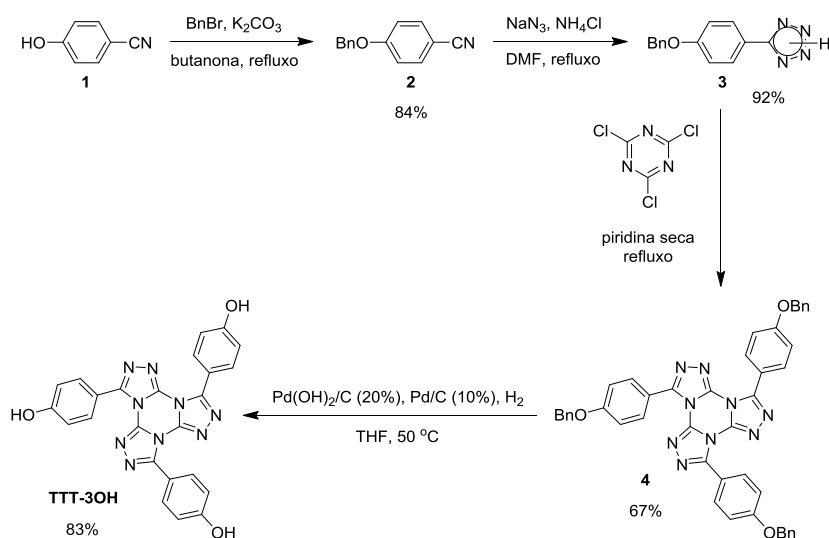
Sendo assim, a síntese foi dividida em três etapas. Primeiramente foi traçada a melhor rota de síntese para se obter o núcleo central. Posteriormente foi determinada a rota sintética para os substituintes e a etapa final, que se trata da reação para ligar o núcleo central com cada substituinte preparado.

## 3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

## 3.2.1 Síntese e caracterização do núcleo rígido central

Visando um núcleo versátil e com a possibilidade de fácil funcionalização, planejou-se o trifenol tristriazolotriazina (TTT-3OH), o qual apresenta o centro TTT bem como três grupos fenólicos nas extremidades (Figura 18). A escolha do grupo fenol foi devido a sua grande versatilidade, podendo posteriormente ser interconvertido nos grupos ésteres e éteres, no qual os grupos ésteres são os almejados na série apresentada nesse trabalho.

O Esquema 3 representa a rota sintética para a obtenção da unidade central. Esta foi planejada visando utilizar o número menor de etapas possível.

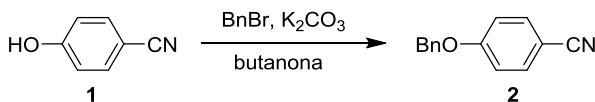


**Esquema 3** – Rota sintética para o núcleo central, trifenol tristriazolotriazina (TTT-3OH).

De acordo com o apresentado no Esquema 3, a síntese se inicia através da alquilação do fenol por meio de uma etapa simples e conhecida. A benzilação do 4-cianofenol (**1**), obtido comercialmente, ocorre através da adição do composto **1** junto do brometo de benzila,

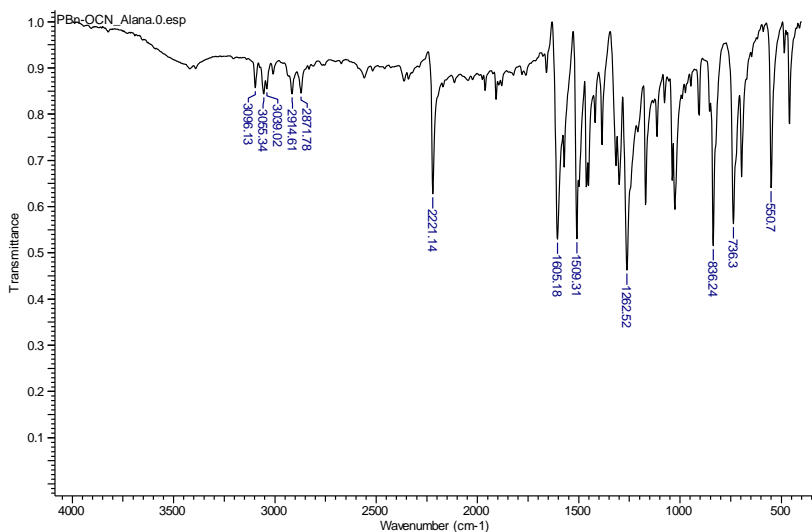


utilizando carbonato de potássio em butanona como solvente, gerando o 4-(benzilóxi)benzonitrila (**2**) (Esquema 4). Esta etapa objetiva a proteção do grupo fenol, para evitar sua interferência em etapas posteriores.



**Esquema 4** – Reação de benzilação do grupo fenólico do 4-cianofenol.

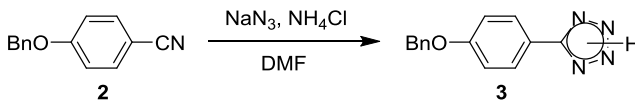
A molécula foi caracterizada através das análises de RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, IV e ponto de fusão. A caracterização mais simples e rápida para essa etapa da reação seria a análise de infravermelho (Figura 19), onde uma banda alargada em torno de 3300 a 3600 cm<sup>-1</sup> referente à hidroxila deve estar ausente, o que confirma o êxito da benzilação do grupo fenólico. Além disso, a presença da banda em 2221 cm<sup>-1</sup> confirma que o grupo ciano não foi afetado nesta etapa reacional.



**Figura 19** – Espectro de IV do composto 4-(benzilóxi)benzonitrila (**2**) feito em pastilha de KBr.

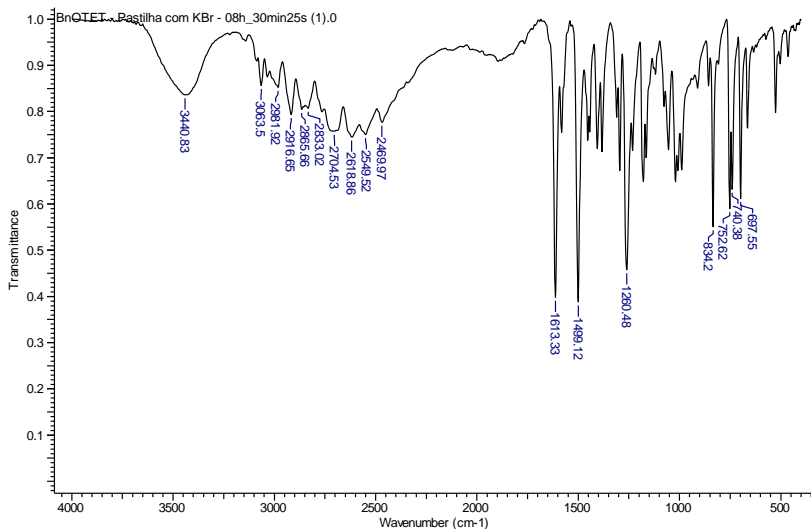
Na próxima etapa foi realizada a conversão do grupo ciano (-CN) no heterociclo tetrazol (Esquema 5), que é o precursor para formação do desejado heterociclo tristiazolotriazina. Nesta reação o

grupo funcional nitrila do composto **2** é convertido no anel tetrazólico através de uma reação de ciclo-adição utilizando azida de sódio e cloreto de amônio em DMF para formar o 5-(4-(benzilóxi)fenil)tetrazol (**3**).



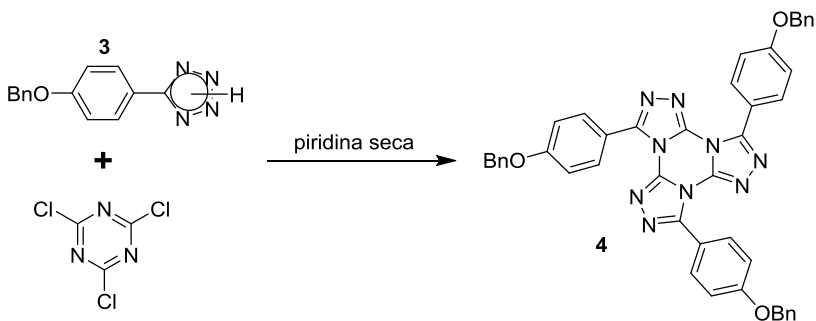
**Esquema 5** – Formação do heterociclo tetrazol.

A caracterização do composto foi feita pelas análises de RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, IV e ponto de fusão. Novamente a análise de IV (Figura 20) pode deixar claro o sucesso da reação, em que aparece uma banda larga em torno de 3440 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento N-H, e outra banda também alargada característica do heterociclo tetrazol na região de 2500 – 2800 cm<sup>-1</sup> em detrimento da banda referente ao grupo nitrila em torno de 2220 – 2260 cm<sup>-1</sup>.



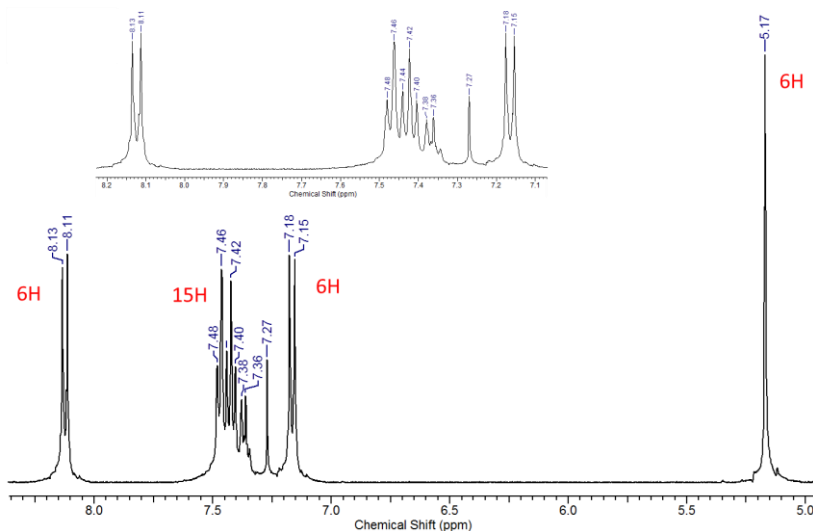
**Figura 20** – Espectro de IV do composto 5-(4-(benzilóxi)fenil)tetrazol (**3**) feito em pastilha de KBr.

A seguir, reagiu-se o tetrazol (**3**) com o cloreto cianúrico em piridina seca formando o composto **4**, o heterociclo tristriazolotriazina benzilado (Esquema 6).



**Esquema 6** – Formação do heterociclo triazolotriazina.

Esta etapa foi confirmada pelas análises de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 21), RMN-<sup>13</sup>C, IV e ponto de fusão.



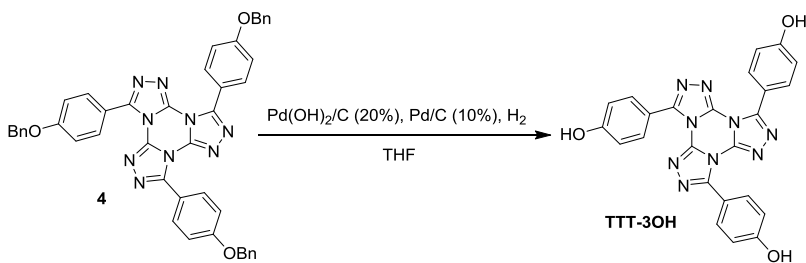
**Figura 21** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto 4 em CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostra em 5,17 ppm um singlete de integração igual a 6, atribuído aos hidrogênios -CH<sub>2</sub>- dos três grupos benzil ligados à unidade central. Em 7,16 e 8,12 ppm tem-se dois dubletos atribuídos aos hidrogênios da porção aromática mais próxima

ao heterociclo, e ainda em 7,42 ppm tem-se um multiplete, o qual refere-se à parte aromática dos grupos benzil presentes da molécula.

