

Priscila Pazini Abatti

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS
CURVADOS DO TIPO BANANA DERIVADOS DA 2-METOXI-3-
CIANOPIRIDINA**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro
Gallardo Olmedo

Florianópolis
2018

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

Abatti, Priscila Pazini

Síntese e caracterização de mesógenos curvados do tipo banana derivados da 2-metoxi-3-cianopiridina / Priscila Pazini Abatti ; orientador, Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, 2018.

108 p.

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

Inclui referências.


1. Química. 2. Síntese Orgânica. 3. Cristal Líquido. 4. Mesógeno Banana. 5. 2-metoxi-3-cianopiridina. I. Gallardo Olmedo, Hugo Alejandro. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Priscila Pazini Abatti

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS
CURVADOS DO TIPO BANANA DERIVADOS DA 2-METOXI-3-
CIANOPIRIDINA**

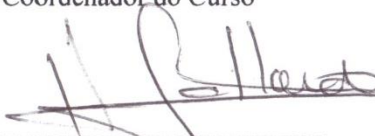
Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química.

Florianópolis, 21 de Fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

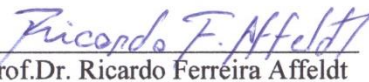


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

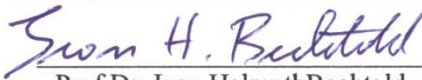
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.^a Dr.^a Juliana Eccher
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Ricardo Ferreira Affeldt
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus maravilhosos colegas de laboratório, a minha querida família e ao meu amor, Nicolás, sem vocês eu não conseguiria.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Hugo Gallardo pelo apoio, confiança e orientação em todos esses anos junto ao seu grupo de pesquisa.

Agradecer a Marli Ferreira, Saúl Ovalle e Nicolás Decarli por não desistirem de mim. Obrigada por toda ajuda emocional e profissional, incentivo, amizade e companheirismo.

Aos colegas e amigos do laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Didi, Japa, Ratto, Hugo, Jenni, Sadia, Breno, Matheus, Ani, Gabi, Wel, Étor, Latino, Coelho, Serena, Lu, Mi e Lari, por estarem sempre presente, mesmo que, às vezes, de longe.

Agradecer a minha família e amigos por todo amor, carinho e compreensão.

A Universidade Federal de Santa Catarina e aos professores do Programa de Pós Graduação pelo aprendizado pessoal e profissional.

Agradecer ao INCTcatalise, FAPESC, CAPES/PROCAD, PRONEX pelos investimentos feitos ao laboratório e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao CEBIME, Central de Análises e LDRX-UFSC pela oportunidade de utilizar técnicas tão importantes para a elucidação deste trabalho.

E por fim, queria agradecer novamente ao meu namorado Nicolás Decarli e dizer que, eu te amo!

Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.

(Marie Curie, 1911)

RESUMO

Neste trabalho, é descrito a síntese, caracterização e estudos térmicos de quatro novos mesógenos curvados, do tipo banana, derivados do centro 2-metoxi-3-cianopiridina. Os compostos intermediários e finais tiveram as suas estruturas confirmadas através das técnicas de RMN de ^1H e HRMS. A estabilidade térmica e investigação das propriedades mesomórficas dos compostos finais foram determinadas por TGA, MOLP, DSC e DRX. Das duas séries sintetizadas, duas moléculas apresentaram mesomorfismo do tipo B_1 , e duas do tipo B_2 , ambas termodinamicamente estáveis. Com o alongamento da cadeia alquílica, foi possível observar a formação de mesofase lamelar polar. Além disso, ao trocar o grupo conector azo pelo grupo éster foi observado uma ampliação da faixa de mesomorfismo, favorecendo a formação de uma mesofase mais ordenada denominada B_{2x} .

Palavras-chave: mesógeno banana. cristal líquido. 2-metoxi-3-cianopiridina.

ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and thermal studies of four new banana-shaped mesogens, derived from 2-methoxy-3-cyanopyridine core are described. The intermediate and final compounds had their structures confirmed by the methods of ^1H NMR and HRMS. The thermal stability and investigation of the mesomorphic properties of the final compounds were determined by TGA, MOLP, DSC and XRD. From the series synthesized, two molecules exhibited B_1 phase, and two molecules showed B_2 phase, both thermodynamically stable. With the elongation of the alkyl chain, it was possible to observe the formation of polar lamellar mesophase. In addition, when the azo-linking group is exchanged for the ester-linking group, an increase in the mesomorphism range was observed, favoring the formation of a more ordered mesophase called B_{2x} .

Keywords: banana mesogen. liquid crystal. 2-methoxy-3-cyanopyridine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da organização de mesógenos banana com mesofases esmétricas polares (SmP), utilizando como exemplo mesofase esmétrica A polar antiferroelétrica (SmAP _A) e ferroelétrica (SmAP _F). A SmAP _A apresenta camadas organizadas de forma que os vetores polaridade (P) se anulam entre camadas, enquanto que SmAP _F apresenta vetores polaridade (P) que se somam, entre as camadas.	32
Figura 2 - Diferentes organizações mesomórficas observadas para mesógenos do tipo banana, partindo de camadas esmétricas.	33
Figura 3 - Possíveis arranjos moleculares para mesofase B ₁ . (Col _r = colunar retangular; Col _{rF} = colunar retangular ferroelétrico; Col _{rAF} = colunar retangular antiferroelétrico; Col _{obAF} = colunar oblíquo antiferroelétrico).	34
Figura 4 - Representação esquemática da mesofase B ₂ (SmCP). (A) representação da inclinação molecular dos mesógenos na camada SmC, onde <i>n</i> representa a direção molecular, <i>z</i> o eixo perpendicular ao plano da camada e θ o ângulo de inclinação da molécula. (B) formas comutáveis enantiotrópicas com quiralidade macroscópica, apresentando operação de espelhamento, σ . (C) formas comutáveis racêmicas não quirais, apresentando plano (σ) e eixo de simetria (C ₂).	35
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura básica de compostos curvados do tipo banana. (UCC) unidade aromática ou grupo gerador de curvatura; (γ) ângulo de curvatura; (X, X', Y, Y') grupos conectores; (R) cadeias alcóxi ou alquílicas.	36
Figura 6 - Estrutura química para o centro mesogênico 2-metoxi-3-cianopiridina.	38
Figura 7 - Exemplos de cristais líquidos tendo como núcleo mesogênico a cianopiridina.	39
Figura 8 - Representação estrutural das Moléculas-alvo derivadas do núcleo 2-metoxi-3-cianopiridina destacado em azul.	43
Figura 9 - Espectro de RMN de ¹ H da chalcona 3 em DMSO-d ₆ , 200 MHz.	47
Figura 10 - Mecanismo proposto para a síntese da 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (4).	49
Figura 11 - Espectro de RMN de ¹ H da cianopiridina 4 em CDCl ₃ /DMSO-d ₆ , 200 MHz.	50

Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H do azo intermediário 7 em CDCl_3 , 200 MHz.	52
Figura 13 - Espectro de RMN de ^1H do ácido 9b em DMSO-d_6 , 200 MHz.	54
Figura 14 - Mecanismo geral para a formação de cloretos ácidos, por meio de cloreto de oxalila e DMF como catalizador ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$).....	56
Figura 15 - Espectro de RMN de ^1H do composto final 10AECy em CDCl_3 , 400 MHz.....	58
Figura 16 - Espectro de RMN de ^1H do composto intermediário 13b em DMSO-d_6 , 200 MHz.	61
Figura 17 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos 14b (A) e 15b (B) em CDCl_3 , 200 MHz.)	64
Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto-alvo 10BECy em CDCl_3 , 400 MHz.....	66
Figura 19 - Gráfico de barras mostrando as transições de fase, obtidas por DSC, para os compostos finais sintetizados. Mesofases banana: B_1 (rosa); B_2 (verde) e B_{2x} (roxa). Fase cristal (cinza escuro) e líquido isotrópico (cinza claro).....	68
Figura 20 - Análise termogravimétrica para os composto das séries AECy e BECy em atmosfera de nitrogênio.....	70
Figura 21 - Texturas observadas para o composto 10AECy , no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, mesofase do tipo B_1 . (a) crescimento de <i>bâtonnets</i> , em 174,7 °C; (b) crescimento dendrítico, em 174,4 °C; (c) textura <i>mosaico</i> coalescendo com textura <i>focal cônica</i> , em 174,0 °C; (d) na esquerda, presença de alinhamento homeotrópico (região escura), em 174,4 °C e na direita, polarizadores levemente descruzados na mesma região e temperatura da textura observada; (e) cristalização da amostra em 134,2 °C; (f) curva de DSC, segundo ciclo.	71
Figura 22 - Texturas observadas para o composto 10BECy , no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, mesofase do tipo B_1 . Amostra analisada em filme espesso: (a) e (b) crescimento de <i>bâtonnets</i> , em 164,8 °C; (c) formação de domínio dendrítico, em 160,8 °C. Amostra analisada em filme fino: (d) a esquerda, texturas do tipo <i>mosaico</i> com pequenas regiões de alinhamento homeotrópico (parte preta) em 149,3 °C, e a direita, mesma região da amostra com polarizadores levemente descruzados; (e) textura obtida à temperatura	

ambiente, mostrando o material totalmente cristalizado. (f) curva de DSC, segundo ciclo.	72
Figura 23 - Difratogramas dos compostos 10AECPy em 174 °C (a) e 10BECPy em 145 °C (b), ambos na mesofase B ₁ . As amostras foram analisadas no resfriamento, a partir do líquido isotrópico.	74
Figura 24 - Texturas observadas para o composto 16AECPy durante o resfriamento, mesofase B ₂ . (a) formação da textura <i>fingerprint</i> , em 179,0 °C; (b) outra região, com formação de cruz de Malta distorcida (canto inferior esquerdo da textura), em 178,3 °C; (c) preenchimento completo dos domínios em 168,5 °C; (d) cristalização em 138,0 °C; (e) curva de DSC, segundo ciclo.	75
Figura 25 - Texturas observadas para o composto 16BECPy , no resfriamento a partir do líquido isotrópico, mesofases B ₂ e B _{2x} . (a) textura <i>fingerprint</i> , em 169,3 °C, obtida por análise em filme espesso. Para amostra em filme fino foi observado: (b) textura <i>schlieren</i> em 126,4 °C; (c) aumento da birrefringência da textura <i>schlieren</i> , atribuída à mesofase B _{2x} , em 107,5 °C; (d) teste de fluidez por meio de fricção da lamínula, mesofase B _{2x} ; (e) curva de DSC, segundo ciclo.	76
Figura 26 - Difratogramas obtidos no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, para os compostos 16AECPy em 180 °C (a) e 16BECPy em 165 °C (b), ambos na mesofase B ₂	78
Figura 27 - Difratograma do composto 16BECPy na mesofase desconhecida (B _{2x}) em 100 °C.	78
Figura 28 - Espectro de RMN de ¹ H do intermediário chalcona 3 , em DMSO-d ₆ , 200 MHz.	85
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹ H da cianopiridina 4 , em uma mistura de CDCl ₃ /DMSO-d ₆ , 200 MHz.	86
Figura 30 - Espectro de RMN de ¹ H do azo intermediário 7 , em CDCl ₃ , 200 MHz.	88
Figura 31 - Espectro de RMN de ¹ H do ácido 9a em DMSO-d ₆ , 200 MHz.	90
Figura 32 - Espectro de RMN de ¹ H do ácido 9b em DMSO-d ₆ , 200 MHz.	92
Figura 33 - Espectro de RMN de ¹ H do ácido 13a em CDCl ₃ , 200 MHz.	93
Figura 34 - Espectro de RMN de ¹ H do aldeído 14a em CDCl ₃ , 200 MHz.	94

Figura 35 - Espectro de RMN de ^1H do ácido 15a em CDCl_3 , 200 MHz.	95
Figura 36 - Espectro de RMN de ^1H do ácido 12b em CDCl_3 , 200 MHz.	96
Figura 37 - Espectro de RMN de ^1H do ácido 13b em DMSO-d_6 , 200 MHz.	97
Figura 38 - Espectro de RMN de ^1H do aldeído 14b em CDCl_3 , 200 MHz.	98
Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H do ácido 15b em CDCl_3 , 200 MHz.	99
Figura 40 - Espectro de RMN de ^1H do composto final 10AECy em CDCl_3 , 400 MHz.....	101
Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do composto final 10BECy em CDCl_3 , 400 MHz.....	102
Figura 42 - Espectro de RMN de ^1H do composto final 16AECy em CDCl_3 , 400 MHz.....	103
Figura 43 - Espectro de RMN de ^1H do composto final 16BECy em CDCl_3 , 200 MHz.....	104