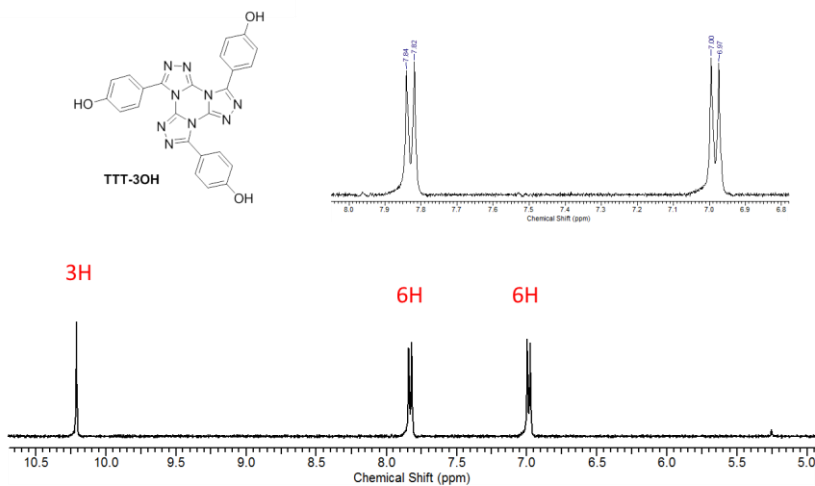
Esta mesma reação foi também testada empregando a metodologia escolhida por Cristiano na preparação dos TTTs, na qual foi empregada butanona e  $K_2CO_3$ .<sup>13,36</sup> Entretanto, melhores rendimentos foram obtidos quando a piridina seca foi empregada (vide seção experimental), a qual tem a função conjunta de base e solvente.

Por fim, o composto **4** foi desprotegido através de uma hidrogenólise, utilizando hidrogenação catalítica com uma mistura de  $Pd(OH)_2/C$  e  $Pd/C$  suportado em carbono como catalisadores, a fim de se obter as hidroxilas livres para possibilitar a funcionalização desejada, obtendo dessa maneira o composto **5**, o núcleo central desejado (Esquema 7).<sup>51</sup>

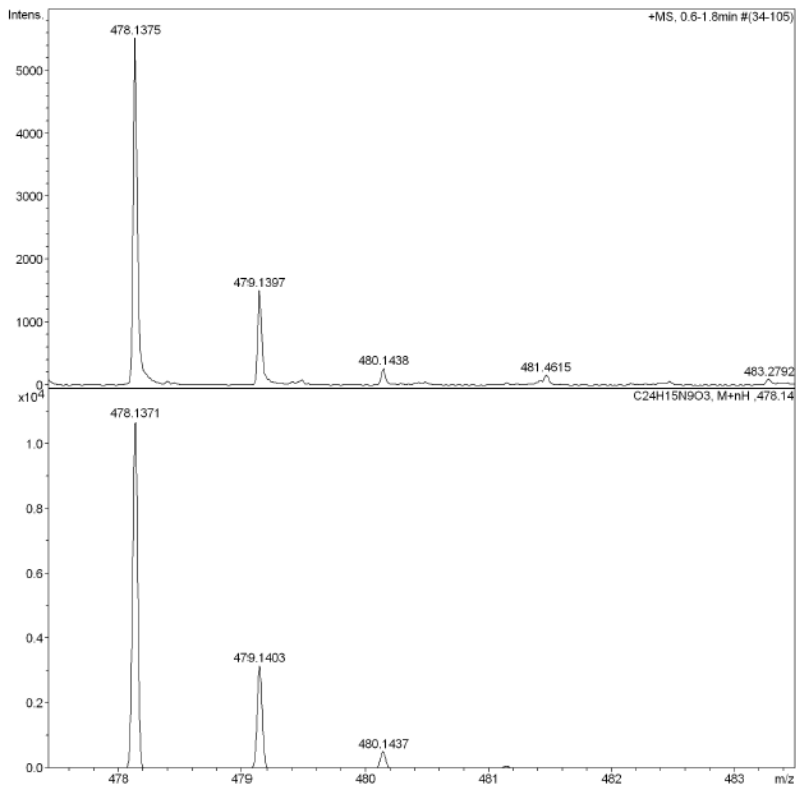


**Esquema 7** – Hidrogenação catalítica do composto **4** para formar o **TTT-3OH**.

O composto TTT-3OH foi completamente caracterizado pelas análises de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 22), RMN-<sup>13</sup>C, IV e espectrometria de massas de alta resolução (Figura 23).



**Figura 22** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto TTT-3OH em  $\text{DMSO-d}_6$  (400 MHz).

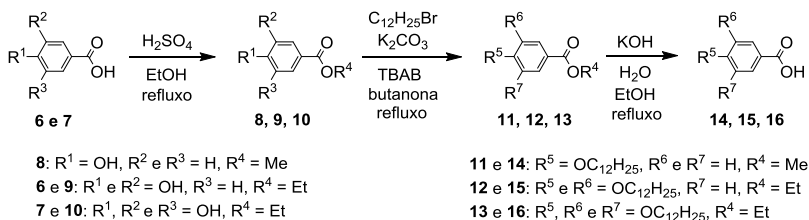


**Figura 23** – Espectro de massas do composto TTT-3OH e abaixo seu padrão isotópico.

No espectro de RMN-<sup>1</sup>H tem-se, em 6,98 e 7,83 ppm, dois dubletes de igual intensidade atribuídos aos hidrogênios aromáticos e um pico em 10,31 o qual se refere aos hidrogênios dos grupos hidroxila presentes na molécula. Ainda, observa-se claramente a ausência do singleto em 5,17 ppm e do multiplete aromático em 7,42 ppm, confirmando a desbenzilação completa do material. No espectro de massas de alta resolução (Figura 23), o sinal do pico molecular [M+H]<sup>+</sup> coincide precisamente com o valor teórico calculado (478,1371).

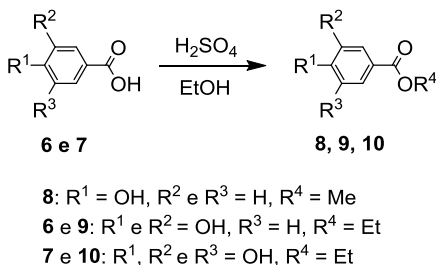
### 3.2.2 Síntese e caracterização dos substituintes

Além da unidade rígida central (TTT-3OH), para a obtenção das moléculas alvo, foi necessária a síntese dos substituintes, sendo estes específicos para cada molécula alvo. Todos os substituintes têm uma rota sintética geral, conforme mostra o Esquema 8. Todos os compostos intermediários desta etapa foram caracterizados através das análises de RMN-<sup>1</sup>H, IV e ponto de fusão. Os ácidos finais desta etapa (**14**, **15** e **16**) foram ainda caracterizados por RMN-<sup>13</sup>C.



**Esquema 8** – Rota sintética geral para os substituintes.

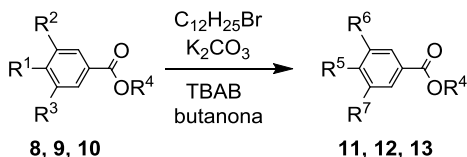
A primeira etapa para a preparação dos substituintes consiste na proteção do grupo ácido dos compostos **6** e **7**, comercialmente disponíveis, para formação dos ésteres etílicos (**9** e **10**) (Esquema 9). O éster **8** já é disponível comercialmente, logo não foi necessário realizar essa etapa.



**Esquema 9** – Reação de esterificação dos ácidos **6** e **7**.

A reação para a proteção dos respectivos ácidos é uma reação clássica de esterificação entre um álcool e um ácido carboxílico catalisada por um ácido, geralmente o ácido sulfúrico. Esta reação é conhecida como esterificação de Fischer.

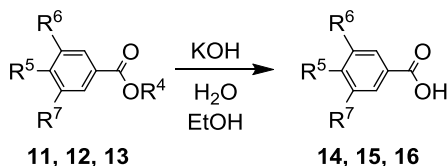
A próxima etapa, após a esterificação dos ácidos, é a alquilação dos grupos hidroxila fenólicos. Os grupos hidroxilas foram reagidos com o 1-bromododecano na presença de carbonato de potássio e uma quantidade catalítica de TBAB em butanona para formar os ésteres alquilados **11**, **12** e **13** (Esquema 10).



- 8:** R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = Me    **11:** R<sup>5</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> = H, R<sup>4</sup> = Me  
**9:** R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> = OH, R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = Et    **12:** R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>7</sup> = H, R<sup>4</sup> = Et  
**10:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> = OH, R<sup>4</sup> = Et    **13:** R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>4</sup> = Et

**Esquema 10** – Reação de alquilação dos ésteres **8**, **9** e **10**.

A etapa seguinte se trata da desproteção do éster mediante uma reação de hidrólise básica com hidróxido de potássio em uma mistura de água com etanol. O objetivo é obter novamente o grupo funcional ácido carboxílico o qual é essencial para a síntese das moléculas alvo (Esquema 11).

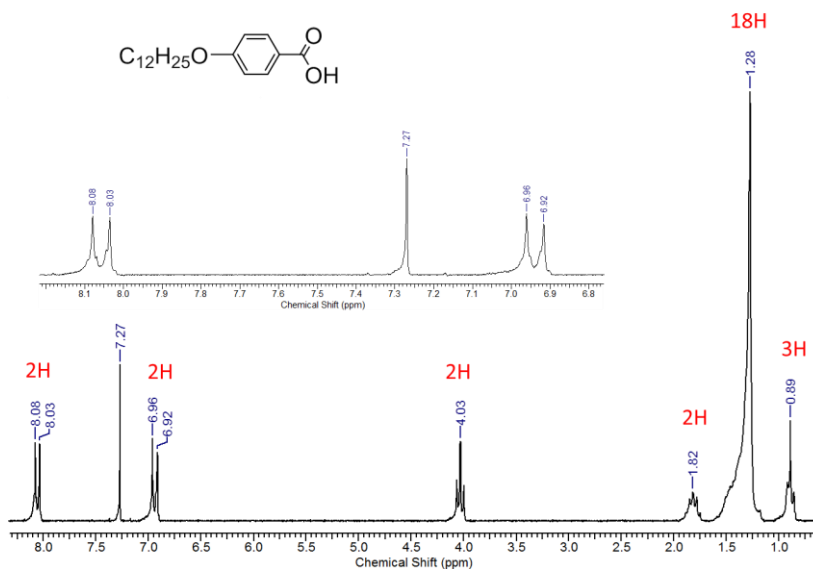


- 11 e 14:** R<sup>5</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> = H, R<sup>4</sup> = Me  
**12 e 15:** R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>7</sup> = H, R<sup>4</sup> = Et  
**13 e 16:** R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>4</sup> = Et

**Esquema 11** – Reação de hidrólise básica.

Pelo RMN-<sup>1</sup>H de um dos compostos formados pode-se verificar o sucesso da reação acima como exemplo (Figura 24).





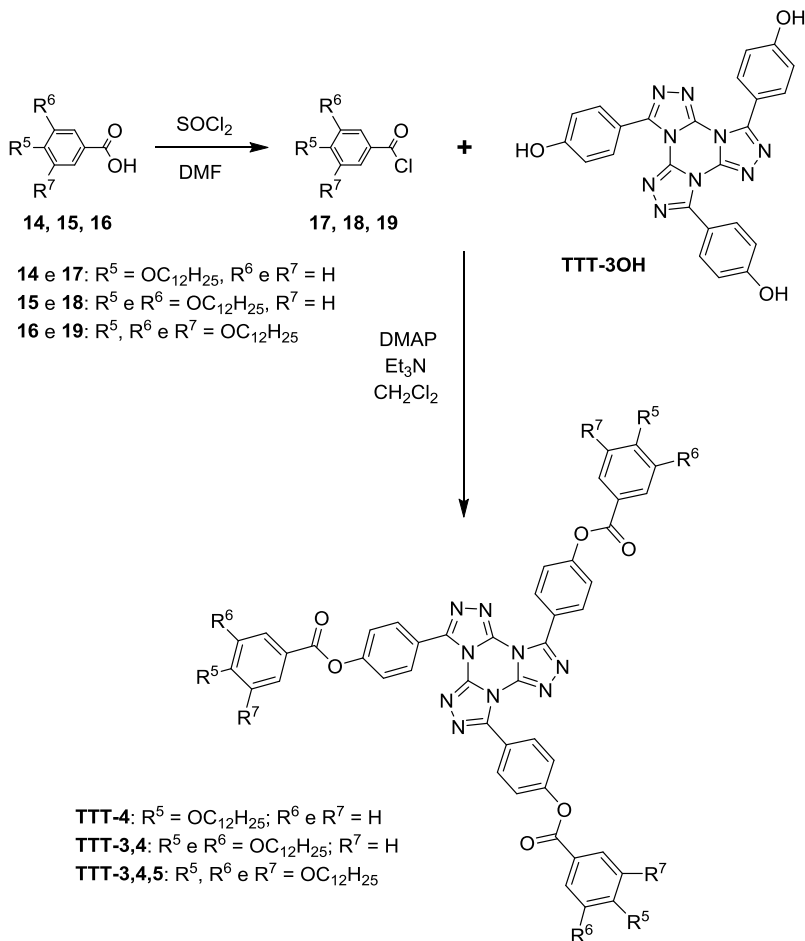
**Figura 24** – Espectro de RMN- $^1H$  do composto **14** em  $CDCl_3$  (200 MHz).

Pelo espectro de RMN- $^1H$  do composto **14**, pode-se verificar o triplete em 4,03 ppm referente aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao oxigênio, enquanto que o triplete em 0,89 ppm é relativo aos hidrogênios metílicos (último carbono da cadeia alifática). Os sinais entre 0,89 e 4,03 ppm são referentes aos demais hidrogênios da cadeia alifática. Já na região de campo baixo, em 6,94 e 8,06, têm-se dois dubletes atribuídos aos hidrogênios aromáticos. Além disso, observa-se o desaparecimento do sinal do grupo metóxi, confirmando a hidrólise completa do grupo éster. Comportamento semelhante foi observado para os outros ésteres (**12** e **13**).

### 3.2.3 Síntese e caracterização das moléculas alvo

Por fim, na última etapa sintética deste trabalho, os substituintes (**14**, **15** e **16**) foram inicialmente convertidos em seus respectivos cloretos de ácido (**17**, **18** e **19**) utilizando  $SOCl_2$  e quantidade catalítica de DMF. E então, aos respectivos cloretos de

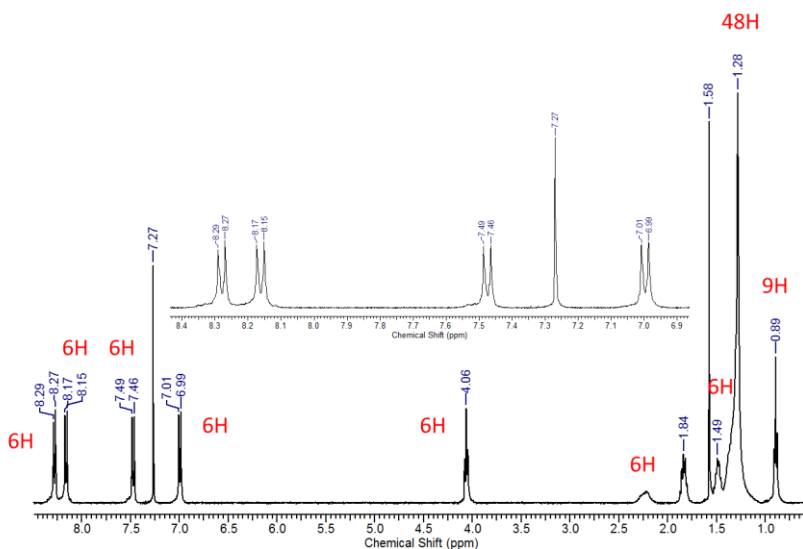
ácidos preparados, foi adicionado o **TTT-3OH** junto de uma quantidade catalítica de DMAP (N,N-dimetilaminopiridina) e trietilamina seca usando como solvente da reação diclorometano seco, gerando assim as moléculas alvo finais (Esquema 12).



**Esquema 12** – Rota sintética geral para preparação das moléculas finais.

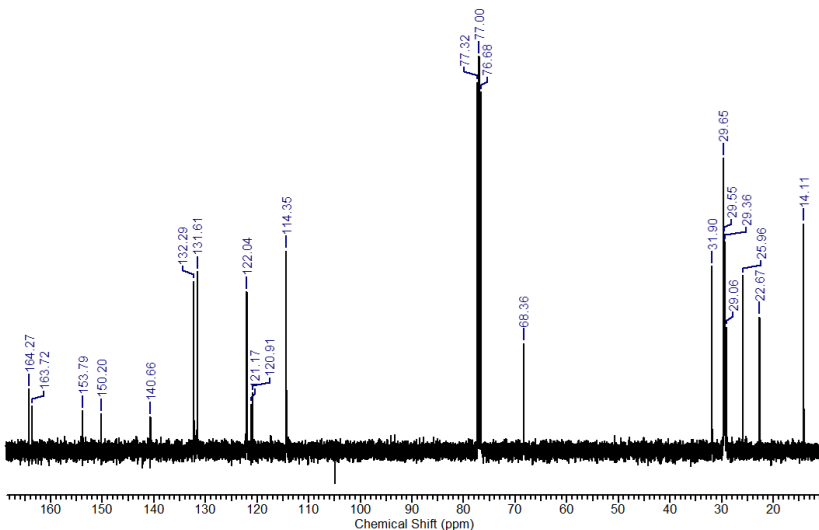
Todas as moléculas finais foram purificadas por coluna cromatográfica e após maceradas em etanol. Por fim, foram caracterizadas pelas técnicas de RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$  e IV.

Na reação entre o cloreto de ácido **17** e o **TTT-3OH** foi gerada a primeira molécula alvo desejada, o **TTT-4**. Sua estrutura pôde ser caracterizada por RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C assim como apresentado nas Figuras 25 e 26 respectivamente. Os dubletes em 8,16 e 7,47 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos relativos aos anéis benzênicos ligados ao heterociclo. Já em 8,26 e 7,00 ppm observam-se dois dubletes também atribuídos a hidrogênios aromáticos, porém desta vez referentes aos anéis benzênicos contendo os substituintes alcóxi na posição *para*. E ainda na região compreendida entre 4,06 e 0,89 ppm encontram-se os vários picos provenientes dos hidrogênios das cadeias alifáticas.



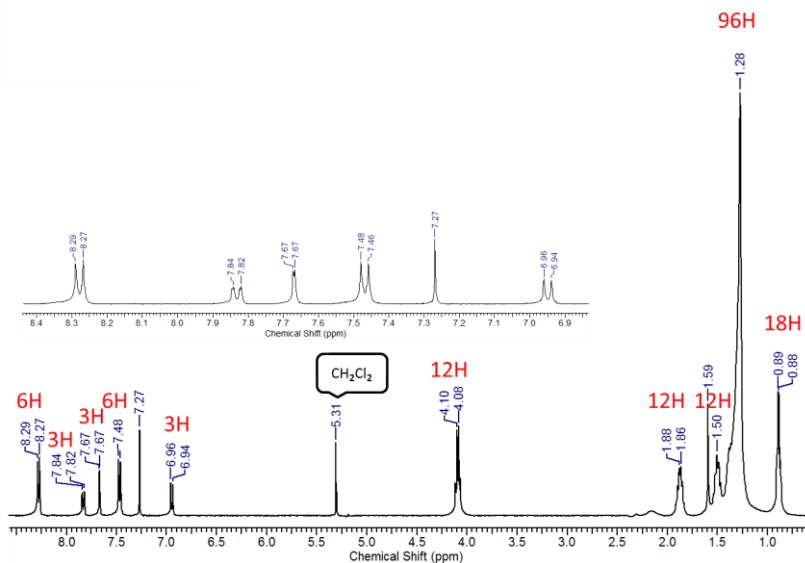
**Figura 25** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da molécula alvo **TTT-4** em CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).

No espectro de RMN-<sup>13</sup>C é possível observar os onze sinais entre 164,27 e 114,35 ppm relativos aos carbonos aromáticos. Já em campo mais alto observam-se os doze sinais entre 68,36 e 14,11 ppm referentes aos carbonos alifáticos.



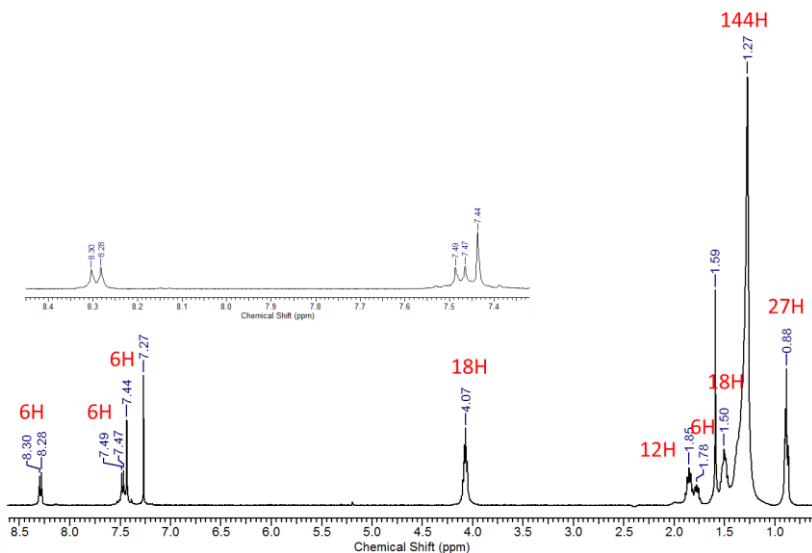
**Figura 26** – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C da molécula alvo **TTT-4** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

A segunda molécula alvo foi obtida pela reação entre o cloreto de ácido **18** e o **TTT-3OH**, dando origem ao composto **TTT-3,4**, cujo espectro de RMN-<sup>1</sup>H é apresentado na Figura 27. Em 8,20 e 7,47 ppm observam-se dois dubletes atribuídos aos hidrogênios aromáticos relativos aos anéis benzênicos ligados ao heterociclo. Já em 6,95; 7,67 e 7,83 ppm observam-se três picos também atribuídos a hidrogênios aromáticos, porém desta vez referentes aos anéis benzênicos contendo os substituintes alcóxi nas posições 3 e 4. E ainda na região compreendida entre 4,09 e 0,89 ppm encontram-se os vários picos provenientes dos hidrogênios das cadeias alifáticas.



**Figura 27** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da molécula alvo **TTT-3,4** em CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).

A última molécula alvo foi preparada pela reação entre o cloreto de ácido **19** e o TTT-3OH, resultando no composto **TTT-3,4,5**. O espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 28) mostra em 8,29 e 7,48 ppm dois dubletes referentes aos hidrogênios aromáticos relativos aos anéis benzênicos ligados ao heterociclo. Em 7,44 ppm observa-se um singlete atribuído também aos hidrogênios aromáticos, porém desta vez referentes aos anéis benzênicos contendo os substituintes alcóxi nas posições 3, 4 e 5. E ainda na região compreendida entre 4,07 e 0,88 ppm encontram-se os vários picos provenientes dos hidrogênios das cadeias alifáticas.



**Figura 28** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da molécula alvo **TTT-3,4,5** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

As outras análises realizadas para essas três moléculas finais (IV e RMN-<sup>13</sup>C) estão descritas na seção experimental.

### 3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas dessas moléculas foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia de luz plano polarizada com temperatura variável (MOLP), e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos compostos finais.

Composto	Transições <sup>a,b</sup> – T/°C [ $\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	T <sub>dec</sub> /°C <sup>c</sup>
<b>TTT-4</b>	Cr – 195,9 [36,8] – Iso	241
<b>TTT-3,4</b>	Cr – 44,3 [6,7] – Col <sub>hex</sub> – 141,2 [1,9] – Iso	272
<b>TTT-3,4,5</b>	Cr – -24,6 [20,2] – Col <sub>hex</sub> – 119,6 [1,6] – Iso	301

<sup>a</sup> Cr = fase cristalina; Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico;

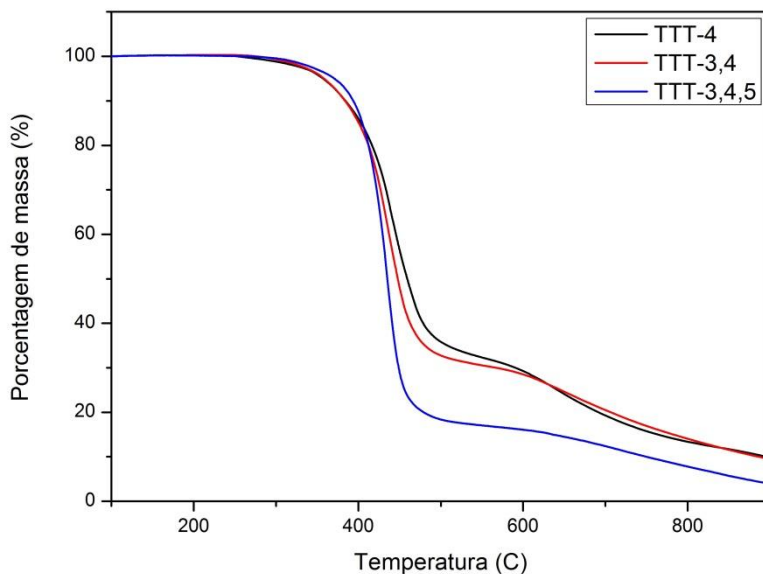
<sup>b</sup> Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>;

<sup>c</sup> Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição.