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Rota sintética geral para a formação dos compostos finais.	45
Esquema 2 - Rota sintética para a formação do intermediário <i>trans</i> -4,4'- dihidroxichalcona (3) a partir dos reagentes 4-hidroxiacetofenona (1) e 4-hidroxibenzaldeído (2) catalisada por BF ₃ -OEt ₂	46
Esquema 3 - Rota sintética para a formação do centro curvado 4,6-bis(4- (hidroxifenil)-2-metoxinicotinonitrila (4) a partir dos reagentes <i>tran</i> - 4,4'-dihidroxichalcona (3) e malononitrila.....	48
Esquema 4 - Rota sintética para a formação do intermediário (E)-4-((4- hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (7).	51
Esquema 5 - Rota sintética para a preparação dos ácidos 4-[(E)-(4- deciloxifenil)diazenil]benzoico (9a) e 4-[(E)-(4-hexadeciloxifenil) diazenil] benzoico (9b).....	53
Esquema 6 - Rota sintética para a formação dos cloretos de ácido 10 , na presença de cloreto de oxalila e DMF.	55
Esquema 7 - Rota sintética para a formação dos produtos 10AECy e 16AECy , a partir da reação de esterificação entre as unidades de braço 10 e a unidade central 4	57
Esquema 8 - Rota sintética para a preparação dos ácidos 4- (deciloxi)benzoico (13a) e 4-(hexadeciloxi)benzoico (13b), a partir de n-bromoalcanos com n=10 e n=16.	60
Esquema 9 - Rota sintética para a obtenção dos ácidos 4-(4- deciloxibenzoiloxi)benzoico (15a) e 4-(4-hexadeciloxibenzoiloxi) benzoico (15b).	63
Esquema 10 - Rota sintética para a formação dos produtos 10BECy e 16BECy , a partir da reação de esterificação entre a unidade central 4 e as unidades de braço 16	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados obtidos por análise de HRMS para os compostos 10AECy e 16AECy	59
Tabela 2 - Dados obtidos da análise de HRMS para os compostos 10BECy e 16BECy	67
Tabela 3 - Temperatura de transição, variação de entalpia e temperatura de decomposição para os compostos das séries AECy e BECy	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AECPy	Azoestercianopiridina
Aquec.	Aquecimento
Ar-	Aromático
B _n	Mesofase banana; n=1,2,3...
B ₁	Mesofase banana do tipo B ₁
B ₂	Mesofase banana do tipo B ₂
B _{2x}	Mesofase banana não elucidada
B ₅	Mesofase banana do tipo B ₅
BECPy	Biestercianopiridina
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
Col	Mesofase colunar
Col _{obAF}	Mesofase colunar oblíqua antiferroelétrica
Col _r	Mesofase colunar retangular
Col _{rAF}	Mesofase colunar retangular antiferroelétrica
Col _{rF}	Mesofase colunar retangular ferroelétrica
Cr	Fase cristal
DCC	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida
dec.	Decomposição
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DHU	<i>N,N'</i> -diciclohexiluréia
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimeter</i>)
eq.	Equivalente
HRMS	Espectrometria de massas de alta resolução (<i>High Resolution Mass Spectra</i>)
Iso	Líquido isotrópico
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
P _A	Ordenamento polar antiferroelétrico
P _F	Ordenamento polar ferroelétrico
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
quint.	Quinteto
Resf.	Resfriamento
Rf	Fator de retenção (<i>Retardation Factor</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>)
SmA	Mesofase esmética A
SmAP	Mesofase esmética A polar
SmAP _A	Mesofase esmética A polar antiferroelétrica
SmAP _F	Mesofase esmética A polar ferroelétrica
SmC	Mesofase esmética C
SmC _a P _A	Mesofase esmética C anticlínica polar antiferroelétrica
SmC _a P _F	Mesofase esmética C anticlínica polar ferroelétrica
SmC _s P _A	Mesofase esmética C sinclínica polar antiferroelétrica
SmC _s P _F	Mesofase esmética C sinclínica polar ferroelétrica
T	Temperatura
T. a.	Temperatura ambiente
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
UCC	Unidade Central Curvada
USm	Camada esmética ondulada
U ^m Sm	Camada esmética ondulada + modulada
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Vetor polaridade
a	Orientação anticlínica
s	Orientação sinclínica
n	Eixo de direção molecular
z	Eixo perpendicular ao plano da camada
θ	Ângulo de inclinação da molécula
σ	Plano de simetria
C_2	Eixo de simetria de segunda ordem
γ	Ângulo de curvatura
J	Constante de acoplamento
δ	Deslocamento químico
ΔH	Variação de entalpia
\underline{d}	Distância interplanar
a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
s	Simpleto
d	Dupleto
t	Tripleto
q	Quarteto
m	Multipleto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1. HISTÓRICO	31
1.2. MESOFASES ENVOLVIDAS	31
1.3. ESTRUTURA MOLECULAR	35
1.4. NÚCLEO MESOGÊNICO 2-METOXI-3-CIANOPIRIDINA	38
2. OBJETIVOS	41
2.1. OBJETIVO GERAL	41
2.1.1. Objetivos específicos	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	44
3.1.1. Síntese da Unidade Central Curvada	46
3.1.2. Síntese dos Compostos da Série AECy	51
3.1.3. Síntese dos Compostos da Série BECy	60
3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS	68
4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	81
4.1. CONCLUSÃO	81
4.2. PERSPECTIVAS	81
5. SEÇÃO EXPERIMENTAL	83
5.1. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	83
5.1.1. Materiais	83
5.1.2. Análises Cromatográficas	83
5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear	83
5.1.4. Espectrometria de Massas de Alta Resolução	84
5.1.5. Microscopia Óptica de Luz Polarizada	84
5.1.6. Análises Térmicas	84
5.1.7. Difração de Raios X	84
5.2. SÍNTESE	85
5.2.1. Preparação da <i>trans</i> -4,4'-dihidroxichalcona (3)	85

5.2.2. Preparação do 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (4)	86
5.2.3. Preparação do (E)-4-[(4-hidroxifenil)diazenil]benzoato de etila (7)	87
5.2.4. Preparação do Ácido 4-[(E)-(4-deciloifenil)diazenil]benzoico (9a)	89
5.2.5. Preparação do Ácido 4-[(E)-(4-hexadeciloifenil)diazenil]benzoico (9b)	91
5.2.6. Preparação do Ácido 4-(deciloxi)benzoico (13a)	93
5.2.7. Preparação do Ácido 4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoico (15a)...	94
5.2.8. Preparação do Ácido 4-(hexadeciloxi)benzoico (13b)	96
5.2.9. Preparação do Ácido 4-(4-hexadeciloibenzoiloxi)benzoico (15b).....	98
5.2.10. Procedimento geral para obtenção dos compostos finais	100
5.2.10.1. Composto final 4,6-bis(4-(4-[(E)-(4-deciloifenil)diazenil]benzoiloxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (10AECPy).....	101
5.2.10.2. Composto final 4,6-bis(4-[4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoiloxi]fenil)-2-metoxinicotinonitrila (10BECPy).....	102
5.2.10.3. Composto final 4,6-bis(4-(4-[(E)-(4-hexadeciloifenil)diazenil]benzoiloxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (16AECPy).....	103
5.2.10.4. Composto final 4,6-bis(4-[4-(4-hexadeciloibenzoiloxi)benzoiloxi]fenil)-2-metoxinicotinonitrila (16BECPy).....	104
REFERÊNCIAS	105

“Inteligência é a habilidade de se adaptar à mudança.”

(Stephen Hawking)

1. INTRODUÇÃO

Cristais líquidos banana podem ser empregados em diferentes tipos de mostradores, sendo capazes de apresentar um contraste perfeito, tempo de resposta super-rápido e, além do mais, não necessitam de um alinhamento preciso e uniforme. Estas vantagens são possíveis devido à propriedade ferroelétrica, exibida por alguns dos mesógenos das classes banana.^{1,2,3}

1.1. HISTÓRICO

O primeiro indício de sínteses de cristais líquidos curvados foi obtido em 1929, por Vorländer⁴ (pioneiro na síntese de cristais líquidos). Naquela época, o estudo relacionado a esse tipo de mesógeno foi desmotivado, levando a crer que compostos curvados não apresentariam propriedades mesomórficas tão boas quanto as já encontradas para compostos calamíticos. Depois de um longo período, aproximadamente 60 anos, Matsunaga e colaboradores^{5,6} resolveram trazer das cinzas a síntese de compostos curvados, gerando interesse no meio científico, a ponto de desencadear, em 1996, resultados promissores com a descoberta de comutação polar para moléculas com núcleo curvado.^{7,8}

1.2. MESOFASES ENVOLVIDAS

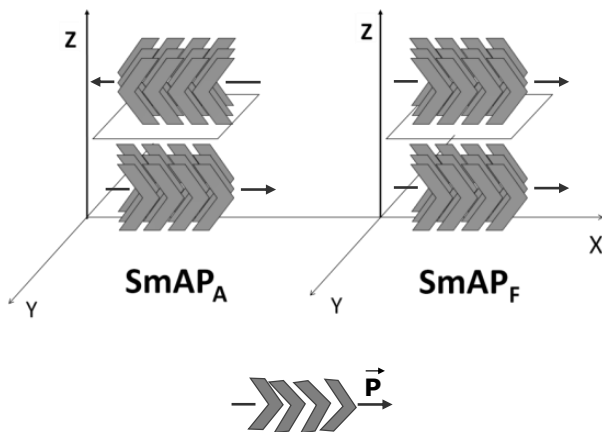
A fim de entender as relações entre propriedades mesomórficas e estrutura molecular dos compostos banana, são estudadas as diferentes mesofases observadas para o sistema curvado. Em geral, as mesofases do tipo banana tem uma organização diferenciada das encontradas para os mesógenos convencionais, não se encaixando completamente nas definições já estabelecidas.^{7,8}

O sistema curvado adota um arranjo mais compacto, aumentando a eficiência no empacotamento das moléculas e restringindo a livre rotação molecular em torno do seu eixo alongado. Estas características permitem que as moléculas se organizem em novos tipos de fases líquidos-cristalinas, formando assim mesofases mais organizadas e por consequência, levando a propriedades que podem apresentar ordem polar e quiralidade supramolecular.⁹

Com relação à ordem polar, moléculas do tipo banana tem tendência a se organizar em camadas esmétricas, alinhando seu núcleo curvado perpendicularmente à camada (Figura 1). Devido a isso, cada camada possui uma polarização espontânea em direção à curvatura

molecular, onde os vetores polaridade (P), das camadas vizinhas, podem estar paralelo ou antiparalelo entre si. Esta organização, muitas vezes, permite uma indução controlada, alinhando as camadas a partir de um campo elétrico aplicado. Com isso, é favorecida a reorganização das camadas para um estado diferente do fundamental observado. O qual, geralmente, estão alinhados de forma antiparalela, sendo esta organização a mais estável.¹⁰

Figura 1 - Representação esquemática da organização de mesógenos banana com mesofases esméticas polares (SmP), utilizando como exemplo mesofase esmética A polar antiferroelétrica ($SmAP_A$) e ferroelétrica ($SmAP_F$). A $SmAP_A$ apresenta camadas organizadas de forma que os vetores polaridade (P) se anulam entre camadas, enquanto que $SmAP_F$ apresenta vetores polaridade (P) que se somam, entre as camadas.

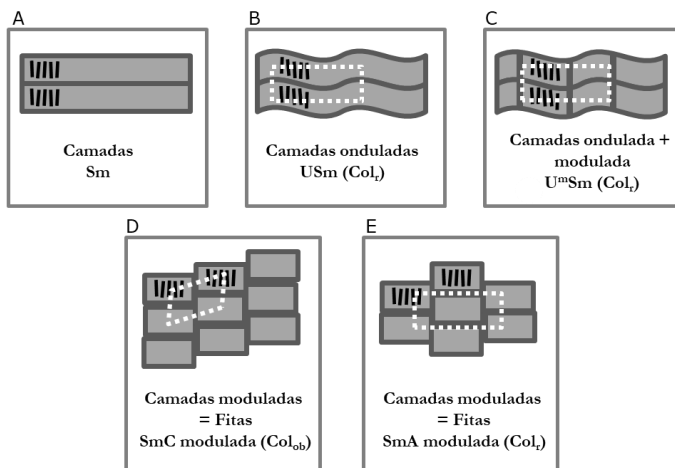


Assossariado ao comportamento diferenciado de mesógenos do tipo banana, a nomenclatura dada para essas novas organizações mesomórficas é indicada pela sigla B_n (sendo $n = 1, 2, 3, \dots, 8$). A numeração representa um tipo de organização mesomórfica característica para cada mesógeno banana, podendo obter na própria classe, diferentes organizações estruturais relacionadas. É importante ressaltar que a nomenclatura utilizada para as fases banana, foi uma tentativa de classificar estruturas, que na época, não foram totalmente elucidadas, partindo do embasamento das texturas observadas e de resultados preliminares de raios X.^{8,11}

Os mesógenos banana apresentam mesofases que ocorrem na fronteira entre as organizações lamelar e colunar, formando camadas

esméticas, que podem sofrer arranjo molecular do tipo colunar, obtendo formas retangular, oblíqua e/ou até hexagonal. Na Figura 2 são representadas cinco formas diferentes de organizações mesomórficas para os mesógenos do tipo banana, sendo estas, caracterizadas por camadas esméticas contínuas (Figura 2A), contínuas onduladas (Figura 2B), onduladas mais moduladas com formação de fitas esméticas (Figura 2C) e moduladas com fitas esméticas com quebra da ondulação (Figura 2, D e E). Os arranjos colunares são encontrados para as organizações USm, U^mSm , SmC modulado e SmA modulado, sendo observados em B, C e E a organização de um arranjo colunar retangular, e em D, um arranjo oblíquo.¹²

Figura 2 - Diferentes organizações mesomórficas observadas para mesógenos do tipo banana, partindo de camadas esméticas.

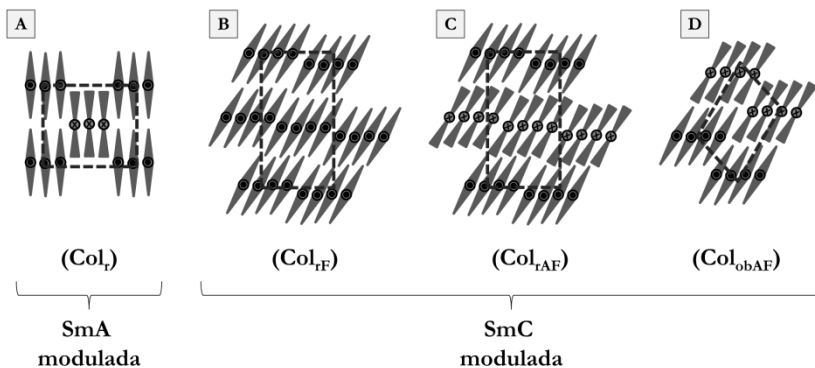


As mesofases mais comumente observadas para mesógenos banana são a B_1 e a B_2 . A mesofase B_1 , relacionada à B_2 , foge de uma ordem polar macroscópica por meio do colapso das camadas esméticas formando fitas moduladas, com rede bidimensional, obtendo um arranjo molecular do tipo colunar (Figura 2, D e E). Enquanto que para a mesofase B_2 , as camadas não se fragmentam facilmente, formando fases esméticas polares (SmCP) com estrutura de monocamada (Figura 2A).^{12,13}

Os possíveis arranjos moleculares encontrados para mesofase B_1 são apresentados na Figura 3. Como pode ser visto, na Figura 3A, é

representado a formação de camada SmA modulada, as quais se arranjam na forma retangular. Para as demais representações (Figura 3, B, C e D), na forma retangular e oblíqua, as moléculas apresentam-se inclinadas com relação ao plano da camada, obtendo uma organização SmC modulada.^{11,12}

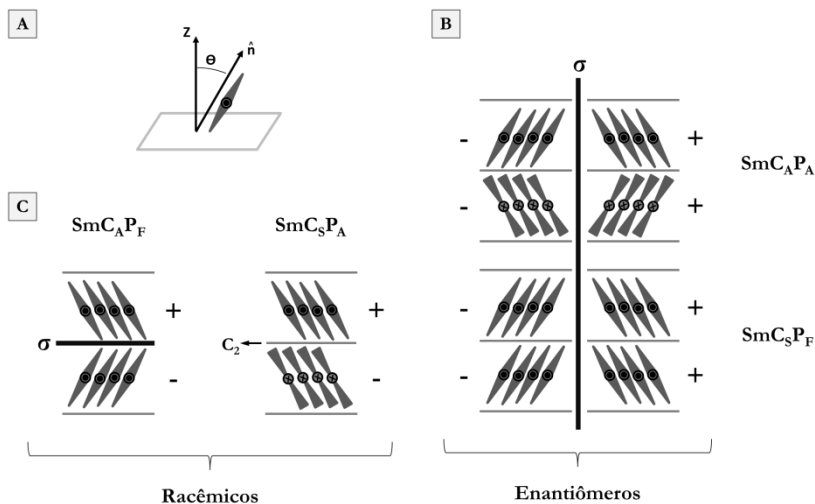
Figura 3 - Possíveis arranjos moleculares para mesofase B₁. (Col_r = colunar retangular; Col_{rF} = colunar retangular ferroelétrico; Col_{rAF} = colunar retangular antiferroelétrico; Col_{obAF} = colunar oblíquo antiferroelétrico).