A estabilidade térmica foi medida por TGA como sendo o início da perda de massa. Vale ressaltar que diferentemente do que normalmente é utilizado nos artigos científicos, não foi utilizado o valor do “onset” de decomposição (temperatura mais alta) para descrever a estabilidade térmica, mas sim o início da perda de massa, pois é neste momento em que se inicia a decomposição e a partir dessa temperatura já se tem perda de material.

Conforme observado na Tabela 2, as moléculas discóticas sintetizadas não apresentam uma estabilidade térmica alta, como normalmente observado para outras moléculas contendo o heterociclo triazolotriazina,<sup>13,36</sup> apesar de que para essas moléculas foram observadas as temperaturas “onset” de decomposição. É possível que o grupo éster presente nessas moléculas, e ausente neste outro trabalho, seja o responsável por sua menor estabilidade térmica. Apesar desses compostos não apresentarem uma estabilidade térmica tão alta, eles só sofrem uma perda significativa de massa cerca de 100 °C depois do início de sua decomposição (Figura 29). Por exemplo, no caso do composto **TTT-4**, este iniciou sua perda de massa na temperatura de 241 °C, mas até a temperatura de 347 °C perdeu apenas 2% desta, sendo que somente após essa temperatura é que realmente ocorreu uma perda significativa de sua massa.

Ainda analisando a estabilidade térmica das moléculas finais pode-se notar um aumento de aproximadamente 30 °C à medida que se aumenta o número de cadeias alifáticas, isso indica uma relação direta entre o número de cadeias alifáticas presentes na molécula e sua temperatura de decomposição. Quanto maior o número de cadeias alifáticas, maior a estabilidade térmica da molécula e maior a temperatura de decomposição da mesma.



**Figura 29** – Curvas de perda de massa dos compostos finais.

Com relação ao comportamento térmico, nota-se que a maior parte dos compostos apresentou propriedades líquido-cristalinas, sendo a mesofase colunar hexagonal ( $Col_{hex}$ ) a única observada.

De acordo ainda com os dados apresentados na Tabela 2, pode-se perceber que é necessário um número mínimo de cadeias alifáticas para que ocorra uma auto-organização das moléculas e o aparecimento de uma mesofase. A molécula **TTT-4** possui apenas três cadeias alifáticas e, devido o número reduzido, acaba fundindo diretamente para o estado líquido em 195,9 °C (Figura 30). Sendo assim, três cadeias se mostra um número reduzido de cadeias para favorecer algum tipo de auto-organização. As outras transições observadas no DSC da Figura 30 tratam de transições do tipo cristal-cristal, sendo que nem todas são observadas após o primeiro processo de fusão do material. Isto é normal e dependente da história térmica do material.

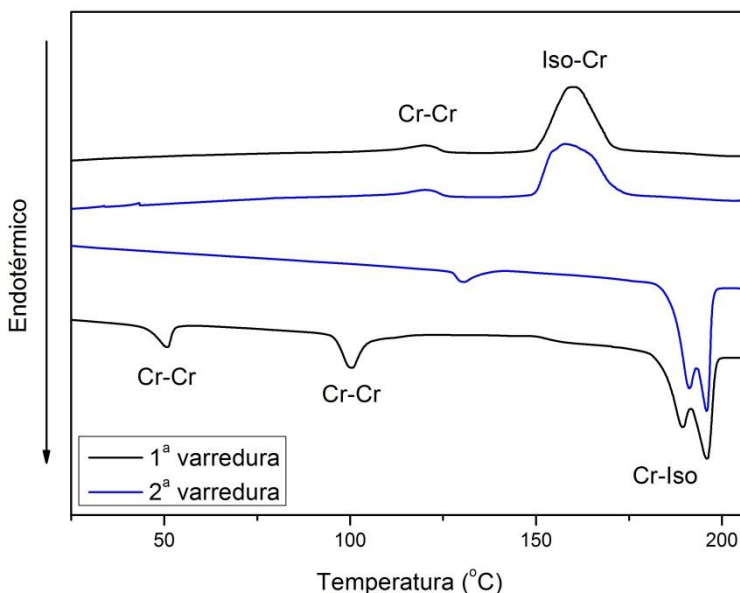
O **TTT-3,4** e o **TTT-3,4,5**, possuem seis e nove cadeias alifáticas, respectivamente, apresentando um comportamento líquido-cristalino.

Esses compostos apresentaram uma diminuição na temperatura de fusão quando comparados a outros trabalhos contendo o heterociclo



tristriazolotriazina, o mesmo foi observado para a temperatura de transição da mesofase colunar para o líquido isotrópico ( $Col_{hex} - Iso$ ).<sup>13,35,36</sup>

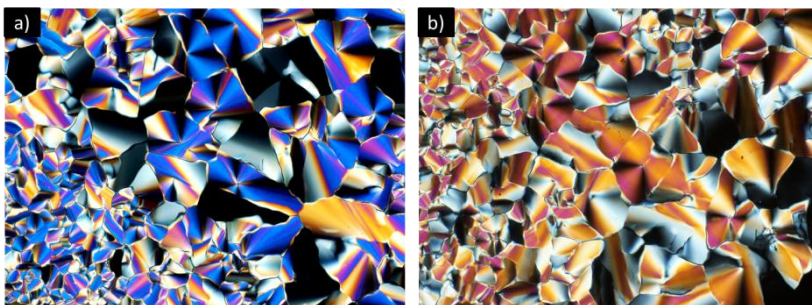
Outro ponto observado foi que quanto menor o número de cadeias alifáticas, maior o ponto de fusão do material. Novamente o mesmo padrão foi observado para a transição ao líquido isotrópico.



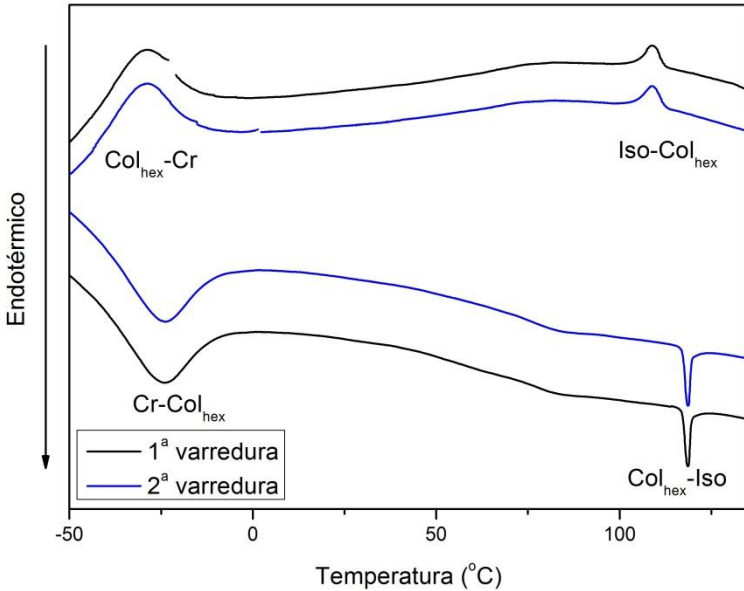
**Figura 30** – DSC do produto **TTT-4**.

O composto **TTT-3,4,5** após purificado apresentou uma textura de cera e pegajosa, mesmo após secagem em estufa a vácuo aquecida. A análise em MOLP mostrou que o respectivo produto já se apresentava fluido a temperatura ambiente. No resfriamento, após completa transição ao estado isotrópico, pode-se observar a formação de uma textura típica de mesofases colunares, porém não foi observado qualquer indício de cristalização do material (Figura 31). Após realização do DSC a baixas temperaturas, pode-se confirmar o estado líquido-cristalino à temperatura ambiente. Este mostrou apenas duas transições no aquecimento, uma banda alargada centrada em  $-24,6$  °C e um pico estreito e bem definido em  $119,6$  °C. A primeira, devido ao alto valor

energético envolvido ( $20,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) foi interpretada com sendo a transição  $\text{Cr} - \text{Col}_{\text{hex}}$ , enquanto a segunda, a mais alta temperatura e com menor valor energético ( $1,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), foi atribuída a transição  $\text{Col}_{\text{hex}} - \text{Iso}$ , concordando com o observado por MOLP. Este foi o composto que apresentou o menor ponto de fusão dentre todos os finais sintetizados, além de possuir a maior faixa de mesofase ( $144,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Figura 32).

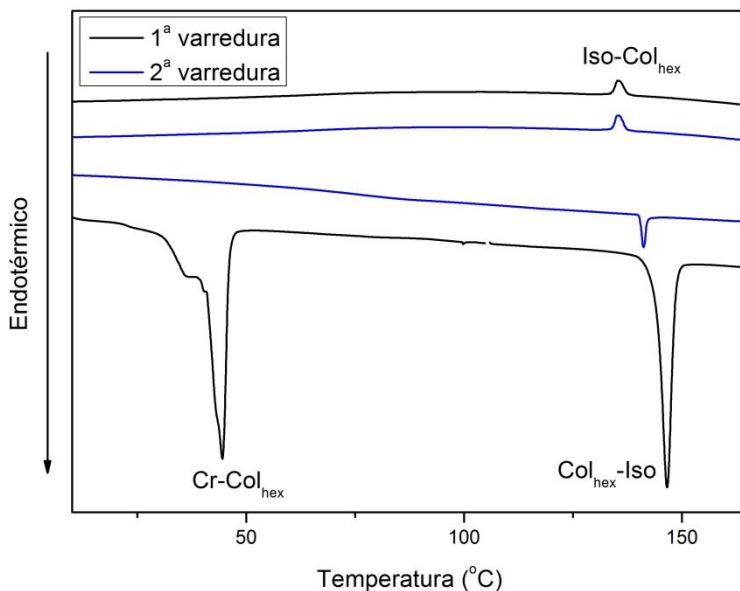


**Figura 31** – Texturas do tipo focal cônica observadas em MOLP para a mesofase da molécula discótica **TTT-3,4,5** no resfriamento a partir do estado líquido: a) TTT-3,4,5 a  $116 \text{ }^\circ\text{C}$  e b) TTT-3,4,5 a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .



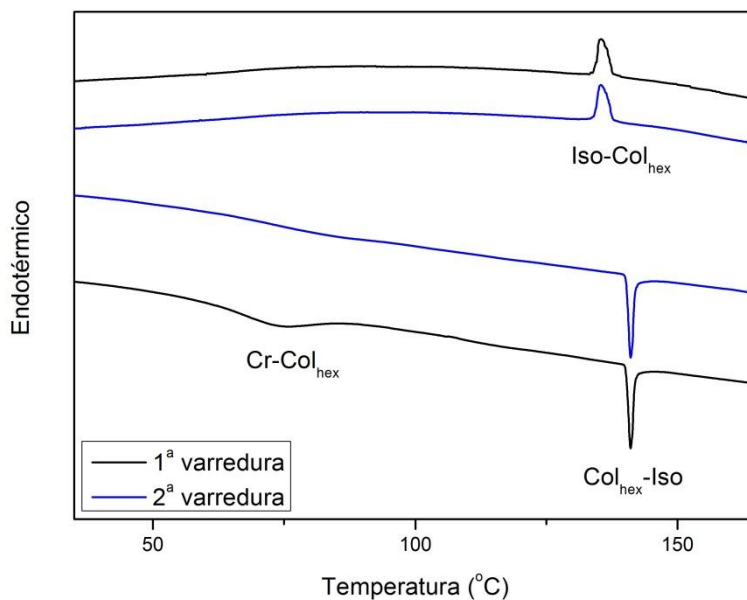
**Figura 32** – DSC do produto **TTT-3,4,5**.

Ao analisar a curva de DSC para o composto **TTT-3,4** observou-se a ausência de um pico de cristalização durante o processo de resfriamento. Durante a segunda rampa de aquecimento (realizada logo após o resfriamento) também não foi observado o pico de fusão, o qual foi observado na primeira rampa de aquecimento, conforme apresentada na Figura 33. Isto demonstra que a amostra permanece em um estado super-resfriado mesmo após resfriamento a temperaturas de -60 °C.