A fase lamelar B₂ apresenta características antiferroelétricas comutáveis, os fatores de inclinação e ordem polar levam à quiralidade das camadas esméticas, a partir de moléculas aquirais. Essa comutação pode ser acompanhada na Figura 4.^{10,14}

As esméticas polares podem ser definidas em ferroelétrica (P_F) ou antiferroelétrica (P_A) e, dependendo da inclinação em relação ao plano das camadas (Figura 4A), podem ser classificadas como sinclínica (s) e anticlínica (a). O processo de comutação entre os estados antiferroelétrico e ferroelétrico destas fases inclinadas, geralmente ocorre por uma rápida rotação coletiva das moléculas em torno de um cone de inclinação. Este processo de comutação, inverte a direção polar da camada, bem como, a direção da inclinação dos mesógenos, resultando em uma mudança de um estado fundamental, geralmente antiferroelétrico, para um estado mais energético ferroelétrico, representado pelas comutações SmC_aP_A para SmC_sP_F (Figura 4B) ou de SmC_sP_A para SmC_aP_F (Figura 4C).¹⁵

Figura 4 - Representação esquemática da mesofase B_2 (SmCP). (A) representação da inclinação molecular dos mesógenos na camada SmC, onde n representa a direção molecular, z o eixo perpendicular ao plano da camada e θ o ângulo de inclinação da molécula. (B) formas comutáveis enantiotrópicas com quiralidade macroscópica, apresentando operação de espelhamento, σ . (C) formas comutáveis racêmicas não quirais, apresentando plano (σ) e eixo de simetria (C_2).



Para a obtenção das mesofases, acima mencionadas, é necessário levar em consideração alguns fatores estruturais básicos, como, curvatura e angulação do núcleo mesogênico, número de anéis aromáticos presentes, natureza do conector, comprimento das cadeias terminais, entre outros.^{9,11}

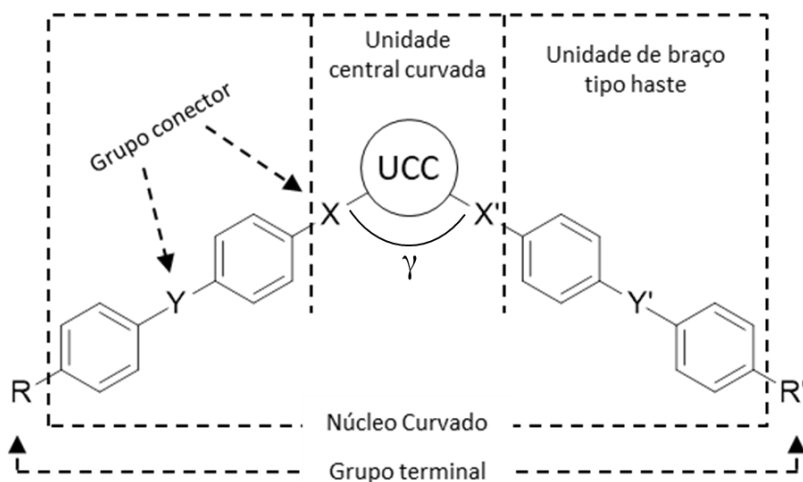
1.3. ESTRUTURA MOLECULAR

Para obter propriedades características de mesógenos curvados do tipo banana, como polaridade e quiralidade macroscópica, é preciso levar em conta a forte dependência das propriedades requeridas com a estrutura molecular do mesógeno e suas interações intermoleculares. No caso, a estrutura molecular necessária é composta por três unidades, sendo elas: um centro curvado com um ângulo de curvatura γ (γ), dois braços rígidos lineares do tipo haste (tipo calamítico) e cadeias flexíveis terminais.^{11,16}

Na Figura 5, é representada a estrutura básica ideal para o planejamento dos mesógenos do tipo banana. A unidade central curvada (UCC) em conjunto com as unidades de braço e os grupos conectores (X , X' , Y , Y') formam o núcleo curvado do mesógeno. Este, por sua vez, apresenta um ângulo γ que pode variar entre 105° a 140° . O qual, é diretamente dependente da UCC inserida na molécula.¹⁶

Em geral são utilizadas como UCCs, unidades centrais bastante rígidas como anel benzênico 1,3-dissubstituído, anéis piridínicos 2,6 e 4,6-dissubstituídos, unidades de naftaleno 2,7-dissubstituído, unidade de bifenilo 1,3-dissubstituído, etc. Também podem ser encontrados na literatura trabalhos desenvolvidos com unidades espaçadoras não cíclicas, mais flexíveis e muito menores como grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), carbonílicos ($-\text{CO}-$), sulfurados ($-\text{S}-$; $-\text{SO}-$; $-\text{SO}_2-$), alquilênicos com número ímpar de carbono ($-(\text{CH}_2)_n-$), entre outros.¹⁷ O comprimento do núcleo curvado e o ângulo de curvatura da unidade central, afetam diretamente a formação de mesofases de ordem polar, onde dependendo da UCC utilizada pode favorecer a estabilização da mesofase polar, ou suprimi-la de modo a favorecer mesofases não polares.^{9,12}

Figura 5 - Representação esquemática da estrutura básica de compostos curvados do tipo banana. (UCC) unidade aromática ou grupo gerador de curvatura; (γ) ângulo de curvatura; (X , X' , Y , Y') grupos conectores; (R) cadeias alcóxi ou alquílicas.



Ao ocorrer à supressão de mesofases de ordem polar, pode ser pensado em alternativas de modificação estrutural visando auxiliar na organização da mesofase pretendida. Um exemplo, neste caso, seria a alteração do tamanho da cadeia alquílica dos grupos terminais (R) (Figura 5), onde a influência do tamanho da cadeia alquílica, muitas vezes, define o tipo de mesofase banana formada. No entanto, os grupos encontrados para R e R' podem variar de cadeias alifáticas lineares (n-alcoxi, n-aquil, n-tioalquil), ramificadas (-CH₃), contendo grupos microsegregantes (siloxanos, carbosilanos, cadeias perfluoradas) ou até com a adição de grupos polares (-CN, -NO₂).⁹ Estudos realizados a partir de grupos n-alcoxi, como grupos terminais, demonstram que a utilização de cadeias alquílicas curtas, com $n \leq 10$ carbonos, tem tendência a formar mesofases do tipo B₁ (Col), já cadeias alongadas, com $n \geq 10$ carbonos, favorecem a formação de mesofases do tipo B₂ (SmCP).^{18,19} Na maioria dos casos é utilizado o grupo éter nas ligações entre o grupo terminal e o núcleo central, devido a simplicidade nos procedimentos sintéticos de obtenção do material, bem como, a importância do átomo de oxigênio como dipolo externo na formação dessas superestruturas.^{9,12}

A alteração na flexibilidade do núcleo curvado é um ponto a se pensar, caso não ocorra à estabilização das mesofases banana desejadas. Os grupos conectores são os responsáveis pela introdução de flexibilidade na estrutura rígida do núcleo curvado, ligando-se nas posições X,X' e Y,Y' entre os anéis aromáticos (Figura 5). Geralmente essas unidades ligantes podem ser constituídas por grupos imina (-N=C-), etileno (-C≡C-), carboxílicos (-COO-), tiocarboxílicos (-COS-), azo (-N=N-), entre outros. A mudança desses grupos afeta diretamente a polaridade, linearidade e flexibilidade dos mesógenos, causando um efeito dramático no mesomorfismo.^{8,11,19}

O grupo éster (-COO-) é um dos grupos conectores mais utilizados na síntese de mesógenos do tipo banana, pois na maioria das vezes, apresenta boa estabilidade tanto térmica, quanto química. Sua preparação é relativamente simples, comparado com outros tipos de conectores, e tem tendência em baixar as temperaturas de transição dos mesógenos, mantendo como resultado excelentes propriedades mesomórficas. Em contrapartida, a utilização de grupos azo (-N=N-) geralmente desestabiliza o mesomorfismo, dando origem a materiais não mesomórficos ou com faixas curtas de mesofase. Porém apresentam propriedades bastante interessantes de fotoisomerização (ligação -N=N- sofre isomerização *trans-cis* na presença de luz ultravioleta (UV)),

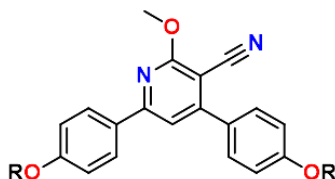
podendo promover um estudo direcionado nos efeitos causados pela indução da isomerização nas propriedades mesomórficas.^{20,21}

1.4. NÚCLEO MESOGÊNICO 2-METOXI-3-CIANOPIRIDINA

Cristais líquidos derivados da 2-metoxi-3-cianopiridina são almeçados por apresentarem, além da elevada estabilidade química e térmica, boa mobilidade de carga e luminescência.^{22,23}

A piridina é considerada um excelente heterociclo para a funcionalização de novos materiais, pois, possui estrutura rígida, é deficiente em elétrons e apresenta habilidade de formar mesofases complexas.²⁴ O par de elétrons isolado, do nitrogênio do heterociclo, participa significativamente das forças atrativas intermoleculares, tanto na indução como na estabilização de diferentes mesofases.²³ Além das propriedades intrínsecas da piridina, a presença de um grupo polar lateral, como o ciano (-CN), acentua o momento dipolar do heterociclo, contribuindo no empacotamento mesomórfico.²⁵ Na Figura 6 é apresentado o centro curvado derivado da 2-metoxi-3-cianopiridina.

Figura 6 - Estrutura química para o centro mesogênico 2-metoxi-3-cianopiridina.

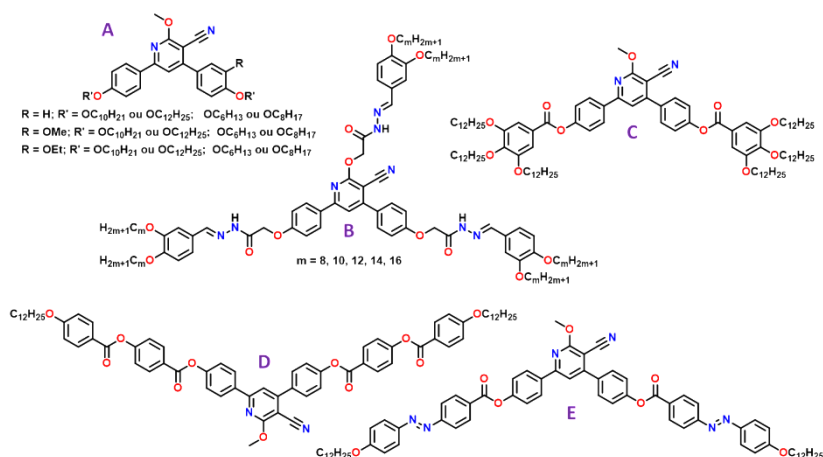


Por meio de uma busca na literatura, referente a cristais-líquidos contendo a 2-metoxi-3-cianopiridina como núcleo mesogênico, foi possível encontrar uma variedade de estruturas químicas com diferentes propriedades mesomórficas.

O composto curvado **A**, apresentado na Figura 7, é um bom exemplo de como as pequenas variações estruturais afetam significativamente as propriedades líquido-cristalinas. Cadeias alcóxi de 10 ou 12 carbonos induzem uma mesofase SmC^{26} e por outro lado, cadeias carbônicas mais curtas como 6 ou 8 carbonos, resultam em um cristal líquido colunar retangular²⁷. Por fim, se a cadeia alcóxi for reduzida para 4 carbonos ($R = H$), surge a mesofase nemática.²³ Os materiais **B**²² e **C**²⁸ apresentam mesofase colunar hexagonal. É

interessante destacar que, para o composto **C**, a redução do número das cadeias alcóxi de 6 para 4 ou 2, resulta na extinção das propriedades mesomórficas.²⁸ Contudo, o aumento no comprimento do núcleo curvado, mantendo 2 cadeias alcóxi (composto **D**), resulta em uma mesofase do tipo banana.²⁹ O mesmo comportamento foi observado para o composto **E**, com o grupo conector azo presente. Todavia, os autores não fizeram qualquer tipo de atribuição para os possíveis arranjos moleculares na mesofase banana.²⁹

Figura 7 - Exemplos de cristais líquidos tendo como núcleo mesogênico a cianopiridina.



A partir dos exemplos de cristais líquidos, acima citados, é possível afirmar que a 2-metoxi-3-cianopiridina se apresenta como um núcleo mesogênico promissor para a obtenção de diferentes tipos de mesofase. Podendo estas serem típicas de materiais calamíticos e/ou discóticos como também as tão almeçadas mesofases banana.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar quatro compostos inéditos com a unidade central curvada derivada da 3-cianopiridina tri-substituída, bem como investigar a influência de mudanças estruturais, na parte rígida e flexível do mesógeno, nas propriedades líquido-cristalinas, buscando mesofase do tipo banana.