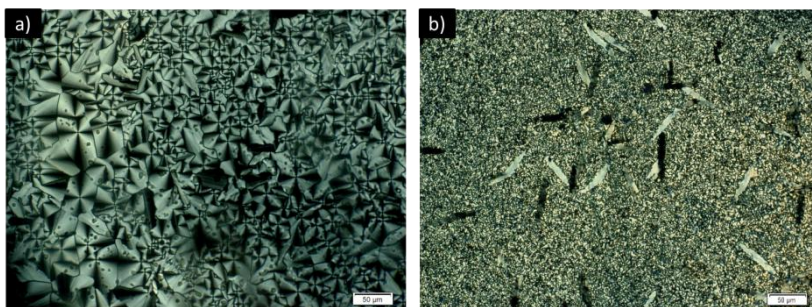


**Figura 33** – DSC do produto TTT-3,4 apresentando ausência do pico de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento.

A fim de investigar a estabilidade do estado super-resfriado, uma outra análise de DSC foi realizada dois meses após a primeira, empregando a mesma cela utilizada na primeira análise. O novo DSC, apresentado na Figura 34, mostra novamente um pico de fusão no primeiro aquecimento, entretanto com uma intensidade menor no que do primeiro aquecimento realizado dois meses antes (Figura 33). Isto indica um processo de cristalização extremamente lento. Nos resfriamentos, bem como no segundo aquecimento, este pico de fusão/cristalização desapareceu novamente, confirmando o lento processo de cristalização. Este comportamento foi verificado também por MOLP, em que a mesma lamínula com a amostra foi verificada novamente após os mesmos dois meses, sendo observada a cristalização do composto através de uma mudança nas texturas (Figura 35). Conforme ilustrado, nota-se um esmaecimento da cor e aparecimento de uma granulação de modo bastante acentuado. Além disso, nas regiões homeotrópicas houve o aparecimento de uma textura acinzentada.



**Figura 34** – DSC do produto **TTT-3,4** medido dois meses após o DSC da Figura 31, sendo, para isso, utilizada a mesma amostra anterior.



**Figura 35** – Texturas observadas em MOLP para a molécula discótica **TTT-3,4**: a) textura focal cônica a 128 °C (resfriamento a partir do líquido isotrópico); b) cristalização observada dois meses depois a 25 °C, utilizando a mesma amostra.

A caracterização das mesofases para cada produto final foi feita por MOLP. A grande viscosidade das amostras, aliada às texturas observadas para estes compostos no resfriamento a partir do estado

líquido isotrópico (Figuras 31 e 35) apontam uma mesofase colunar, indicando ainda um arranjo hexagonal. Mas para total confirmação da organização dos mesógenos em uma fase colunar hexagonal será necessário realizar medidas de difração de raios-X nas temperaturas das mesofases. Entretanto, devido a inviabilidades técnicas, estas ainda não foram realizadas. No entanto, pretende-se fazê-las no futuro.

### 3.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

#### 3.4.1 Absorbância e fluorescência

Os espectros de absorção na região do UV-vis e de fluorescência para os compostos foram realizados em solução de clorofórmio e os dados espectroscópicos estão apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, os compostos apresentam elevados valores de absorvidade molar (entre 65000 e 98000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) indicando transições do tipo  $\pi$ - $\pi^*$ .

**Tabela 3** – Propriedades fotofísicas em solução dos compostos finais.

Composto	Absorção <sup>a</sup> $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup>	Emissão <sup>c</sup> $\lambda_{\max}/\text{nm}$	Deslocamento de Stokes <sup>d</sup> /nm	$\Phi_F$ <sup>e</sup>
<b>TTT-4</b>	280 (9,8)	348	68	0,014
<b>TTT-3,4</b>	277 (7,7)	356	88	0,036
<b>TTT-3,4,5</b>	285 (6,5)	365	80	0,034

<sup>a</sup> Determinada em solução de CHCl<sub>3</sub> (1x10<sup>-5</sup> M);

<sup>b</sup> Unidade = L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>;

<sup>c</sup> Excitado no máximo de absorção da banda de mais alta energia em solução de CHCl<sub>3</sub> (1x10<sup>-5</sup> M);

<sup>d</sup> Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de menor comprimento de onda do espectro de absorção;

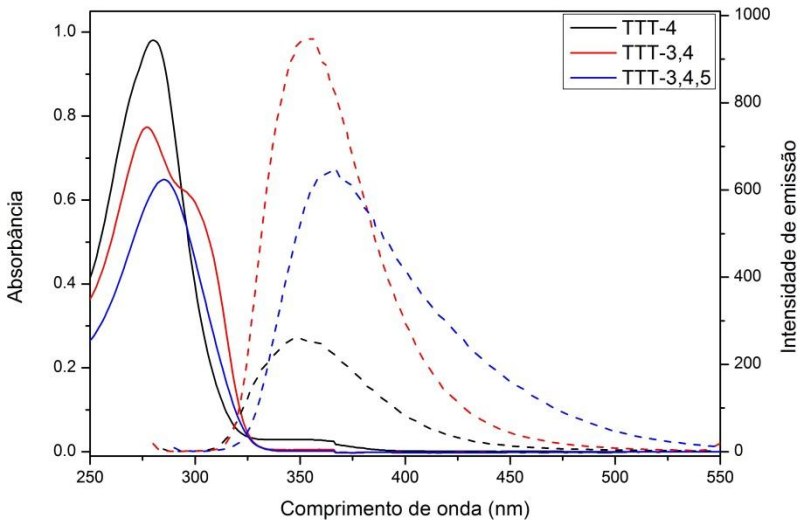
<sup>e</sup> Rendimento quântico de fluorescência em solução de CHCl<sub>3</sub> e utilizando PBD em CHCl<sub>3</sub> ( $\phi_F = 0,83$ ) como padrão.

Essas moléculas apresentam um pico de absorção entre 277 a 285 nm e emitem na região entre 348 a 365 nm (Figura 36). Esses resultados quando comparados com o trabalho realizado por Cristiano *et al*<sup>13</sup> com compostos similares, observar-se um efeito hipsocrômico

(deslocamento da banda de absorção para a região do azul, para um menor comprimento de onda) sobre a absorção, assim como no espectro de emissão, que também ocorre um deslocamento das respectivas bandas para um menor comprimento de onda. Esse deslocamento deve estar sendo ocasionado pela adição do grupo extensor éster ligado a mais um anel aromático nas moléculas descritas nesse trabalho.

Comparando os dados, observa-se claramente que o número de cadeias alcóxi ligadas ao anel aromático influencia nas propriedades fotofísicas desses materiais. Conforme apresentado na Tabela 3, o produto TTT-4 apresentou a maior absortividade molar, sendo que este valor decresce com o aumento no número de cadeias alifáticas.

Na Figura 36 estão apresentados os espectros de absorção e emissão para os produtos finais.



**Figura 36** – Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos finais. Tanto a absorção quanto a emissão foram realizadas utilizando uma solução  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> dos compostos em clorofórmio.

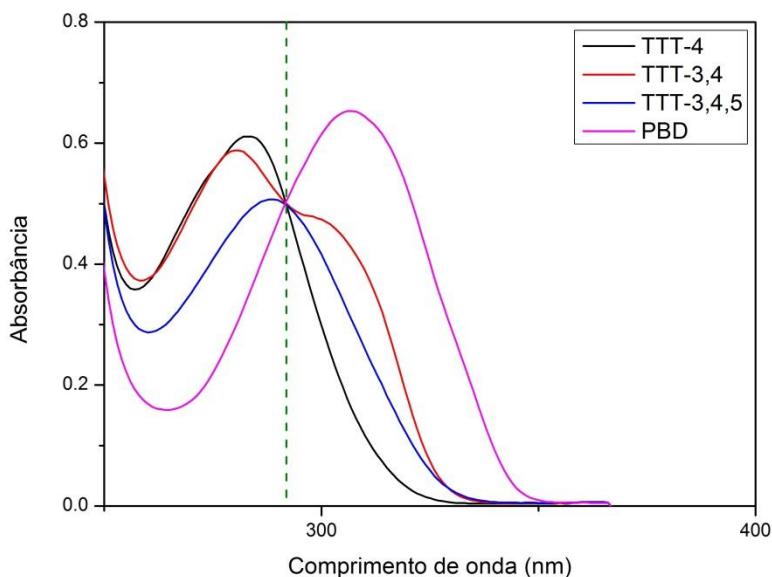
### 3.4.2 Rendimento quântico

As moléculas tiveram o seu rendimento quântico relativo determinado, utilizando para isso uma metodologia apresentada na literatura.<sup>52</sup> Para tal, inicialmente escolheu-se um padrão, o qual deveria obrigatoriamente absorver fótons na mesma região que os compostos estudados, luminescer aproximadamente na mesma região e ter seu rendimento quântico conhecido. Levando-se esses pontos em consideração foi utilizado o PBD ( $\phi_F = 0,83$ )<sup>56</sup> em clorofórmio.

Posteriormente, os espectros de absorção dos compostos foram comparados com o espectro do padrão e foi escolhido um comprimento de onda onde todas as curvas tivessem a possibilidade de se cruzar. Foram então preparadas as soluções do padrão e dos compostos a serem estudados e, em seguida, realizadas sucessivas diluições até que todos os compostos apresentassem simultaneamente, no comprimento de onda escolhido, a mesma absorbância que o padrão.

As diluições foram feitas de modo a atingir uma absorbância no comprimento de onda pré-escolhido o mais próximo possível de 0,5, isso devido a muitos espectrofotômetros não apresentarem uma sensibilidade suficiente para medidas acuradas com tamanha diluição, pois idealmente os compostos deveriam apresentar uma absorbância em torno de 0,05 e 0,04 para assim evitar desvios da lei de Lambert-Beer ou interferências de impurezas do próprio meio ou do próprio aparelho.<sup>52</sup> O resultado obtido está na Figura 37. A linha tracejada em 292 nm indica o comprimento de onda escolhido para apresentar a absorbância ajustada em 0,5 e, conseqüentemente, será o comprimento de onda utilizado para realizar a excitação das amostras para obtenção do espectro de emissão.





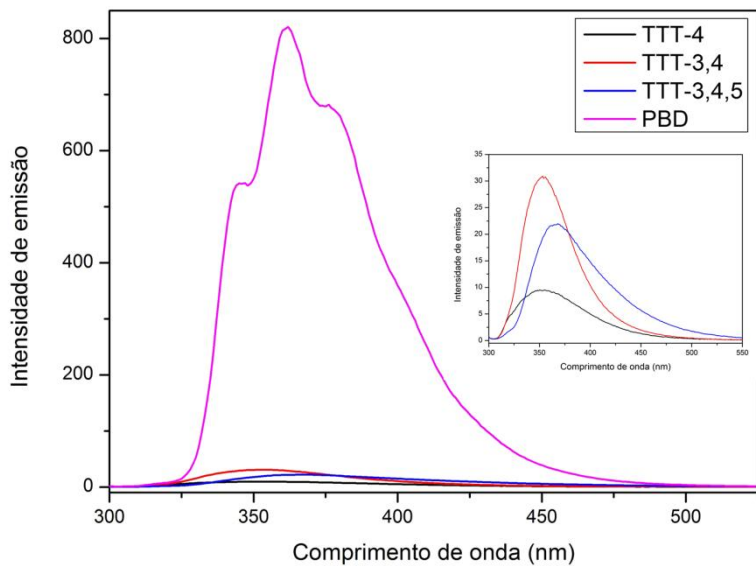
**Figura 37** – Espectros de absorção para os compostos discóticos e o padrão PBD, cujas absorbâncias foram ajustadas em 0,5 na região de 292 nm.

Em seguida, cada amostra sofreu uma diluição de 10 vezes para finalmente chegar a uma absorbância de 0,05. Estas amostras foram então utilizadas para obtenção dos espectros de fluorescência e, posteriormente comparadas ao padrão para determinação dos rendimentos quânticos relativos.

É visível a alta absorção no composto **TTT-4**, no entanto é o que menos emite. O **TTT-3,4,5** é o que menos absorve energia no entanto emite mais que o **TTT-4**. Já o **TTT-3,4** absorve menos que o **TTT-4** mais é o composto que mais emite (Figura 37 e 38).