2.1.1. Objetivos específicos

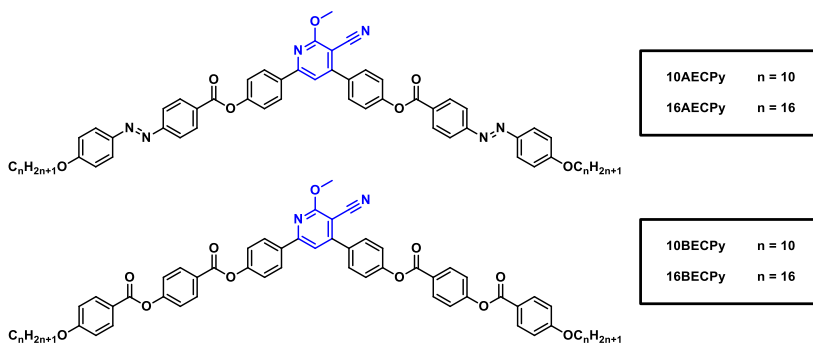
- ❖ Sintetizar o intermediário, para a formação da unidade central curvada, *trans*-4,4'-dihidroxichalcona através da reação de condensação aldólica entre os reagentes 4-hidroxibenzaldeído e 4-hidroxiacetofenona;
- ❖ Sintetizar a unidade central curvada 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila por meio de uma reação de ciclização entre os reagentes *trans*-4,4'-dihidroxichalcona e malononitrila;
- ❖ Sintetizar quatro unidades de braço derivados de ácidos carboxílicos com grupos conectores azo e éster variando o grupo terminal das moléculas, com 10 e 16 carbonos na cadeia alquílica;
- ❖ Sintetizar quatro compostos finais através de reações de esterificação *via* cloreto de ácido entre as unidades de braço e a unidade central derivada da 2-metoxi-3-cianopiridina, sintetizados previamente;
- ❖ Caracterizar os compostos sintetizados, intermediários e finais, por meio das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e Espectrometria de Massas de Alta Resolução;
- ❖ Determinar a estabilidade térmica das moléculas finais por meio da técnica de Análise Termogravimétrica;
- ❖ Caracterizar e estudar as propriedades mesomórficas dos compostos finais por meio das técnicas de Microscopia Óptica de Luz Polarizada, Calorimetria Diferencial de Varredura e Difração de Raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Existem diferentes fatores que podem influenciar nas propriedades líquido-cristalinas. Dos quais, a variação do tamanho da cadeia alquílica se mostra bastante relevante, já que pequenas alterações podem levar à indução ou estabilização de uma dada mesofase. Além disso, para cristais líquidos do tipo banana, a variação no tamanho da parte rígida e/ou conectores apresenta-se como um fator chave para o entendimento das propriedades mesomórficas.^{11,12}

Levando em consideração estes fatores, e também estudos realizados previamente pelo grupo de pesquisa, do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos - UFSC, relacionados a moléculas derivadas da 2-metoxi-3-cianopiridina, contendo cadeias alcóxi de doze carbonos²⁹, projetaram-se, para este trabalho de dissertação, o estudo de duas séries de compostos (Figura 8), análogos aos já reportados, as quais apresentam os requisitos necessários para a obtenção de uma mesofase polar estável.

Figura 8 - Representação estrutural das Moléculas-alvo derivadas do núcleo 2-metoxi-3-cianopiridina destacado em azul.



Na Figura 8 é apresentada a estrutura das moléculas-alvo, na qual, as duas séries exibem um centro rígido curvado, sendo planejada a utilização de dois grupos conectores diferentes. Na série **AECy** optou-se por utilizar os grupos azo e éster, enquanto que na série **BECy** optou-se pelo grupo éster nas duas posições conectoras. As unidades terminais alcóxi apresentam-se em dois tamanhos, com dez e dezesseis carbonos, obtendo assim duas moléculas diferentes para cada série, num total de quatro moléculas finais.

Para facilitar a discussão, foi escolhida uma nomenclatura para os compostos-alvo: **n-AECPy** e **n-BECPy**. Iniciando pelo comprimento da cadeia alcóxi, onde **n** = 10 ou 16 para *n*-deciloxi ou *n*-hexadeciloxi, respectivamente, seguido pelas iniciais do grupo conector presente: **AE** = azo e éster; **BE** = Biéster. Por fim, **CPy** = cianopiridina.

A partir da síntese das moléculas propostas no presente trabalho, será possível avaliar a influência de grupos conectores e do alongamento da porção rígida e/ou alcóxi nas propriedades mesomórficas. A síntese e caracterização dos compostos-alvo assim como dos intermediários é descrita a seguir.

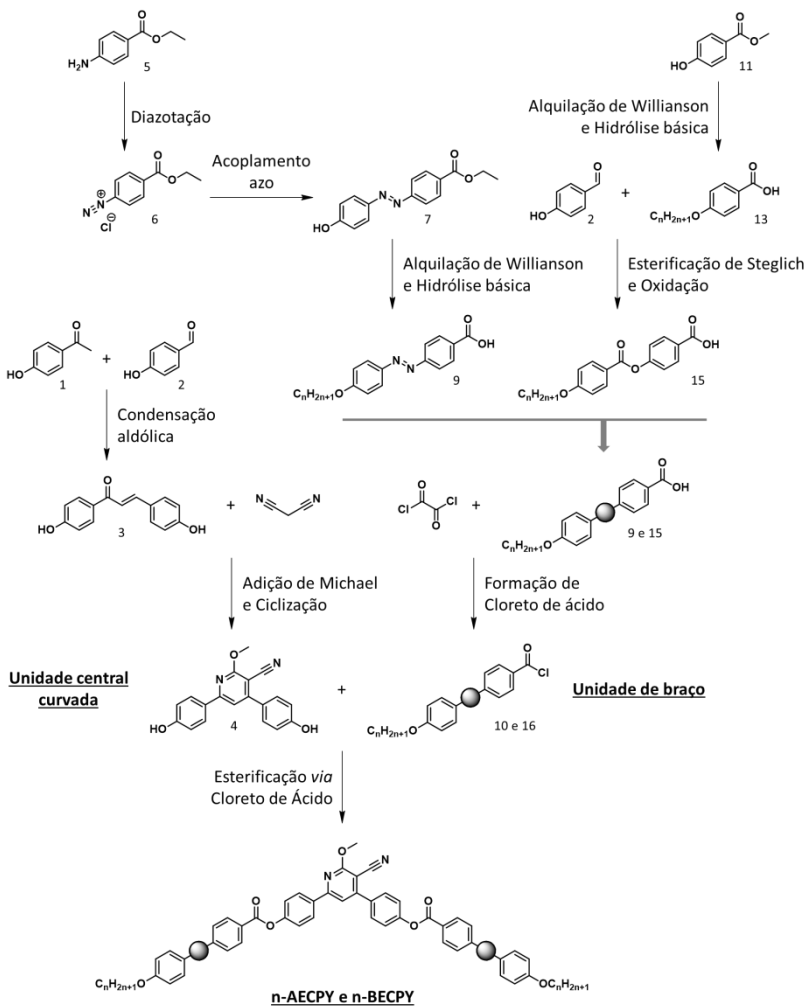
3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

A síntese dos compostos intermediários e finais foi dividida em três subtópicos, sendo eles chamados de síntese da unidade central curvada, síntese dos compostos da série **AECPy** e síntese dos compostos da série **BECPy**. No Esquema 1 é representado a rota sintética geral dos compostos, exibindo as principais reações envolvidas no processo de formação destes materiais.

Para a preparação dos compostos finais, foi realizada uma reação de esterificação *via* cloreto de ácido entre a unidade central e de braço. Cada unidade de braço reage com o centro curvado em uma proporção de 2:1, resultando em moléculas com anisometria do tipo banana.

Neste trabalho foram usadas técnicas de purificação essenciais para obtenção dos compostos, sendo elas: extração sólido/líquido em solvente quente, precipitação forçada, recristalização e cromatografia em coluna, mantendo um acompanhamento das reações por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Com a utilização dos solventes apropriados para cada método, os rendimentos apresentaram-se de razoáveis a bons. Por fim, foram realizadas caracterizações estruturais das moléculas pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H) e Espectroscopia de Massas de Alta Resolução (HRMS - *High Resolution Mass Spectra*), confirmando as estruturas dos compostos obtidos.

Esquema 1 - Rota sintética geral para a formação dos compostos finais.

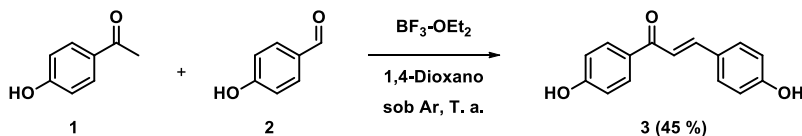


3.1.1. Síntese da Unidade Central Curvada

Para a síntese da unidade central curvada foi realizada, previamente, a síntese do intermediário *trans*-4,4'-dihidroxicalcona (**3**), sendo um reagente primordial para a preparação do derivado 2-metoxi-3-cianopiridina (**4**). Os outros reagentes em questão foram adquiridos comercialmente, sem prévia purificação.

As chalconas são compostos muito bem estudados no meio acadêmico, tanto por suas propriedades biológicas quanto por sua aplicação em áreas tecnológicas.^{28,30} Uma das reações mais conhecidas para a preparação de chalconas é a condensação de Claisen-Shimidt, também chamada de condensação aldólica mista, onde ocorre a formação de uma nova ligação C-C entre um aldeído aromático e uma alquil cetona (ou aldeído) catalisada por base, no caso NaOH.³¹ No entanto, para algumas chalconas partidas do reagente 4-hidroxibenzaldeído, essa metodologia se torna um tanto desfavorecida, pois a presença de base forte, no meio reacional, promove uma diminuição na eletrofilicidade do grupo carbonila, tornando o benzaldeído um eletrófilo desativado para um ataque nucleofílico de cetona ou aldeído na sua forma aldol. Com isso, afetando diretamente o rendimento da reação. Portanto, para a preparação da *trans*-4,4'-dihidroxicalcona optou-se pela utilização de uma metodologia alternativa (Esquema 2), onde se faz uso de BF₃, um ácido de Lewis, como catalisador.³²

Esquema 2 - Rota sintética para a formação do intermediário *trans*-4,4'-dihidroxicalcona (**3**) a partir dos reagentes 4-hidroxiacetofenona (**1**) e 4-hidroxibenzaldeído (**2**) catalisada por BF₃-OEt₂.

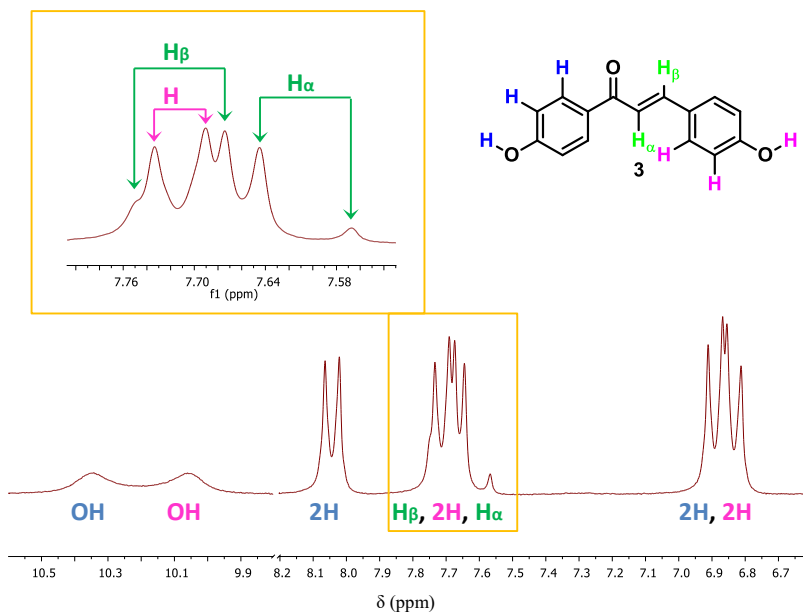


A síntese da chalcona (**3**) inicia-se com a adição lenta dos reagentes 4-hidroxiacetofenona (**1**) e BF₃-OEt₂, como catalisador ativador de carbonila, em uma solução de 4-hidroxibenzaldeído (**2**) em 1,4-dioxano seco. Após duas horas de reação à temperatura ambiente o produto esperado é formado com 45 % de rendimento.

Narender e Reddy³² descrevem que essa reação é obtida com rendimentos altos e não há formação de subprodutos, porém ao tentar otimizar a reação, descobriu-se que com o aumento da temperatura, mesmo que mínimo, ocorre a formação de um subproduto de coloração vinho. Este produto de reação lateral, ou de degradação, acaba afetando, consideravelmente, o rendimento da obtenção da chalcona **3**, a qual é um sólido amarelo-claro. Para separar as impurezas, foi feito recristalização em mistura de etanol/água e purificação por cromatografia em coluna, resultando no produto puro, com rendimento satisfatório.

O espectro de RMN de ^1H mostrado abaixo, apresenta um perfil característico para o composto α,β -insaturado (**3**). A formação do isômero *trans* é comprovada por meio da observação de dois dupletos deslocados em campo baixo, com constante de acoplamento (J) de 15 Hz. Os dois sinais foram atribuídos na região aromática, onde ocorreu uma sobreposição de sinais com os hidrogênios aromáticos *orto* ao sistema α,β -insaturado (Figura 9).

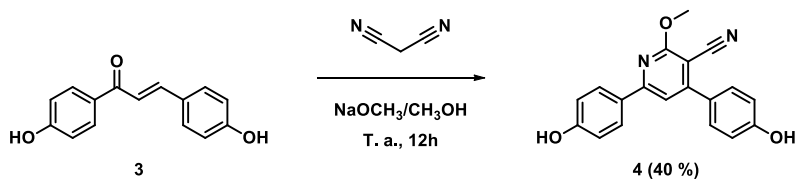
Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H da chalcona **3** em DMSO- d_6 , 200 MHz.



Para a atribuição dos demais sinais, no espectro da chalcona **3**, foi levado em consideração a assimetria da molécula, que proporciona um ambiente químico diferente para cada sistema. Com base na literatura³³, sabe-se que a carbonila, desblinda mais os hidrogênios que o sistema α,β -insaturado, sendo as posições *orto* e *para* as mais afetadas. Com isso foram atribuídos os hidrogênios aromáticos, para o anel diretamente conectado à carbonila, como um duplete centrado em 8,04 ppm, referente ao hidrogênio na posição *orto* à carbonila, e um duplete em 6,89 ppm, com constante de acoplamento de $J = 8,7$ Hz. Para o anel mais blindado, surge um duplete centrado em 7,71 ppm, atribuído ao hidrogênio *orto* ao sistema α,β -insaturado e outro em 6,83 ppm com $J = 8,6$ Hz. Os hidrogênios dos fenóis aparecem como dois sinais largos em 10,34 e 10,06 ppm.

A partir da confirmação do produto puro foi possível dar continuidade ao preparo do centro curvado de interesse, 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**4**). A metodologia utilizada é mostrada no Esquema 3.

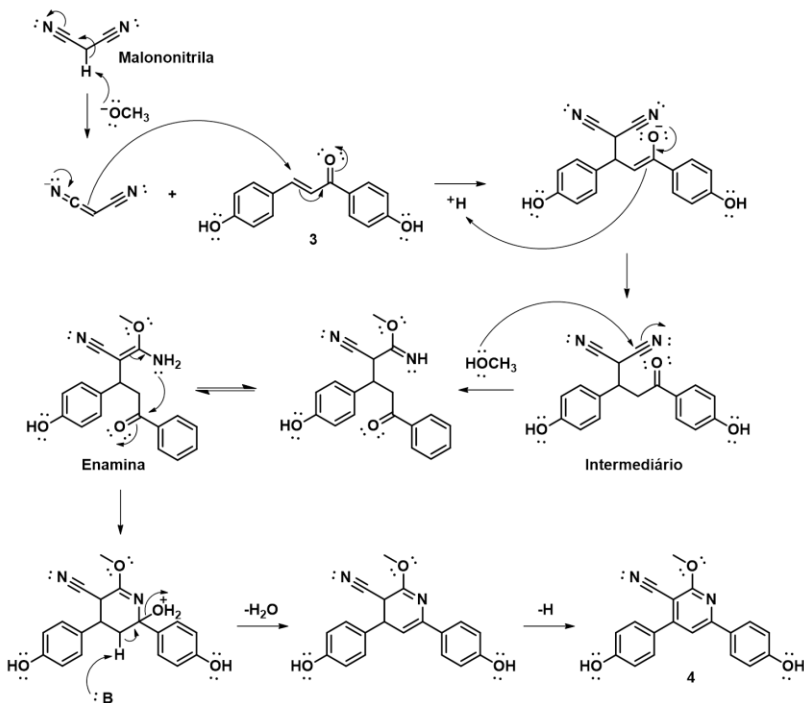
Esquema 3 - Rota sintética para a formação do centro curvado 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**4**) a partir dos reagentes *trans*-4,4'-dihidroxicalcona (**3**) e malononitrila.



A síntese da cianopiridina (**4**) iniciou-se com a adição lenta dos reagentes *trans*-4,4'-dihidroxicalcona (**3**) e malononitrila, em uma mistura de metóxido de sódio e metanol. Em solução, a reação ocorre com a formação inicial do doador de Michael (espécie nucleofílica ativada da malononitrila após a retirada do hidrogênio ácido pela base metóxido de sódio), seguida do ataque nucleofílico ao receptor de Michael α,β -insaturado (**3**). Após a formação da ligação C-C, acontece uma aproximação do nucleófilo metanol ao grupo ciano, adicionando-se no intermediário recém-formado 2-(1,3-bis(4-hidroxifenil)-3-oxopropil) malononitrila, com a formação de uma enamina. Em seguida, ocorre a ciclização entre a enamina e a carbonila (ligação N-C), seguida de desidratação e transferência inter-molecular de prótons para a formação do anel piridínico tetrassubstituído (**4**). Após doze horas de reação, sob

agitação à temperatura ambiente, o produto (**4**) é formado com 40 % de rendimento. O mecanismo da reação pode ser acompanhado na Figura 10, abaixo.

Figura 10 - Mecanismo proposto para a síntese da 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**4**).

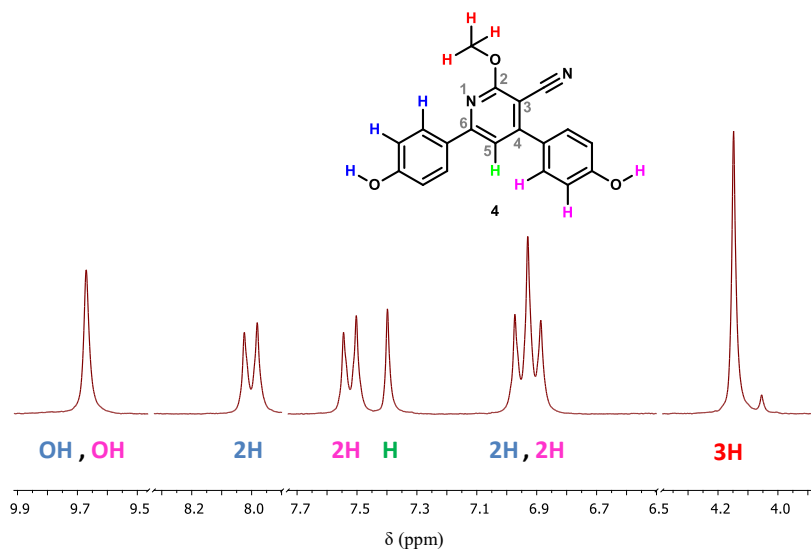


Nas análises de CCD, realizadas durante a reação, foi observado a formação de um subproduto entre o reagente de partida **3** e o produto **4**. Após doze horas de reação não foi observado o consumo total do reagente de partida (**3**), nem um aumento considerável do produto desejado (**4**). O subproduto formado apresentou características físicas diferentes dos compostos **3** e **4**, onde ambos (reagente e produto) são luminescentes, com intensidades diferentes, e o subproduto, de cor amarelo-intenso, não apresenta luminescência. Com relação à polaridade dos materiais é observado por CCD que a chalcona **3**, de luminescência verde, interage melhor com a fase estacionária, sendo esta mais polar. Por outro lado, a cianopiridina **4**, de luminescência violeta, é a menos polar dos três materiais observados, sendo facilmente eluída. Porém, o

subproduto apresenta polaridade intermediária, tornando árdua a separação dos materiais por recristalização e/ou cromatografia.

Foram realizados diferentes ensaios para encontrar o solvente ideal para a separação dos Rfs (fator de retenção). No entanto, a separação vista na CCD não se aplicou à coluna. Na tentativa de separar a mistura dos três compostos acima mencionados, foi feita uma recristalização em uma mistura de isopropanol/água, seguido de purificação por cromatografia em coluna, com sílica gel e uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$ (100:5:1), o que resultou na separação do composto **4**, porém ainda com presença de impureza. Após varias tentativas frustradas para a obtenção do composto puro, optou-se por dar continuidade à síntese. A estrutura da cianopiridina **4**, foi confirmada por RMN de ^1H , conforme pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Espectro de RMN de ^1H da cianopiridina **4** em $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$, 200 MHz.



A obtenção do centro 2-metoxi-3-cianopiridina é comprovado pelo desaparecimento dos dupletos referentes aos hidrogênios *alfa* e *beta* da chalcona **3** e o aparecimento de dois simpletos, um em 7,40 ppm, integrado para um hidrogênio, referente ao hidrogênio na posição cinco do anel piridínico formado, e o outro em 4,15 ppm, integrado para três hidrogênios, referente aos hidrogênios do grupo metóxi. Os dois hidrogênios ácidos, do grupo $-\text{OH}$, aparecem como um simpleto,

centrado em 9,67 ppm. O anel aromático ligado a posição 6 do anel central apresenta um duplete centrado em 8,00 ppm e outro em 6,95 ppm com $J = 8,6$ Hz. Enquanto o anel aromático ligado a posição 4 do anel central, apresenta seus hidrogênios levemente mais blindados, exibindo um duplete centrado em 7,52 ppm e outro em 6,91 ppm com $J = 8,5$ Hz.

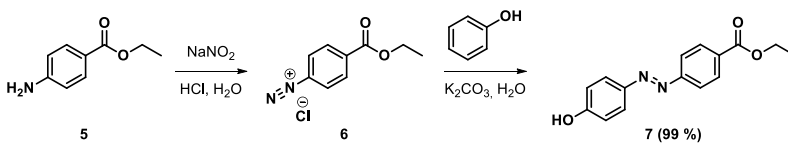
No presente trabalho, não foi realizada a caracterização da impureza que persiste junto com a cianopiridina **4**. No entanto, foi efetuada uma busca na literatura visando encontrar possíveis estruturas para o subproduto formado. Al-Arab³⁴ em 1989 propôs a formação de um subproduto cíclico derivado da piridina, porém este não foi isolado. Por outro lado, Feng e colaboradores,³⁵ em 2012, isolam como produto lateral o 1,3-difenilpropan-1-ona, gerado a partir da redução da chalcona.

Com a obtenção da unidade central curvada devidamente caracterizada foi dado início à preparação dos compostos intermediários e finais contendo os grupos conectores azo e éster em sua estrutura.

3.1.2. Síntese dos Compostos da Série AECPy

Para a síntese dos ácidos carboxílicos contendo o grupo conector azo na porção rígida, e cadeias alcóxi de 10 e 16 carbonos na porção flexível, primeiramente, foi realizada a síntese do azo intermediário **7**, conforme apresentado na rota sintética do Esquema 4.

Esquema 4 - Rota sintética para a formação do intermediário (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (**7**).



A síntese do azo intermediário **7** é iniciada com a preparação do sal de diazônio **6** a partir da reação de diazotação entre o *p*-aminobenzoato de etila (**5**) e ácido nitroso, formado *in situ* a partir do nitrito de sódio em meio ácido. O íon diazônio **6** é um composto muito reativo, devido a isso, a reação precisa ser mantida em banho de gelo até o final do processo. A sua deficiência em elétrons o torna um alvo propício a sofrer ataques nucleofílicos. Por outro lado, o fenol, em meio básico, apresenta-se como um nucleófilo ativado. A reação de substituição eletrofílica aromática entre o sal de diazônio **6** e o fenolato

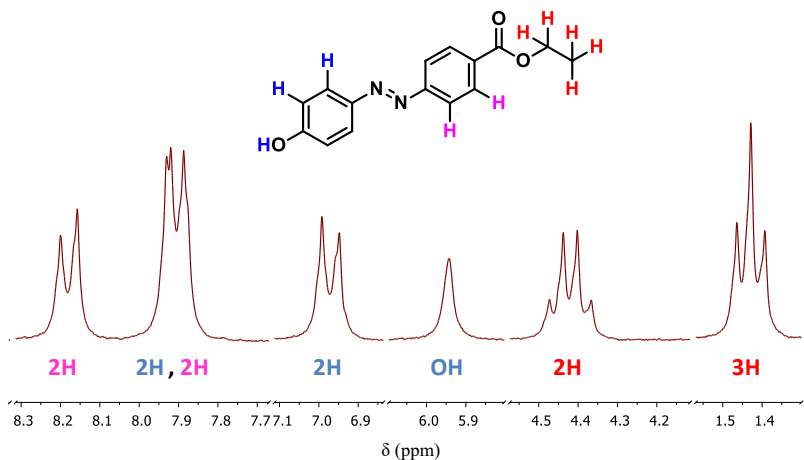
resulta no intermediário **7** com excelente rendimento (99 %), após 4 h de reação.

Para as reações envolvendo formação de grupos azo, por meio de diazotação e acoplamento azo, é importante ter bastante atenção e cuidado no seguimento de cada etapa, principalmente com o monitoramento da temperatura, evitando, assim, a formação de subprodutos devido à alta reatividade do sal de diazônio e automaticamente garantindo rendimentos altos para o produto desejado.

Os azobenzenos, em geral, são substâncias coloridas que absorvem na região do visível (400-700 nm). Devido a isso, com a formação de soluções e/ou misturas coloridas, é possível ter um indicativo que o produto de cada etapa reacional está sendo formado, facilitando o acompanhamento da reação.

Com a obtenção do produto bruto (**7**), foi observada a formação de um sólido laranja-claro opaco, este foi purificado por meio de recristalização em uma mistura de etanol/água, resultando em cristais em forma de agulhas na cor laranja-escuro. De posse do composto puro, foi feita a caracterização pela técnica de RMN de ^1H , conforme está apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H do azo intermediário **7** em CDCl_3 , 200 MHz.

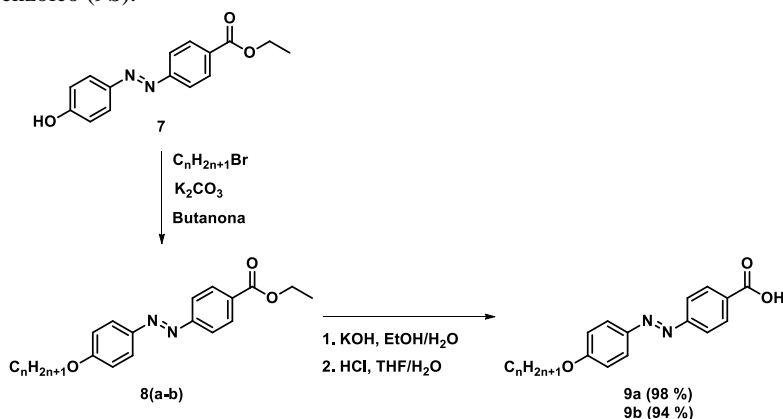


O acoplamento azo é confirmado facilmente pelo surgimento de dois dupletos, em torno de 7,80 a 8,00 ppm, referentes aos hidrogênios próximos ao grupo azo. Os quais se encontram praticamente sobrepostos, devido ao ambiente químico ser muito parecido. O anel

aromático com o grupo éster apresenta seus hidrogênios mais desblindados, resultando em dois dupletos, um em 8,18 ppm e o outro em 7,91 ppm ($J = 8,5$ Hz). O segundo anel, derivado do fenol, apresenta um duplete em 7,90 ppm e o outro em 6,97 ppm ($J = 8,8$ Hz). Além disso, observa-se o simpleto em 5,94 ppm, referente ao próton ácido do grupo $-OH$. Os sinais da cadeia alcóxi são observados em 4,42 ppm, como um quarteto referente aos hidrogênios *alfa* ao oxigênio ($-OCH_2-$), e em 1,43 ppm, como um tripleto atribuído aos hidrogênios do grupo $-CH_3$.

A partir da obtenção do intermediário **7**, foi possível dar continuidade na síntese dos ácidos carboxílicos **9**, conforme a rota sintética apresentada no Esquema 5.

Esquema 5 - Rota sintética para a preparação dos ácidos 4-[(E)-(4-deciloxifenil)diazenil]benzoico (**9a**) e 4-[(E)-(4-hexadeciloxifenil)diazenil]benzoico (**9b**).