Os resultados do rendimento quântico obtido para cada produto estão apresentados na Tabela 3.

Claramente observa-se que o número de cadeias alcóxi afeta o rendimento quântico do produto final, estes apresentaram rendimentos quânticos muito pequenos se comparados a trabalhos similares realizados por Cristiano *et al.*,<sup>13,36</sup> cerca de 10 vezes menor. Possivelmente o grupo éster ligado a mais um anel aromático suprimiu a emissão desses compostos (Figura 38).



**Figura 38** – Espectros de emissão para as moléculas discóticas e o padrão PBD após diluição de 10 vezes. Todas as moléculas foram excitadas em 292 nm.

## **4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Três novas moléculas com estrutura discótica partindo do núcleo trifenol triazolotriazina foram planejadas, sintetizadas e completamente caracterizadas pelas técnicas espectrométricas de IV, RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C. Suas propriedades térmicas foram investigadas por MOLP, DSC e TGA. As propriedades ópticas, por sua vez, foram investigadas por espectrometria de absorção no UV-vis e fluorescência em solução de clorofórmio.

Das três moléculas finais sintetizadas, duas apresentaram comportamento líquido cristalino discótico, sendo que tais compostos apresentaram mesofase colunar hexagonal. O composto com apenas três cadeias alifáticas não apresentou mesofase, fundindo diretamente para o estado líquido. No composto com seis cadeias, foi verificada a presença de mesofase e, ainda, que ocorre para este composto um processo de lenta cristalização, retornando à fase cristal cerca de dois meses depois apenas. Já o composto com nove cadeias alifáticas apresentou mesomorfismo à temperatura ambiente, com uma faixa de mesofase maior que 140 °C indicando a alta estabilidade na mesofase. As propriedades térmicas e fotofísicas foram bastante sensíveis com relação ao número de cadeias alifáticas presentes.

Os compostos finais apresentaram-se como pobres fluoróforos, com baixos rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_F$ ).

Como perspectivas para este trabalho têm-se a síntese de molécula finais a partir do ácido 3,5-bis(dodeciloxi)benzóico e de um ácido com duas cadeias ramificadas, a fim de se observar a influência que a posição das cadeias e a ramificação das mesmas exerce nas propriedades térmicas, estruturais e ópticas dessas moléculas.

E por fim, fazer as análises de raio-X a temperatura variada e voltametria cíclica para todos os compostos finais e também verificar a absorção e emissão dos mesmos em filmes finos.

## **5 SEÇÃO EXPERIMENTAL**

## 5.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

### 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 283, utilizando pastilhas de KBr.

### 5.1.2 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus operando a 400 MHz e 100,6 MHz respectivamente, ou em um espectrômetro Bruker AC-200F operando a 200 MHz e a 50,4 MHz respectivamente. Os deslocamentos são apresentados em partes por milhão (ppm) e são relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para a obtenção dos espectros de RMN foram o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ).

### 5.1.3 Pontos de fusão e texturas

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram analisados utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX53F, acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90. As microfotografias das texturas foram tiradas com uma câmera Olympus DP73 acoplada ao microscópio.

### 5.1.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As temperaturas das transições térmicas e valores de entalpias foram determinados em um equipamento de DSC da marca TA Instruments equipado com um módulo Q2000. Foram utilizadas taxas de aquecimento/resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi determinada por um instrumento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50. Foram utilizadas taxas

de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 5.1.6 Espectrometria de absorção no UV-vis e de fluorescência

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram medidos em um espectrofotômetro da marca SpectroVision UV-vis e modelo DB-1880S à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . E os espectros de fluorescência foram medidos em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse.

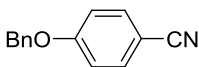
### 5.1.7 Espectrometria de massas

A análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foi realizada em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI, sendo a amostra injetada com o auxílio de uma seringa Hamilton  $500\text{ }\mu\text{L}$  modelo 1750 RN SYR.

## 5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

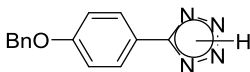
Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e foram utilizados sem purificações prévias, exceto para algumas reações que necessitam de todos os reagentes secos. O composto **3** e o carbonato de potássio foram secos na estufa a vácuo em  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes do seu uso e o cloreto cianúrico foi retirado da geladeira e esperado chegar a temperatura ambiente antes do seu uso. Os solventes utilizados foram empregados sem nenhuma purificação, exceto para reações que necessitam de solventes secos. Metil isobutilcetona foi seca em peneira molecular 24 horas antes do seu uso. Dicloro metano foi seco por destilação e mantido em peneira molecular 24 horas antes de seu uso.  $\text{Et}_3\text{N}$  e a piridina foram secas por destilação na presença de KOH. Alguns compostos foram purificados através de coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230 mesh (Vetec) ou recristalizados em solventes de grau comercial P.A.

### 5.2.1 Preparação do 4-(benzilóxi)benzonitrila (2)



Em um balão de 250 mL equipado com condensador de refluxo, foram adicionados: 5,0 g (42,0 mmol) de 4-cianofenol (1), 11,6 g de carbonato de potássio (84,0 mmol) e 100 mL de butanona. Por fim, foi adicionado 6,0 mL de brometo de benzila (50,4 mmol), sendo o sistema agitado sob refluxo por 20 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada à quente e o carbonato foi lavado com butanona. O solvente da fase orgânica foi evaporado, sendo obtido um sólido, o qual foi recristalizado em hexano, rendendo 7,4 g de um sólido branco (84 %). **P.f.:** 93,7 – 95,4 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3096; 3055; 3039; 2915; 2872; 2221 (CN); 1605; 1509; 1263 (C-O); 836; 736; 551. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 5,12 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -OAr); 7,03 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 7,40 (m, 5H, Ar-H); 7,60 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 70,21; 104,13; 115,51; 119,13; 127,42; 128,37; 128,71; 133,96; 135,61; 161,88.

### 5.2.2 Preparação do 5-(4-(benzilóxi)fenil)tetrazol (3)

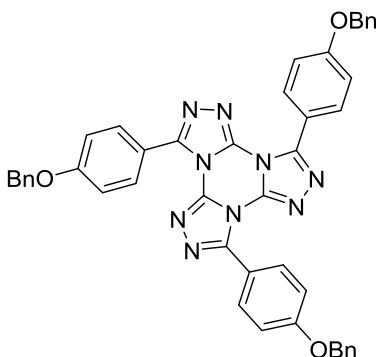


Em um balão de 250 mL equipado com condensador de refluxo foram adicionados: 4-(benzilóxi)benzonitrila (2) (7,0 g, 33,5 mmol),  $\text{NaN}_3$  (6,5 g, 100,5 mmol),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5,4 g, 100,5 mmol) e 50 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 20 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 200 mL de água destilada/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 1 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido filtrado foi lavado com 100 mL de água destilada e posteriormente recristalizado em isopropanol/água, rendendo 7,7 g de um sólido (92 %). **P.f.:** 224,7 – 225,5 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3441; 3063; 2982; 2917; 2866; 2833; 2705; 2619; 2550; 2470 (2800 – 2500 tetrazol); 1613; 1499; 1260 (C-O); 834; 753; 740; 698. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 5,20 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -OAr); 7,24 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 7,42



(m, 5H, Ar-H); 7,97 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 69,43; 115,63; 116,47; 127,77; 127,95; 128,44; 128,59; 136,51; 160,50.

### 5.2.3 Procedimento para a síntese do composto 3,7,11-tris(4-(benzilóxi)fenil)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina (4)

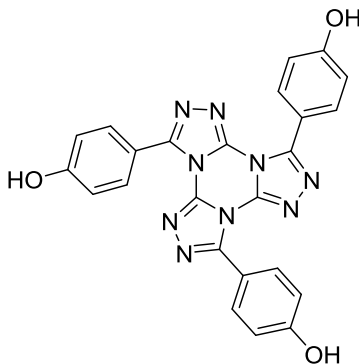


Em um balão de 3 bocas de 250 mL equipado com condensador de refluxo e previamente flambado sob fluxo de argônio, foram adicionados: 5-(4-benzilóxi)fenil)tetrazol (3) (2,3 g, 9,1 mmol), cloreto cianúrico (0,6 g, 3,0 mmol), carbonato de potássio (5,0 g, 36,4 mmol) e 20 mL de metil isobutilcetona seca. Todos os reagentes foram devidamente secos previamente. O sistema foi refluxado, sob atmosfera de argônio, por 24 horas, sendo em seguida filtrado à quente em funil de placa porosa de 50 mL (N° 3) e lavado com 100 mL de THF e posteriormente 100 mL de butanona quente sob vácuo e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido foi purificado através coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando uma mistura de clorofórmio/acetato de etila (95:5) rendendo 1,0 g de um sólido branco (45 %).

Outra metodologia utilizada se mostrou mais eficaz: em um balão de 3 bocas de 125 mL, equipado com condensador de refluxo e previamente flambado sob fluxo de argônio, foram adicionados: 2,4 g de 5-(4-benzilóxi)fenil)tetrazol (3) (9,5 mmol), 0,6 g de cloreto cianúrico (3,2 mmol) e 30 mL de piridina seca. Todos os reagentes foram

devidamente secos previamente, os sólidos colocados na estufa à 150 °C por cerca de 5 horas e o solvente em peneira molecular cerca de 24 horas antes do uso. O sistema foi refluxado, sob atmosfera de argônio, por 24 horas. Em seguida, foi esperado chegar à temperatura ambiente e, então, vertido em 100 mL de água destilada/gelo e o precipitado formado foi filtrado e lavado com 100 mL de água destilada. O sólido obtido foi então purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando como eluente uma mistura de clorofórmio/acetato de etila (95:5), sendo obtido 1,6 g de um sólido branco (67 %). **P.f.**: 217,0 – 219,2 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3443; 3063; 3031; 2919; 2851; 1726; 1595; 1483; 1256 (C-O); 1179; 1022; 832; 732; 689. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 5,17 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_2$ -OAr); 7,16 (d,  $J = 9,0$  Hz, 6H, Ar-H); 7,42 (m, 15H, Ar-H); 8,12 (d,  $J = 9,0$  Hz, 6H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 70,17; 114,88; 116,25; 127,52; 128,21; 128,69; 131,89; 136,27; 140,44; 150,75; 161,60.

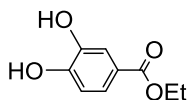
#### 5.2.4 Preparação do 4,4',4''-(tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triil)trifenol (TTT-3OH)



Em um frasco apropriado para hidrogenação catalítica, foram adicionados 1,0 g do composto **4** (1,3 mmol) junto de 40 mL de THF, 0,1 g de catalisador Pd/C (10%) e 0,1 g de catalisador Pd(OH) $_2$ /C (20%). Após 64 horas hidrogenando à 50 °C, a suspensão foi filtrada em um funil de placa porosa com sílica gel e lavado com 200 mL de acetona. O filtrado foi então evaporado e o sólido ainda foi macerado em acetato de etila, rendendo 0,5 g de um sólido branco acinzentado (83

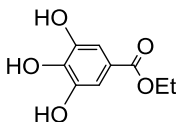
%). **P.f.:** > 250 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3106 (O-H); 2957; 2815; 2751; 2684; 2615; 1609; 1473; 1293; 1177; 838. **RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO-d6)  $\delta$  ppm: 6,98 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6H, Ar-H); 7,83 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6H, Ar-H); 10,21 (s, 3H, O-H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO-d6)  $\delta$  ppm: 104,57; 115,20; 131,58; 141,66; 149,32; 160,17. **HRMS:** Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{O}_3$ : 478,1371. Encontrado: 478,1375.

### 5.2.5 Preparação do 3,4-dihidroxibenzoato de etila (9)



Em um balão de 250 mL de fundo redondo equipado com condensador de refluxo foram adicionados o ácido 3,4-dihidroxibenzoico (**6**) (10,0 g, 64,9 mmol), 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 60 mL de etanol. O sistema foi levado a refluxo por 18 horas. Após o tempo de refluxo o solvente foi evaporado no rotaevaporador, o sólido branco obtido foi dissolvido em 150 mL de acetato de etila e foram feitas extrações com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  10% (2 x 50 mL) e com água destilada (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi retirado no rotaevaporador, o sólido obtido foi recristalizado em uma mistura de acetato de etila e heptano, rendendo 10,3 g de um sólido branco (87 %). **P.f.:** 128,2 – 130,0 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3498; 3426; 3267 (O-H); 3065; 2982; 2935; 2906; 1685 (C=O); 1611; 1517; 1369; 1336; 1234 (C-O); 1185; 1130; 1024; 765; 638; 543. **RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO-d6)  $\delta$  ppm: 1,27 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4,21 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 6,80 (dd,  $J = 8,1$  Hz e 1,96 Hz, 1H, Ar-H); 7,32 (m, 2H, Ar-H).