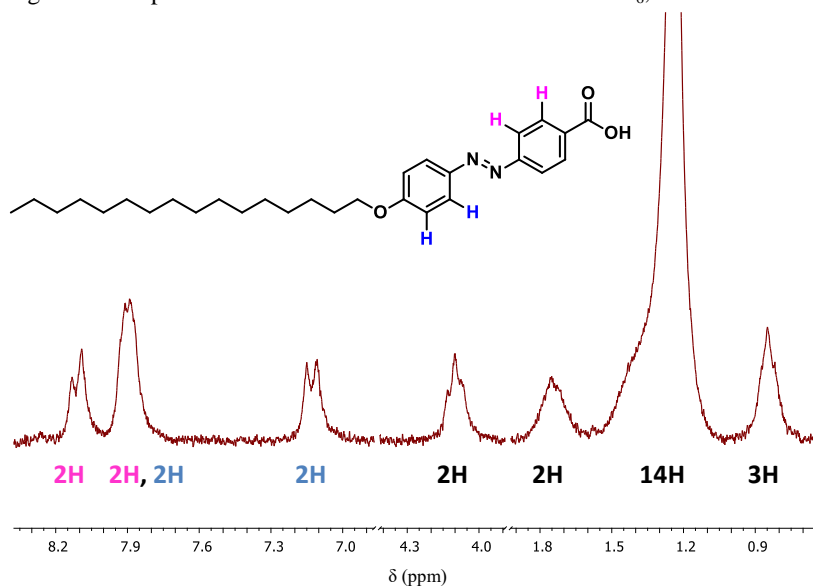


A síntese dos ácidos **9a** e **9b** teve início com a reação de eterificação de Williamson entre o fenol **7** e o brometo de alquila apropriado (1-bromodecano ou 1-bromohexadecano), utilizando carbonato de potássio como base. A reação foi mantida, sob refluxo em butanona, por 24 h, para fornecer os intermediários **8**. Os produtos brutos alquilados, foram, então submetidos à reação de desproteção dos grupos ácidos, por meio de hidrólise básica, utilizando-se KOH em uma mistura de etanol e água, sob refluxo intenso, resultando nos sais respectivos após 24 h de reação. Após este período o meio foi acidificado para a obtenção dos ácidos carboxílicos desejados **9**. O pH

foi controlando, para não baixar de 3, para evitar a protonação dos nitrogênios do grupo azo.

A purificação dos compostos **9** foi realizada por meio da técnica de extração sólido/líquido em solvente quente, onde fez-se uso de metanol para o composto **9a** e etanol para o composto **9b**. Devido à solubilidade do fenol **7** em ambos os solventes utilizados, foi possível obter os ácidos puros. A eficiência da purificação foi confirmada por CCD, a qual apontou para a presença de apenas um composto (com fase móvel em diferentes polaridades). Os ácidos **9** possuem baixa solubilidade, em diferentes solventes testados, ambos os ácidos são solúveis em CHCl_3 e ou DMSO a quente, porém precipitam à temperatura ambiente, dificultando a confirmação da estrutura por análise de RMN. A Figura 13 mostra o espectro de RMN de ^1H para o composto **9b** com os sinais alargados e mal definidos. O mesmo padrão foi observado para o composto **9a**, diferenciando apenas nas integrais referentes aos hidrogênios das cadeias alcóxi.

Figura 13 - Espectro de RMN de ^1H do ácido **9b** em DMSO- d_6 , 200 MHz.

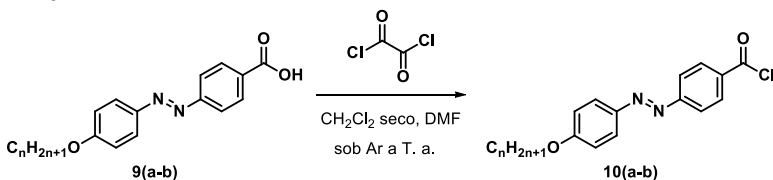


Os sinais em campo baixo mantém o mesmo perfil do reagente de partida **7**, mostrando um duplete mais desblindado em 8,11 ppm com $J = 8,8$ Hz, referente aos hidrogênios *orto* ao grupo carboxílico, um multiplete centralizado em 7,90 ppm atribuído aos hidrogênios *orto* ao

grupo azo e um duplete, mais blindado, em 7,13 ppm com $J = 8,7$ Hz, referente aos hidrogênios *orto* ao grupo alcoxi. A mudança é claramente observada no espectro, entre o reagente de partida **7** e o produto formado **9a**, com o aparecimento de sinais característicos na região dos alifáticos, em campo alto, referente ao grupo alquil adicionado, e o desaparecimento dos sinais do próton ácido do grupo $-OH$ e do quarteto por volta de 4,00 - 4,40 ppm, referente aos hidrogênios, *alfa* ao oxigênio, do éster de partida. Além disso, na região de 4,10 ppm, é possível observar um tripleto ($J = 6,7$ Hz) referente aos hidrogênios *alfa* ao oxigênio ($-OCH_2-$) e em 1,76 ppm surge um multiplete atribuído aos hidrogênios *beta* ao oxigênio ($-OCH_2CH_2-$). Observa-se também um multiplete largo e intenso centrado em 1,24 ppm, referente aos demais hidrogênios da cadeia alcóxi. E um multiplete mais blindado, em 0,85 ppm, associado aos hidrogênios da metila ($-CH_3$).

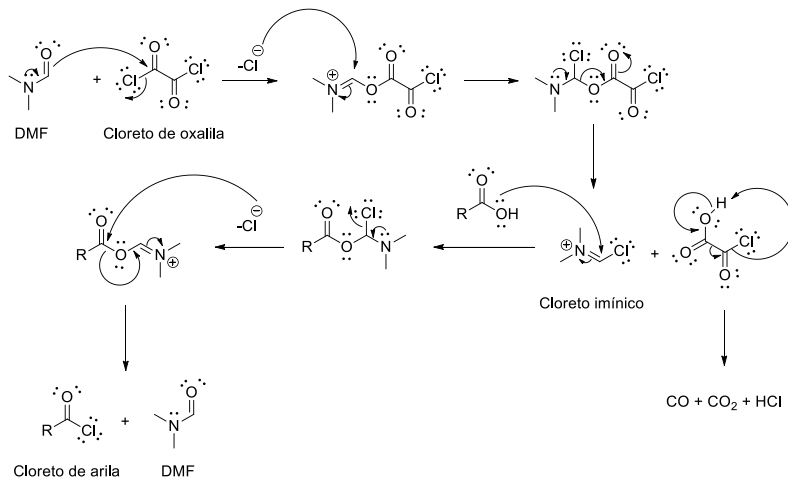
Com a obtenção dos ácidos **9**, livres de impurezas, foi realizada a síntese dos compostos finais **10AECPy** e **16AECPy**, conforme as rotas sintéticas apresentadas nos Esquemas 6 e 7. Os ácidos **9** foram convertidos em seus respectivos cloretos de ácido **10**, através da reação com cloreto de oxalila, em ambiente anidro, catalisado por dimetilformamida (DMF), conforme apresentado no Esquema 6.

Esquema 6 - Rota sintética para a formação dos cloretos de ácido **10**, na presença de cloreto de oxalila e DMF.



A reação ocorre por um ataque nucleofílico do grupo hidróxi (ácido carboxílico) na carbonila do cloreto imínico (intermediário catalítico), com a saída do íon cloreto em solução. Após a formação do grupo eletrofilicamente ativado, o íon cloreto ataca, nucleoficamente, a carbonila do ácido, restaurando o catalisador DMF e formando os produtos **10(a-b)**. O mecanismo para essa reação pode ser acompanhado na Figura 14.

Figura 14 - Mecanismo geral para a formação de cloretos ácidos, por meio de cloreto de oxalila e DMF como catalizador ($R=C_6H_5$).



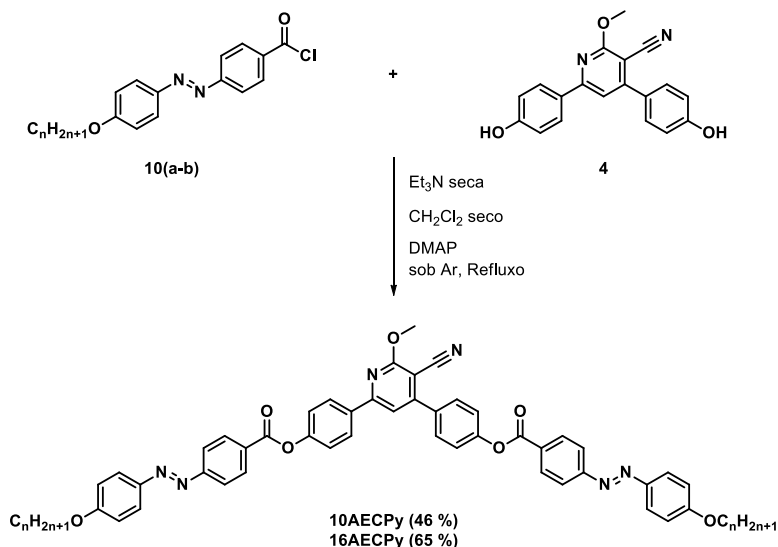
A utilização de apenas uma gota de DMF é suficiente para ocorrer à catálise. Sem a adição do catalisador, a reação ocorre muito lentamente, porém, logo após a adição do DMF é observado a formação de bolhas, geradas pela saída de gases (CO , CO_2 e HCl), indicando a formação de produto. Os ácidos **9a** e **9b** apresentaram baixa solubilidade em diclorometano à temperatura ambiente, no entanto, com a formação dos cloretos de ácidos **10a** e **10b** é possível observar uma mudança na solubilidade dos compostos, passando de uma mistura laranja heterogênea para uma solução vermelha translúcida. Essa mudança é observada após meia hora de reação, porém, a reação é mantida em agitação por no mínimo quatro horas, em ambiente anidro, para garantir o rendimento quantitativo.

A reação de esterificação para formação dos compostos finais **10AECPy** e **16AECPy**, foi realizada a partir de uma substituição nucleofílica entre a cianopiridina **4** e o cloreto de ácido **10** (Esquema 7), onde manteve-se uma relação de 2:1, tendo o composto **4** como agente limitante da reação. Foram utilizados trietilamina, como fonte básica, diclorometano, como solvente, e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), como catalisador, mantendo o ambiente anidro em atmosfera de argônio. Após 24 h de reação à temperatura ambiente, os produtos esperados são formados com 46 % e 65 % de rendimento.

Para a purificação dos compostos finais, contendo o grupo azo, foi realizado extração sólido/líquido a quente nos solventes metanol

(**10AECPy**) e etanol (**16AECPy**). Após a checagem da eficiência da purificação por CCD, retirando a maioria das impurezas presente, purificou-se por cromatografia em coluna com sílica gel em uma mistura de diclorometano/*n*-hexano (**10AECPy**) e clorofórmio/*n*-hexano (**16AECPy**). Em seguida, foi feito a recristalização dos materiais em tolueno para a obtenção dos produtos.

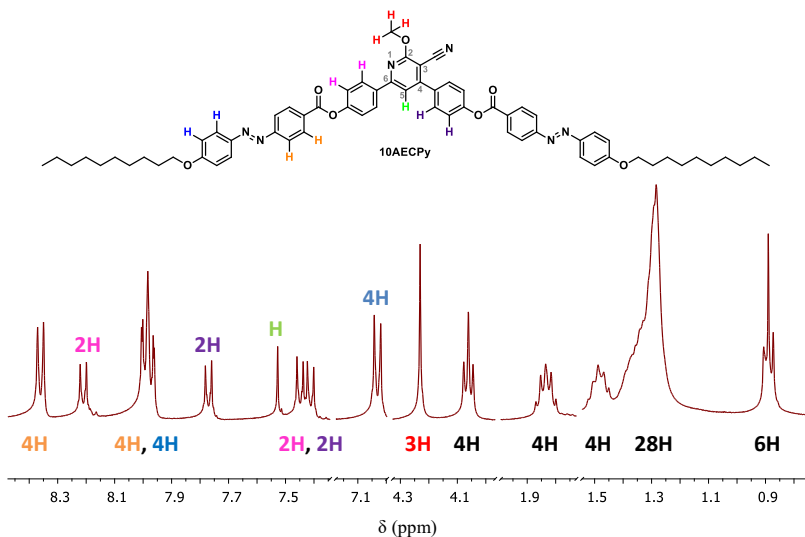
Esquema 7 - Rota sintética para a formação dos produtos **10AECPy** e **16AECPy**, a partir da reação de esterificação entre as unidades de braço **10** e a unidade central **4**.



A estrutura química das moléculas-alvo foi confirmada por RMN de ¹H e também por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS).

Na Figura 15 é apresentada a ampliação do espectro de RMN de ¹H para o composto **10AECPy**. É importante ressaltar que, os compostos finais **10AECPy** e **16AECPy** apresentam uma boa solubilidade em diferentes solventes testados, à temperatura ambiente, diferentemente da cianopiridina **4** e dos ácidos **9**, os quais apresentaram baixa solubilidade.

Figura 15 - Espectro de RMN de ^1H do composto final **10AECyP** em CDCl_3 , 400 MHz.



Os sinais observados no espectro de RMN de ^1H , do composto **10AECyP**, são condizentes aos padrões já observados para o ácido **10a** e o centro cianopiridina **4**. No caso da cianopiridina, a grande diferença está no desaparecimento do simpleto alargado na região de campo baixo referente aos hidrogênios ácidos do grupo $-\text{OH}$. No espectro, aparecem na região aromática, nove sinais referentes a nove hidrogênios diferentes na estrutura rígida aromática. Com isso, segue as atribuições feitas para essa área: em 8,36 ppm, é observado um duplete bem desblindado, estando *orto* a carbonila, o qual acopla com o hidrogênio *orto* ao grupo azo, surgindo como um duplete em 7,99 ppm ($J = 8,6$ Hz). O conjunto de sinais do anel conectado na posição 6 do anel piridínico aparece como um duplete em 8,21 ppm o qual acopla com o hidrogênio *orto* ao grupo éster, sendo observado como um duplete em 7,41 ppm ($J = 8,7$ Hz). Em 7,97 ppm, é notado um duplete referente aos hidrogênios *orto* ao grupo azo, pertencentes ao anel contendo a cadeia alcoxi. Este por sua vez, acopla com os hidrogênios *orto* ao substituinte alcoxi, resultando em um duplete centrado em 7,03 ppm ($J = 9,0$ Hz). Os hidrogênios do anel conectado na posição 4 do anel piridínico, aparecem como dois dupletos, um centrado em 7,77 ppm e o outro em 7,45 ppm, que acoplam entre si com $J = 8,6$ Hz. Em 7,53 ppm temos um simpleto correspondente ao hidrogênio do anel piridínico. Por se tratar de uma

análise realizada em um espectrômetro de 400 MHz (comparando com as já feitas em 200 MHz) é possível visualizar com mais precisão os desdobramentos esperados para cada sinal apresentado. Também é possível observar o deslocamento mais claro dos sinais de hidrogênios de ambientes químicos parecidos, separando melhor os picos. No caso, dos alifáticos são observados, na região de campo alto, seis sinais bem definidos, onde pode ser visto o desdobramento efetivo para cada um, diferentemente do ácido **10a** apresentado anteriormente. Desta forma, segue as atribuições feitas para essa área: em 4,23 ppm, é observado um simpleto referente aos hidrogênios do grupo metóxi; em 4,06 ppm, é visualizado um tripleto com $J = 6,5$ Hz, referente aos hidrogênios *alfa* ao oxigênio do grupo alcoxi (-OCH₂-); em 1,83 ppm, é observado um quinteto com $J = 6,5$ Hz, referente aos hidrogênios *beta* ao oxigênio (-OCH₂CH₂-); centralizado em 1,48 ppm, é visto um multipletto, referente aos hidrogênios *gamma* ao oxigênio (-OCH₂CH₂CH₂-); centralizado em 1,28 ppm, é observado um multipletto alargado bem intenso, referente aos hidrogênios restantes da cadeia alquílica; por fim, em 0,89 ppm, é notado um tripleto com $J = 6,7$ Hz, referente aos hidrogênios metilênicos (-CH₃), sendo o sinal mais blindado do espectro.

As informações obtidas pela análise de HRMS estão apresentadas na Tabela 1. Como se pode ver, os sinais dos picos moleculares $[M + H]^+$ coincidiram muito bem com os valores teóricos calculados, apresentando erros menores que 0,4 ppm, sendo vistos na quarta casa depois da vírgula. A partir destes dados, é possível confirmar a estrutura molecular dos dois produtos azo projetados.

Tabela 1 - Dados obtidos por análise de HRMS para os compostos **10AECPy** e **16AECPy**.

Composto Azo	Fórmula Molecular	Massa Calculada (M + H) ⁺	Massa Obtida (M + H) ⁺	Erro (ppm)
10AECPy	C₆₅H₇₀N₆O₇	1.047,5379	1.047,5377	-0,19
16AECPy	C₇₇H₉₄N₆O₇	1.215,7257	1.215,7258	0,08

Com a síntese da série **AECPy** finalizada, deu-se continuidade ao trabalho, sintetizando-se os compostos da série **BECPy**, tendo dois grupos ésteres como grupos conectores em sua estrutura.

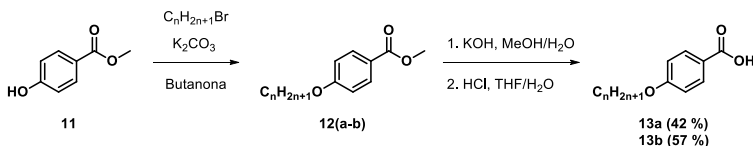
3.1.3. Síntese dos Compostos da Série BECPy

O objetivo deste subtópico é apresentar a síntese de duas moléculas curvadas contendo dois grupos conectores éster em sua estrutura rígida e cadeias alcóxi de 10 e 16 carbonos em sua porção flexível, mantendo o mesmo sistema elaborado para a série AECPy. Para a síntese dos finais **10BECPy** e **16BECPy**, foram sintetizadas as unidades de braço derivadas de ácidos carboxílicos com conectores éster.

Para a preparação dos derivados ácidos com 10 e 16 carbonos é realizado previamente a síntese dos compostos ácidos 4-(deciloxi)benzoico (**13a**) e 4-(hexadeciloxi)benzoico (**13b**), precursores para a formação dos ácidos ésteres desejados.

A rota sintética utilizada para os ácidos intermediários (Esquema 8), segue a mesma metodologia descrita para a formação dos ácidos **9**, onde se faz uso de 4-hidroxibenzoato de metila (**11**) e 1-bromodecano ou 1-bromohexadecano, através da reação de eterificação de Williamson utilizando K_2CO_3 , como base, e butanona como solvente, formando assim os intermediários **12a** e **12b**. Após a reação de alquilação é feita a reação de desproteção do grupo ácido, por meio de hidrólise básica, com KOH em uma mistura de metanol e água, formando os sais respectivos. Em seguida, o meio reacional é acidificado com ácido clorídrico concentrado, resultando nos produtos desejados (**13a** e **13b**). Neste caso, diferente do anterior, o pH é baixado para pH = 1, garantindo o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos. Após o tempo de reação estabelecido para cada etapa os produtos esperados são formados com rendimentos de 42 % para **13a** e 57 % para **13b**.

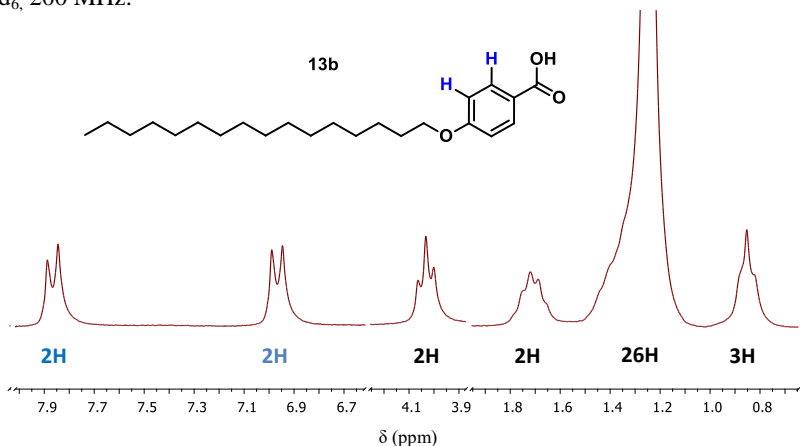
Esquema 8 - Rota sintética para a preparação dos ácidos 4-(deciloxi)benzoico (**13a**) e 4-(hexadeciloxi)benzoico (**13b**), a partir de n-bromoalcanos com $n=10$ e $n=16$.



As etapas de reação foram acompanhadas por CCD, pela qual, foi possível decidir o tempo necessário para a formação dos produtos almeçados. O intermediário **12b** foi isolado e purificado por cromatografia em coluna com sílica gel, como fase estacionária, e n -

hexano, como fase móvel, obtendo 70 % de rendimento. Os ácidos **13** foram purificados por recristalização em isopropanol e água, e a confirmação da estrutura foi realizada por RMN de ^1H . Abaixo segue a atribuição dos sinais para o composto **13b** (Figura 16).

Figura 16 - Espectro de RMN de ^1H do composto intermediário **13b** em DMSO-d_6 , 200 MHz.



A obtenção dos ácidos *p*-alquiloxibenzoicos foi facilmente comprovada por RMN de ^1H , onde ocorre o desaparecimento do simpleto intenso, em torno de 4 ppm, referente aos hidrogênios do grupo metóxi. Isso indica que a amostra analisada não contém o reagente de partida **11** nem o intermediário alquilado **12b** (o espectro de **12b** pode ser acompanhado na parte experimental, confirmando essa observação). No espectro da Figura 16, é possível observar dois dupletos em campo baixo que são atribuídos aos hidrogênios do sistema aromático. O duplete em 7,87 ppm referente aos hidrogênios *orto* ao grupo carboxílico e o duplete mais blindado em 6,97 ppm referente aos hidrogênios *orto* ao grupo alcoxi, acoplando entre si com $J = 8,5$ Hz. Em campo alto, na região alifática do espectro, são atribuídos os sinais como sendo um triplo em 4,03 ppm, com $J = 6,2$ Hz, referente aos hidrogênios ligados diretamente ao oxigênio do grupo alcoxi ($-\text{OCH}_2-$); um quinteto centralizado em 1,72 ppm, referentes aos hidrogênios *beta* ao oxigênio do grupo alcoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$); um multiplo centralizado em 1,27 ppm, referentes aos demais hidrogênios da cadeia alcóxi ($-\text{CH}_2-$); e um triplo em 0,84 ppm referente aos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_3$).

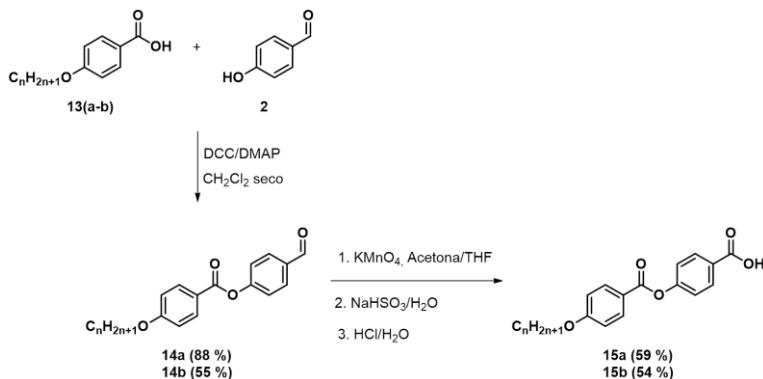
Ao finalizar as sínteses dos ácidos *p*-alquiloxibenzoicos (**13**), foi dado início a síntese dos ácidos 4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoico (**15a**) e 4-(4-hexadeciloibenzoiloxi)benzoico (**15b**) a partir de uma metodologia alternativa para a esterificação dos ácidos intermediários previamente preparados **13** e *p*-hidroxibenzaldeído (**2**) (Esquema 9) fazendo uso da esterificação de Steglich na presença de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina de (DMAP) como reagentes ativadores de carbonila.

A síntese para essas duas unidades de braços derivadas de grupos conectores ésteres, segue em duas etapas. A primeira foi iniciada com o ataque nucleofílico da hidroxila do composto **2** no grupo carboxílico dos compostos **13** ativados eletrofilicamente pelos reagentes DCC e DMAP (sendo o último, utilizado como catalisador) em diclorometano seco, à temperatura ambiente, formando o aldeído intermediário **14**. Nesta etapa, a temperatura ambiente é essencial para a formação do produto desejado, pois ao se aquecer o sistema, um produto de reação secundária, envolvendo o ácido carboxílico, é formado diminuindo o rendimento. O comportamento observado para essa mistura reacional é bem interessante, pois ao adicionar o DCC diluído em diclorometano seco, após alguns minutos agitando, a mistura passa de opaca para translúcida e logo em seguida já começa a precipitar um sólido branco deixando a mistura novamente com aparência opaca. Este processo pode ser explicado pela baixa solubilidade dos reagentes de partida em diclorometano, deixando o meio opaco, mas ao passo que vão reagindo, os compostos formados vão entrando em solução, tornando o meio translúcido. A mistura reacional torna-se novamente opaca devido à formação de um derivado do DCC, chamado de *N,N'*-diciclohexiluréia (DHU), que é insolúvel no solvente utilizado, precipitando no meio reacional.

A segunda etapa envolve a oxidação do grupo aldeído dos intermediários **14a** e **14b** a partir do reagente permanganato de potássio (KMnO₄) em uma mistura de acetona e tetrahidrofurano (THF). A reação de oxidação também é feita à temperatura ambiente por 4 h, mantendo um excesso de KMnO₄, no meio reacional, para obter o máximo de oxidação do aldeído. Após o período descrito para a reação, foi adicionada uma solução aquosa saturada de bissulfito de sódio (NaHSO₃) para total consumo do permanganato em excesso. Após meia hora, a suspensão marrom foi vertida em solução aquosa de ácido clorídrico, precipitando os produtos **15a** e **15b**, resultando em uma suspensão branca. Após as devidas purificações serem realizadas, os

produtos **15a** e **15b** foram obtidos com rendimentos globais de 52 % e 30 %, respectivamente.

Esquema 9 - Rota sintética para a obtenção dos ácidos 4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoico (**15a**) e 4-(4-hexadecilobenzoiloxi)benzoico (**15b**).



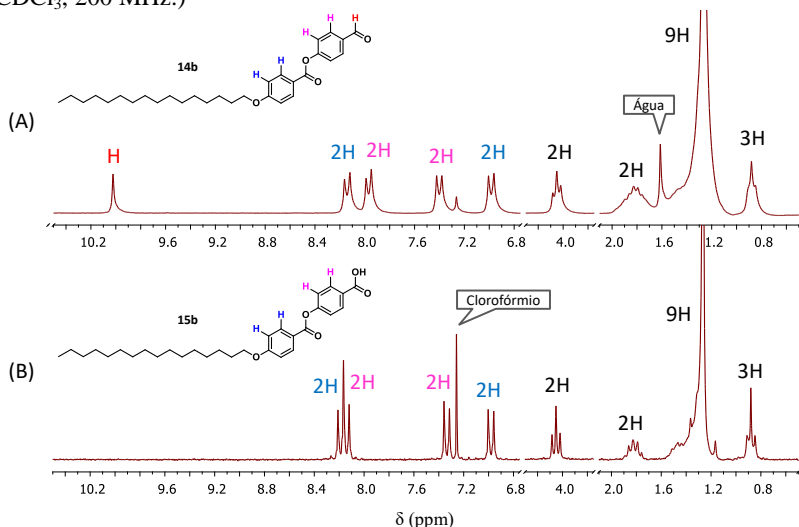
Os intermediários aldeídos **14a** e **14b** foram isolados por cromatografia em coluna, com sílica gel, utilizando diclorometano e *n*-hexano como eluente, obtendo rendimentos de 88 % e 55 %. Os produtos **15a** e **15b** foram isolados por cromatografia em coluna, em clorofórmio e *n*-hexano, no entanto, o produto **15b** passou por uma etapa a mais de purificação, sendo recristalizado em isopropanol e água. Os rendimentos obtidos para os ácidos **15a** e **15b** foram 59 % e 54 %, respectivamente.

Tanto os aldeídos **14** quanto os ácidos **15** foram caracterizados por RMN de ¹H. A Figura 17 mostra os espectros dos compostos **14b** e **15b** com sinais ampliados, para uma melhor visualização da diferença entre o aldeído e o ácido carboxílico, comprovando as estruturas obtidas.

Como pode ser observado, na região de 7,60 ppm para campo mais alto, são apresentados os mesmos sinais característicos nos dois espectros. Estes sinais são referentes aos hidrogênios aromáticos, *orto* aos oxigênios, e os hidrogênios da cadeia alifática. A grande diferença entre as duas estruturas está no deslocamento químico dos hidrogênios aromáticos e no desaparecimento do simpleto, em 10,02 ppm, referente ao hidrogênio do aldeído. Para **14b** (Figura 17A) são atribuídos dois dupletos referentes aos hidrogênios *orto* às carbonilas, estando em 8,14 ppm ($J = 8,7$ Hz) e 7,97 ppm ($J = 8,4$ Hz), enquanto que para **15b** (Figura 17B) são observados dois dupletos parcialmente sobrepostos,

um centrado em 8,19 ppm ($J = 8,8$ Hz) e o outro em 8,14 ppm ($J = 9,0$ Hz) sendo referente aos dois hidrogênios citados. Isso quer dizer que ao oxidar o grupo aldeído para ácido carboxílico, fez com que o ambiente químico se torne mais parecido, ocorrendo uma sobreposição parcial dos dois dupletos observados em A.

Figura 17 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos **14b** (A) e **15b** (B) em CDCl_3 , 200 MHz.)