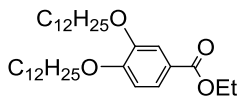
### 5.2.6 Preparação do 3,4,5-triidroxibenzoato de etila (10)



Em um balão de 500 mL de fundo redondo equipado com condensador de refluxo foram adicionados o ácido gálico (**7**) (15,0 g,

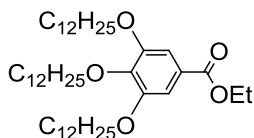
88,2 mmol) 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 250 mL de etanol. O sistema foi levado a refluxo por 20 horas. Após o tempo de refluxo o solvente foi evaporado no rotaevaporador, o sólido branco obtido foi dissolvido em 150 mL de acetato de etila e foram feitas lavagens com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  10% (2 x 50 mL) e com água (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi retirado no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em uma mistura de acetato de etila e heptano, rendendo 12,7 g de um sólido branco (73 %). **P.f.:** 157,0 – 157,7 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3451; 3298 (O-H); 3006; 2976; 2933; 1707 (C=O); 1621; 1536; 1385; 1316; 1256 (C-O); 1199; 1042; 1028; 763; 638. **RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 1,26 (t, J = 7,1 Hz, 3H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4,19 (q, J = 7,1 Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 6,94 (s, 2H, Ar-H).

### 5.2.7 Preparação do 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila (12)



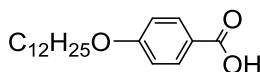
Em um balão de 250 mL equipado com condensador de refluxo, foram adicionados: 3,4-dihidroxibenzoato de etila (**9**) (1,0 g, 5,5 mmol), carbonato de potássio (3,0 g, 22,0 mmol), TBAB (0,3 g, 0,9 mmol) e 50 mL de butanona. Por fim, foi adicionado 3,0 mL de 1-bromododecano (12,5 mmol), sendo o sistema levado a refluxo por 24 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente e o carbonato lavado com butanona. O solvente da fase orgânica foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em metanol e rendeu 2,6 g (90 %) de um sólido branco. **P.f.:** 59,6 – 60,4 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2919; 2849; 1711 (C=O); 1520; 1466; 1277; 1212 (C-O); 1130; 761. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, J = 6,6 Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,21 – 1,46 (m, 39H,  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,84 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,05 (t, J = 6,6 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,36 (q, J = 7,1 Hz, 2H,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 6,87 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H); 7,55 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,65 (dd, J = 8,4 Hz e 2,0 Hz, 1H, Ar-H).

### 5.2.8 Preparação do 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila (13)



Em um balão de 500 mL equipado com condensador de refluxo, foram adicionados: 3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (**10**) (8,0 g, 40,4 mmol), carbonato de potássio anidro (33,5 g, 242,4 mmol), TBAB (0,7 g, 2,2 mmol) e 200 mL de butanona. Por fim, foram adicionados 31,0 mL de 1-bromododecano (129,3 mmol) e o sistema levado a refluxo por 18 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente, o carbonato lavado com butanona e o solvente evaporado. Obteve-se um óleo, o qual lentamente cristalizou. O sólido obtido foi então recristalizado em metanol e rendeu 27,3 g de um sólido branco (96 %). **P.f.:** 41,3 – 42,9 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2921; 2849; 1713 (C=O); 1589; 1469; 1430; 1336; 1220 (C-O); 1118; 1032; 861; 763; 720. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,90 (t,  $J = 6,7$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,09 – 1,56 (m, 57H,  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,80 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,03 (t,  $J = 6,5$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,37 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 7,28 (s, 2H, Ar-H).

### 5.2.9 Preparação do ácido 4-dodeciloxibenzóico (14)

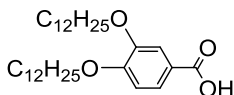


*i)* 4-dodeciloxibenzoato de metila (alquilação): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo foram adicionados 3,45 g (22,7 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila (**8**), 6,0 mL (25,0 mmol) de bromododecano, 6,3 g (45,4 mmol) de carbonato de potássio e 100 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 22 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com butanona quente e THF. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o óleo obtido utilizado na próxima etapa sem realizar purificações.

*ii)* Ácido dodecilóxi-benzóico (desproteção): Ao balão contendo o óleo foram adicionados 3,8 g (68,1 mmol) de KOH, 100 mL de metanol e 50 mL de água, sendo o conjunto refluxado por mais 6 horas. Por fim, parte

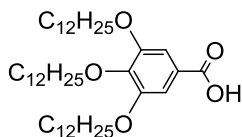
do solvente foi evaporado a pressão reduzida e o restante vertido em 500 mL de água/gelo. A solução foi acidificada a pH aproximadamente igual a 1 com solução aquosa de HCl (10%), o precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada. Recristalização em isopropanol/água rendeu 5,9 g (86 %) de um sólido branco. **P.f.:** Cr – 94 °C – SmA – 131 °C – N – 137 °C – Iso. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3469 (COO-H); 2917; 2849; 2662; 2560; 1687 (C=O); 1672; 1605; 1307; 1256 (C-O), 1169; 846; 771; 649. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, J = 6,7 Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,21 – 1,55 (m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,03 (t, J = 6,6 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6,94 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H); 8,06 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,31; 22,84; 26,13; 29,27; 29,49; 29,50; 29,70; 29,73; 29,78; 29,80; 32,06; 68,33; 114,12; 122,96; 131,99; 163,04; 168,91.

### 5.2.10 Preparação do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (15)



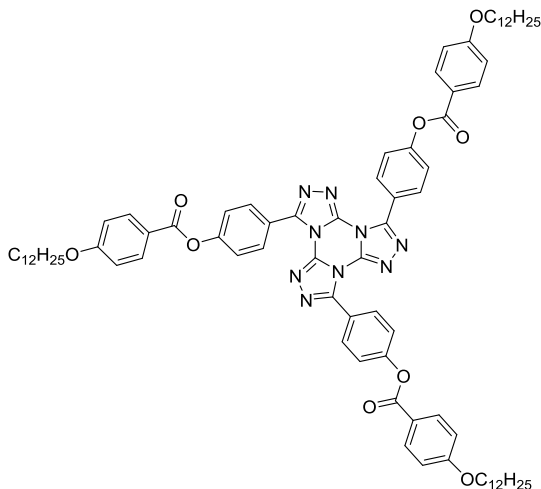
Em um balão de 125 mL equipado com condensador de refluxo, foram adicionados o 3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etila (**12**) (2,0 g, 3,8 mmol), hidróxido de potássio (0,3 g, 5,7 mmol), 10 mL de água destilada e 50 mL de etanol. O sistema foi levado a refluxo por 8 horas. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente, vertida em 150 mL de água destilada/gelo e acidificada a  $\text{pH} \approx 1$  com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. Então, o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 1,8 g do produto puro (95 %). **P.f.:** 118,7 – 119,5 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3449 (COO-H); 2917; 2849; 2623; 2552; 1670 (C=O); 1444; 1279 (C-O); 1226; 1140; 769. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,18 – 1,41 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,76 – 1,92 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,06 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6,90 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H); 7,58 (d, J = 1,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,71 (dd, J = 8,4 Hz e 1,8 Hz, 1H, Ar-H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,70; 25,97; 26,00; 29,05; 29,16; 29,38; 29,63; 29,66; 29,70; 31,93; 69,05; 69,29; 111,89; 114,60; 121,24; 124,46; 148,57; 153,43; 170,57.

### 5.2.11 Preparação do ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (16)



Em um balão de 250 mL, foram adicionados 24,0 g (34,1 mmol) de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de etila (**13**), 2,9 g (51,2 mmol) de hidróxido de potássio, 10 mL de água destilada e 80 mL de etanol. O sistema foi levado a refluxo por 8 horas. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente, vertida em 500 mL de água destilada/gelo e acidificada a  $\text{pH} \approx 1$  com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. Então, o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 21,7 g do produto puro (94 %). **P.f.**: 62,1 – 63,0 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3465; 2921; 2851; 1685; 1587; 1430; 1332; 1226; 1120; 769; 722. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,22 – 1,43 (m, 54H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,63 – 1,80 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3,91 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,18 (s, 2H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,69; 26,04; 26,08; 29,27; 29,37; 29,39; 29,56; 29,64; 29,66; 29,70; 29,72; 29,74; 29,75; 30,32; 31,92; 69,15; 73,54; 108,51; 123,80; 143,06; 152,82; 171,84.

**5.2.12 Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(4-(dodecilo)benzoato) (TTT-4)**



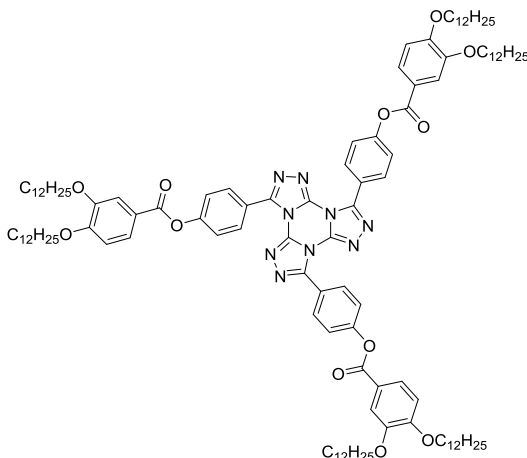
i) Síntese do cloreto de ácido (**17**): Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo e tubo secante, adicionou-se 0,5 g do ácido 4-dodeciloxibenzóico (1,6 mmol) junto de 5 mL de cloreto de tionila (68,9 mmol) e 1 gota de DMF. A reação foi agitada sob refluxo por 12 horas, sendo em seguida evaporado o excesso de cloreto de tionila no rotaevaporador.

ii) Alcoólise: Ao balão contendo o cloreto de ácido (**17**) foi adicionado: 0,2 g do **TTT-3OH** (0,4 mmol), 0,1 g de DMAP (0,8 mmol), 0,3 mL de trietilamina seca (2,0 mmol) em 30 mL de diclorometano seco. O sistema foi deixado em refluxo por 24 horas. Após, foi evaporado o solvente e a purificação feita por coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando clorofórmio como eluente, e ao final macerado em etanol, sendo obtido 0,4 g de um sólido amarelo claro (80 %). **P.f.**: 195,9 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3588; 3445; 3076; 2923; 2851; 1736; 1603; 1481; 1256; 1209; 1165; 1065; 844; 761. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,89 (t, J = 6,2 Hz, 9H, -CH<sub>3</sub>); 1,21 – 1,43 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-); 1,48 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1,84 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,06 (t, J = 6,2 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-); 7,00 (d, J = 8,6 Hz, 6H, Ar-H); 7,47 (d, J = 9,0 Hz, 6H, Ar-H); 8,16 (d, J = 9,0 Hz, 6H, Ar-H); 8,26 (d, J = 8,6 Hz, 6H, Ar-H). **RMN**



$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,67; 25,96; 29,06; 29,34; 29,36; 29,55; 29,58; 29,63; 29,65; 31,90; 68,36; 114,35; 120,91; 121,17; 122,04; 131,61; 132,29; 140,66; 150,20; 153,79; 163,72; 164,27.

**5.2.13 Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(3,4-bis(dodeciloxi)benzoato) (TTT-3,4)**



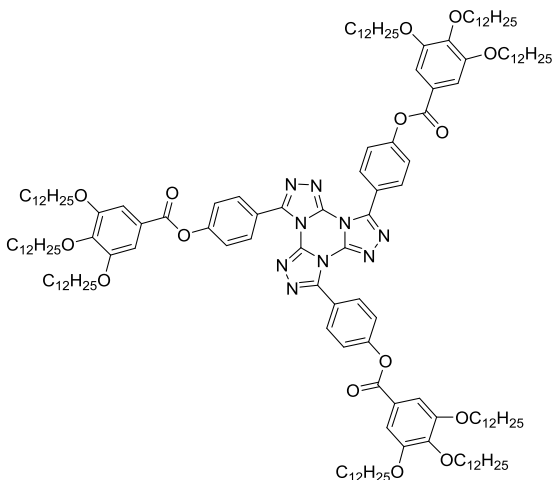
i) Síntese do cloreto de ácido (**18**): Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo e tubo secante, adicionou-se 0,8 g do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (1,6 mmol) junto de 5 mL de cloreto de tionila (68,9 mmol) e 1 gota de DMF. A reação foi deixada em refluxo por 12 horas, sendo em seguida evaporado o excesso de cloreto de tionila no rotaevaporador.

ii) Alcoólise: Ao balão contendo o cloreto de ácido (**18**) foi adicionado: 0,2 g do **TTT-3OH** (0,4 mmol), 0,1 g de DMAP (0,8 mmol), 0,3 mL de trietilamina seca (2,0 mmol) em 30 mL de diclorometano seco. O sistema foi agitado sob refluxo por 24 horas. Após, foi evaporado o solvente e a purificação feita por coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando clorofórmio e hexano (70:30) como eluente, e ao final macerado em etanol, sendo obtido 0,3 g de um sólido branco (43 %).

**P.f.:** Cr – 44,3 °C – Col<sub>hex</sub> – 141,2 °C – Iso. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3447; 2923; 2851; 1736; 1599; 1273; 1199; 753; 724. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,21 – 1,43 (m, 96H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,50

(m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,87 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,09 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6,95 (d,  $J = 8,6$  Hz, 3H, Ar-H); 7,47 (d,  $J = 9,0$  Hz, 6H, Ar-H); 7,67 (d,  $J = 1,9$  Hz, 3H, Ar-H); 7,83 (dd,  $J = 8,6$  Hz e  $1,9$  Hz, 3H, Ar-H); 8,28 (d,  $J = 9,0$  Hz, 6H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,68; 25,95; 26,00; 29,00; 29,15; 29,36; 29,38; 29,42; 29,60; 29,63; 29,65; 29,69; 31,91; 69,06; 69,33; 111,87; 114,42; 120,95; 121,18; 122,10; 124,45; 131,65; 140,64; 148,67; 150,26; 153,90; 154,01; 164,40.

**5.2.14 Preparação do tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazina-3,7,11-triiltris(benzeno-4,1-diil) tris(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato) (TTT-3,4,5)**



*i*) Síntese do cloreto de ácido (**19**): Em um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo e tubo secante, adicionou-se 1,1 g do ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (1,6 mmol) junto de 5 mL de cloreto de tionila (68,9 mmol) e 1 gota de DMF. A reação foi agitada sob refluxo por 12 horas, sendo em seguida evaporado o excesso de cloreto de tionila no rotaevaporador.

*ii*) Alcoólise: Ao balão contendo o cloreto de ácido (**19**) foi adicionado: 0,2 g do **TTT-3OH** (0,4 mmol), 0,1 g de DMAP (0,8 mmol), 0,3 mL de trietilamina seca (2,0 mmol) em 30 mL de diclorometano seco. O sistema foi agitado sob refluxo por 24 horas. Após foi evaporado o solvente e a purificação feita por coluna cromatográfica em sílica gel,

utilizando clorofórmio e hexano (50:50) como eluente, e ao final macerado em etanol, sendo obtido 0,3 g de um sólido ceroso (30 %).

**P.f.:** Cr –  $-24,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  – Col<sub>hex</sub> –  $119,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  – Iso. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3451; 2925; 2853; 1738; 1597; 1430; 1336; 1193; 1169; 1116; 751; 722. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 27H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,19 – 1,42 (m, 144H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,50 (m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,78 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 1,85 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,07 (m, 18H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,44 (s, 6H, Ar-H); 7,48 (d,  $J = 8,6\text{ Hz}$ , 6H, Ar-H); 8,29 (d,  $J = 8,6\text{ Hz}$ , 6H, Ar-H). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,69; 26,05; 26,09; 29,29; 29,36; 29,40; 29,57; 29,63; 29,66; 29,70; 29,73; 30,34; 31,92; 31,93; 69,28; 73,63; 108,60; 115,74; 121,26; 122,21; 123,38; 131,71; 134,66; 153,01; 153,96; 164,46; 165,55.



## **6 REFERÊNCIAS**

- 1 GEELHAAR, T.; GRIESAR, K.; RECKMANN, B. "125 years of liquid crystals--a scientific revolution in the home". **Angew Chem Int Ed Engl**, 52(34), 8798-8809, 2013.
- 2 LAGERWALL, S. T. "On some important chapters in the history of liquid crystals". **Liquid Crystals**, 40(12), 1698-1729, 2013.
- 3 REINITZER, F. "Contributions to the knowledge of cholesterol". **Liquid Crystals**, 5(1), 7-18, 1989.
- 4 GRAY, G. W., *Introduction and Historical Development*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 1, 1, p 1-16.
- 5 LEHMANN, O. "Über fließende krystalle". **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 8, 462-472, 1889.
- 6 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. "Liquid Crystals". **Annual Review of Materials Science**, 10, 133-155, 1980.
- 7 CHANDRASEKHAR, S., **Liquid Crystals**. Second Edition ed. 1992, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- 8 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. "An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals". **Journal of Materials Chemistry**, 11, 2631-2636, 2001.
- 9 GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., *Guide to the Nomenclature and Classification of Liquid Crystals*, in **Handbook of Liquid Crystals Set**. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008, 17-23.
- 10 HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. "Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes". **Chemical Reviews**, 93(3), 861-885, 1993.

- 11 DIERKING, I., **Textures of Liquid Crystals**. 2003, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 12 CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. "Liquid crystals of disc-like molecules". **Pramana**, *9(5)*, 471-480, 1977.
- 13 CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A. J.; BECHTOLD, I. H.; CAMPOS, C. E. M.; LONGO, R. L. "Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals". **Chemical Communications**, (*41*), 5134-5136, 2008.
- 14 KUMAR, S. "Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects". **Chemical Society Reviews**, *35(1)*, 83-109, 2006.
- 15 LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. "Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics". **Angewandte Chemie International Edition**, *46(26)*, 4832-4887, 2007.
- 16 SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. "Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics". **Science**, *293(5532)*, 1119-1122, 2001.
- 17 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors". **Chemical Society Reviews**, *36*, 1902-1929, 2007.
- 18 ZHANG, Y.-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. "Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials". **Langmuir**, *19(16)*, 6534-6536, 2003.

- 19 ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACHI, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. "Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal". **Nature**, 371(6493), 141-143, 1994.
- 20 NOSTRUM, C. F. V. "Self-assembled wires and channels". **Advanced Materials**, 8(12), 1027-1030, 1996.
- 21 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. "One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids". **Journal of the American Chemical Society**, 126(4), 994-995, 2004.
- 22 FENG, X.; LIU, M.; PISULA, W.; TAKASE, M.; LI, J.; MÜLLEN, K. "Supramolecular Organization and Photovoltaics of Triangle-shaped Discotic Graphenes with Swallow-tailed Alkyl Substituents". **Advanced Materials**, 20(14), 2684-2689, 2008.
- 23 CRAATS, A. M. V. D.; STUTZMANN, N.; BUNK, O.; NIELSEN, M. M.; WATSON, M.; MÜLLEN, K.; CHANZY, H. D.; SIRRINGHAUS, H.; FRIEND, R. H. "Meso-Epitaxial Solution-Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors". **Advanced Materials**, 15(6), 495-499, 2003.
- 24 PISULA, W.; MENON, A.; STEPPUTAT, M.; LIEBERWIRTH, I.; KOLB, U.; TRACZ, A.; SIRRINGHAUS, H.; PAKULA, T.; MÜLLEN, K. "A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-peri-hexabenzocoronene". **Advanced Materials**, 17(6), 684-689, 2005.
- 25 CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. "Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds". **Liquid Crystals**, 33(4), 381 - 390, 2006.



- 
- 26 VEENA, P.; SHIN-WOONG, K.; XIANGHONG, Q.; SATYENDRA, K. "Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of achiral bent-core azo compounds". **Journal of Materials Chemistry**, *14(9)*, 1495-1502, 2004.
- 27 CRISTIANO, R.; WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. "Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine". **Tetrahedron**, *63(13)*, 2851-2858, 2007.
- 28 MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A.; NELSON, J. C.; MOORE, J. S. "High Resolution X-ray Diffraction Study of a Tubular Liquid Crystal". **Advanced Materials**, *10(16)*, 1363-1366, 1998.
- 29 MALLIA, V. A.; ANTHARJANAM, P. K. S.; DAS, S. "Synthesis and studies of some 4-substituted phenyl-4'-azopyridine-containing hydrogen-bonded supramolecular mesogens". **Liquid Crystals**, *30(2)*, 135 - 141, 2003.
- 30 MEYER, E.; ZUCCO, C.; GALLARDO, H. "Metallomesogens: synthesis and properties". **Journal of Materials Chemistry**, *8(6)*, 1351-1354, 1998.
- 31 SRIVASTAVA, R. M.; NEVES FILHO, R. A. W.; SCHNEIDER, R.; VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H. "Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazole-based twin dimers". **Liquid Crystals**, *35(6)*, 737 - 742, 2008.
- 32 ATSUSHI, Y. "Unconventional liquid crystal oligomers with a hierarchical structure". **Journal of Materials Chemistry**, *18(25)*, 2877-2889, 2008.
- 33 BUSHBY, R. J.; LOZMAN, O. R. "Discotic liquid crystals 25 years on". **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, *7(5-6)*, 343-354, 2002.
- 34 NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H. "Distinct

- ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules". **Journal of Materials Chemistry**, 6(7), 1231-1233, 1996.
- 35 GLANG, S.; RIETH, T.; BORCHMANN, D.; FORTUNATI, I.; SIGNORINI, R.; DETERT, H. "Arylethynyl-Substituted Tristriazolotriazines: Synthesis, Optical Properties, and Thermotropic Behavior". **European Journal of Organic Chemistry**, 2014(15), 3116-3126, 2014.
- 36 CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N.; VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. "Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine". **Langmuir**, 28(31), 11590-11598, 2012.
- 37 HOFMANN, K. A.; EHRHART, O. "Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid". **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, 45(2), 2731-2740, 1912.
- 38 KAISER, D. W.; PETERS, G. A.; WYSTRACH, V. P. "Chemistry of Dicyandiamide. V. Structures of Guanazo- and Pyro-Guanazoles, and Reaction of Dicyandiamide with 3-Amino-5-Substituted-1,2,4, 4H-Triazoles". **The Journal of Organic Chemistry**, 18(11), 1610-1615, 1953.
- 39 HUISGEN, R.; STURM, H. J.; SEIDEL, M. "Ringöffnungen der Azole, V. Weitere Reaktionen der Tetrazole mit elektrophilen Agenzien". **Chemische Berichte**, 94(6), 1555-1562, 1961.
- 40 NGUYEN, T.-P.; DESTRUDEL, P.; MOLINIE, P., *Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes*, in **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, NALWA, H. S., Editor. Academic Press: San Diego. 2001, Vol. 10, 1, p 3-51.
- 41 SCHULMAN, S. G., **Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications**. Vol. 1. 1985, John Wiley & Sons: New York.

- 42 VALEUR, B., **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
- 43 LAKOWICZ, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3<sup>rd</sup> ed. 2006, Springer: Singapore.
- 44 ATKINS, P., **Físico-Química: Fundamentos**. 3 ed. 2009, LTC: Rio de Janeiro.
- 45 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. "Light-emitting bent-shape liquid crystals". **Liquid Crystals**, 32(1), 15-25, 2005.
- 46 DEMUS, D.; RICHTER, L., **Textures of Liquid Crystals**. 1978, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 47 CAMMIDGE, A. N.; BUSHBY, R. J., *Synthesis and Structural Features*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 2B, 693-748.
- 48 DEMUS, D., *Chemical Structure and Mesogenic Properties*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 1, 133-187.
- 49 FIFIELD, F. W.; KEALEY, D., **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. 5th ed. 2000, Blackwell Science Ltd.
- 50 BODEN, N.; MOVAGHAR, B., *Applicable Properties of Columnar Discotic Liquid Crystals*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 2b, 781-798.
- 51 LI, Y.; MANICKAM, G.; GHOSHAL, A.; SUBRAMANIAM, P. "More Efficient Palladium Catalyst for Hydrogenolysis of Benzyl Groups". **Synthetic Communications**, 36(7), 925-928, 2006.

- 52 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, 1999.