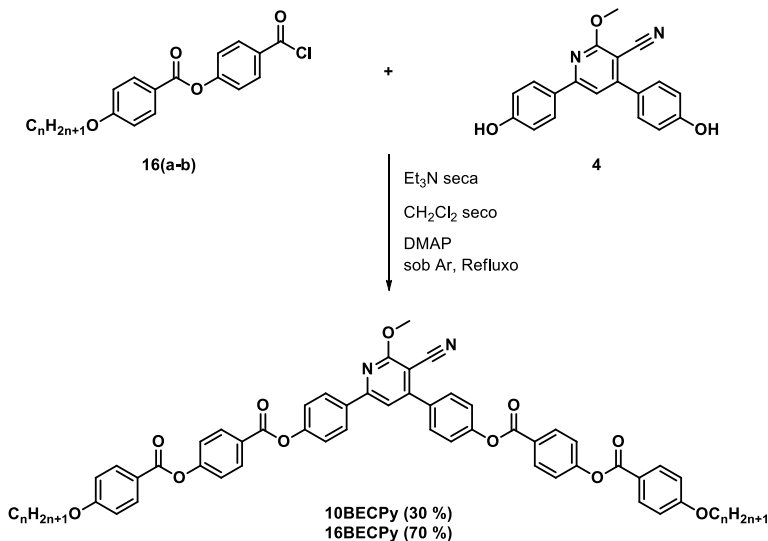


Sobre a pureza do composto **15b**, em B, é importante notar a ausência do simpleto em 10,02 ppm, garantindo que as purificações realizadas foram de total eficiência. Com a obtenção das unidades de braços **15a** e **15b** livres de impurezas, foi possível preparar os compostos-alvo **10BECPy** e **16BECPy**.

A metodologia utilizada para a síntese dos compostos finais **BECPy** foi a mesma empregada na obtenção dos compostos finais **AECPy**, anteriormente descrito. Iniciando com a formação dos cloretos de ácidos **16**, por meio da reação entre os ácidos **15a** e **15b**, cloreto de oxalila e DMF, sob atmosfera de argônio e à temperatura ambiente. Seguido da reação de esterificação entre a unidade central curvada cianopiridina (**4**) e os recém-formados cloretos de ácidos, como unidade de braço, por meio de uma substituição nucleofílica, utilizando trietilamina, como fonte básica, diclorometano, como solvente, e DMAP, como catalisador, mantendo o ambiente anidro em atmosfera de argônio. Após 24 h de reação sob refluxo, os produtos **10BECPy** e

16BECPy foram formados com 30 % e 70 % de rendimento. No Esquema 10 é apresentada a rota sintética envolvida.

Esquema 10 - Rota sintética para a formação dos produtos **10BECPy** e **16BECPy**, a partir da reação de esterificação entre a unidade central **4** e as unidades de braço **16**.

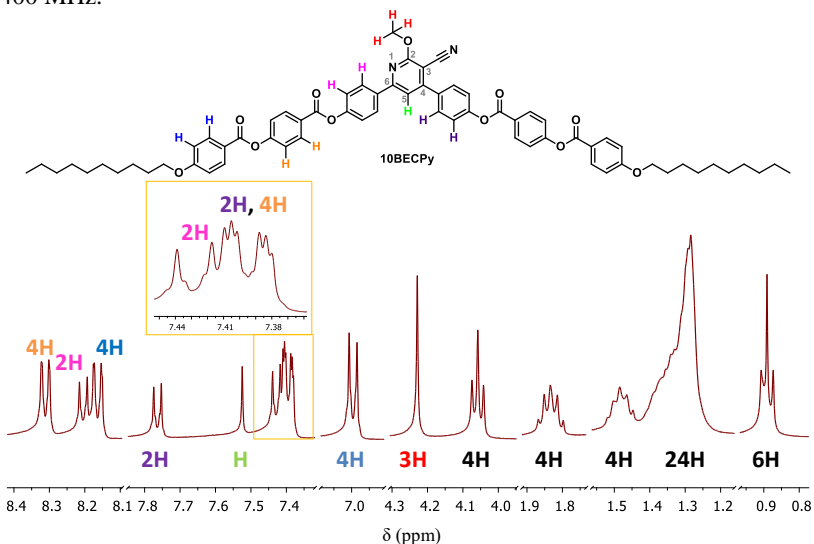


Para a purificação dos ésteres finais, foi feito primeiramente uma extração sólido/líquido a quente, em etanol, seguida de cromatografia em coluna, com sílica gel e mistura de eluentes (**10BECPy**, CHCl₃/*n*-hexano; **16BECPy**, CH₂Cl₂/*n*-hexano). A confirmação do sucesso das purificações e obtenção das estruturas esperadas foi dada pelas técnicas de RMN ¹H e HRMS, assim obtendo resultados excelentes para ambos. Na Figura 18 é apresentada a ampliação do espectro de RMN de ¹H para o composto **10BECPy**.

Os sinais observados no espectro de RMN de ¹H, são condizentes aos padrões já observados para os precursores ácido **15a** e o centro cianopiridina **4**, a grande diferença está no desaparecimento dos simpletos alargados em campo mais baixo referente às hidroxilas livres do precursor **4**. A região alifática do espectro, segue com o mesmo perfil dos finais da série **AECPy**, sendo atribuídos para as mesmas posições. O que altera, do já descrito, é a região aromática, onde os hidrogênios *orto* à carbonila, do anel com substituinte alcóxi, e os hidrogênios do anel seguinte *orto* ao mesmo grupo carboxi em questão, que antes

compartilhavam do mesmo ambiente químico, em função da presença do grupo azo, agora possuem ambientes químicos diferentes.

Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto-alvo **10BECPy** em CDCl_3 , 400 MHz.



Os hidrogênios *orto* à carbonila sofrem uma desblindagem do campo, deslocando os hidrogênios para campo mais baixo, enquanto que os outros hidrogênios, do anel seguinte, são blindados pelo oxigênio do grupo carboxi pelo oxigênio do éster, deslocando para campo mais alto. Os hidrogênios mais desblindados do espectro (8,31 ppm) pertencem ao anel aromático que está entre os dois grupos ésteres, estando *orto* à carbonila. Estes surgem como um duplete e acoplam com os hidrogênios *orto* ao oxigênio do grupo carboxi, também observados como um duplete em 7,39 ppm ($J = 8,6$ Hz); O anel benzênico, conectado na posição 6 do anel piridínico, apresenta seus hidrogênios mais desblindados na posição *orto* à piridina, aparecendo como um duplete em 8,20 ppm, os quais apresentam constante de acoplamento, de $J = 8,7$ Hz, com os hidrogênios *orto* ao oxigênio do grupo carboxi, sendo observados como um duplete em 7,43 ppm; Na região de 8,16 ppm é visto um duplete, o qual é referente aos hidrogênios *orto* a carbonila do anel substituído com o grupo alcóxi, estes por sua vez, acoplam com os hidrogênios *orto* à cadeia alcóxi, os quais são atribuídos como o duplete centrado em 6,99 ppm ($J = 8,8$ Hz); O anel aromático conectado a posição 4 do anel piridínico apresenta os hidrogênios como

um duplete (7,76 ppm), tais hidrogênios acoplam com os hidrogênios *orto* ao oxigênio do grupo carboxi, aparecendo em 7,40 ppm como um duplete com $J = 8,6$ Hz; Um simpleto é observado em 7,52 ppm, atribuído ao hidrogênio do anel piridínico central; Para a região alifática do espectro, é possível notar um simpleto em 4,23 ppm, referente aos hidrogênios do grupo metoxi (-OCH₃); um tripleto em 4,06 ppm, com $J = 6,5$ Hz, atribuído aos hidrogênios *alfa* ao oxigênio da cadeia alcóxi (-OCH₂-); um quinteto em 1,83 ppm, $J = 6,5$ Hz, associado aos hidrogênios *beta* ao oxigênio (-OCH₂CH₂-); um multiplete centralizado em 1,48 ppm, atribuídos aos hidrogênios *gama* ao oxigênio (-OCH₂CH₂CH₂-); um multiplete alargado, centralizado em 1,28 ppm, referente aos demais hidrogênios da cadeia alcóxi (-CH₂-) e um tripleto em 0,89 ppm com $J = 6,8$ Hz, aos hidrogênios do grupo -CH₃.

As informações obtidas por análise de HRMS estão apresentadas na Tabela 2. Como se pode ver, os sinais dos picos moleculares $[M + H]^+$ obtidos, estão perfeitamente de acordo com os valores teóricos calculados, apresentando erros menores que 0,3 ppm, sendo vistos na quarta casa depois da vírgula. Com estes resultados é possível confirmar a estrutura molecular dos dois ésteres projetados (**10BECPy** e **16BECPy**).

Tabela 2 - Dados obtidos da análise de HRMS para os compostos **10BECPy** e **16BECPy**.

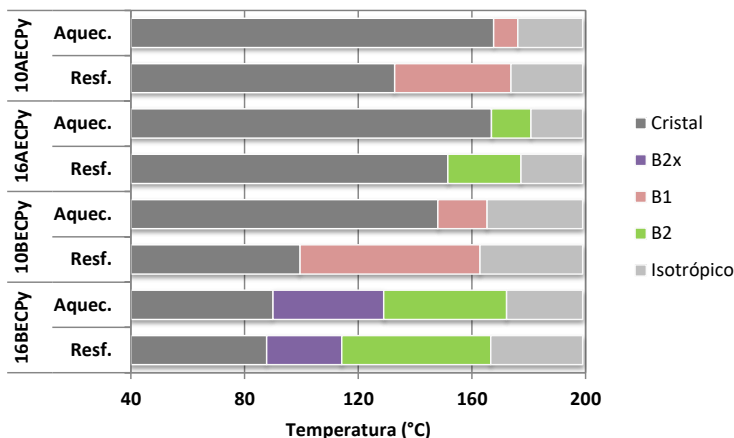
Composto Éster	Fórmula Molecular	Massa Calculada (M + H) ⁺	Massa Obtida (M + H) ⁺	Erro (ppm)
10BECPy	C₆₇H₇₀N₂O₁₁	1.079,5052	1.079,5050	-0,18
16BECPy	C₇₉H₉₄N₂O₁₁	1.247,6930	1.247,6933	0,29

Após obter as estruturas das quatro moléculas finais das séries **AECPy** e **BECPy** devidamente caracterizadas e purificadas, foi feito o estudo e caracterização das propriedades térmicas e mesomórficas apresentadas por cada uma delas. As técnicas utilizadas para tal estudo foram a Análise Termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric Analysis*), a Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) e a Difração de Raios X (DRX). Assim, possibilitando analisar as estabilidades térmicas para cada composto, as texturas mesomórficas, temperaturas de transição, energias envolvidas e os picos de difração gerados pelas organizações das mesofases.

3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOMÓRFICAS

A partir da utilização das técnicas citadas acima, foram obtidos dados promissores que indicam a formação de compostos com propriedades líquido-cristalinas para mesógenos do tipo banana. Com isso, foi constatado que as quatro moléculas sintetizadas, da série **AECPy** e **BECPy**, apresentam mesomorfismo com comportamento enantiotrópico, ou seja, termodinamicamente estável. Essa observação pode ser acompanhada na Figura 19, onde são representadas as transições de fase, obtidas pela análise de DSC, tanto para o aquecimento das amostras (Aquec.), quanto para o resfriamento (Resf.).

Figura 19 - Gráfico de barras mostrando as transições de fase, obtidas por DSC, para os compostos finais sintetizados. Mesofases banana: B₁ (rosa); B₂ (verde) e B_{2x} (roxa). Fase cristal (cinza escuro) e líquido isotrópico (cinza claro).



As atribuições realizadas para as mesofases, observadas nas cores rosa para B₁, verde para B₂ e roxa para B_{2x}, só foram possíveis devido à utilização em conjunto das técnicas de DSC, MOLP e Difração de Raios X (DRX).

Acompanhando as duas séries (Figura 19), é possível observar que o aumento da cadeia alcóxi de 10 para 16 carbonos, **16AECPy** e **16BECPy**, favorece a formação da mesofase B₂. Enquanto que os homólogos de cadeia mais curta, **10AECPy** e **10BECPy**, induz a formação da mesofase B₁. A partir da mudança do grupo conector, de azo (série **AECPy**) para éster (série **BECPy**), é observado um aumento na faixa de temperatura das mesofases, sugerindo que uma maior

flexibilidade proporcionada pelos grupos conectores ésteres, estabiliza com mais eficiência a formação das mesofases, mantendo uma relação, de 10 a 30 °C de diferença entre os compostos da série **AECPy** e **BECPy**, tanto no aquecimento quanto no resfriamento do material. Para o composto **16BECPy** foi observado além da mesofase B_2 , o favorecimento de mais uma mesofase termodinamicamente estável, a B_{2x} . Esta mesofase foi denominada como “2x” devido a sua semelhança perante a B_2 , porém apresentando uma maior organização das camadas esmélicas e, por consequência, um aumento drástico na viscosidade.

Na Tabela 3 segue os dados de transição de fase, variação de entalpia envolvida e temperatura de decomposição para os compostos finais. Como podem ser observados, os valores de variação de entalpia obtidos no ponto de clareamento, variam de 14,7 a 20,0 kJ mol⁻¹. Esse comportamento energético condiz com descrições encontradas na literatura para fases esmélicas de mesógenos do tipo banana,^{36,37} indicando a formação de mesofases com maior grau de organização comparado às esmélicas convencionais.

Tabela 3 - Temperatura de transição, variação de entalpia e temperatura de decomposição para os compostos das séries **AECPy** e **BECPy**.

<i>Comp.</i>	<i>Transições</i> <i>T(°C) [ΔH (kJ mol⁻¹)]</i>	<i>T_{dec}</i> <i>(°C)</i>
10AECPy	Cr 166 [22,0] B ₁ 175 [14,7] Iso Iso 174 [15,4] B ₁ 137 [15,9] Cr	338
16AECPy	Cr 166 [22,5] B ₂ 180 [18,3] Iso Iso 179 [17,8] B ₂ 154 [20,7] Cr	336
10BECPy	Cr 146 [30,4] B ₁ 164 [15,6] Iso Iso 164 [15,6] B ₁ 105 [24,0] Cr	291
16BECPy	Cr 51,9 [6,1] Cr ₁ 82,9 [3,9] Cr ₂ 88,5 [9,4] B _{2x} 125 [12,9] B ₂ 169 [20,0] Iso Iso 170 [19,6] B ₂ 116 [13,2] B _{2x} 88,5 [7,8] Cr ₂ 84,7 [2,7] Cr ₁ 66,1 [6,0] Cr	268

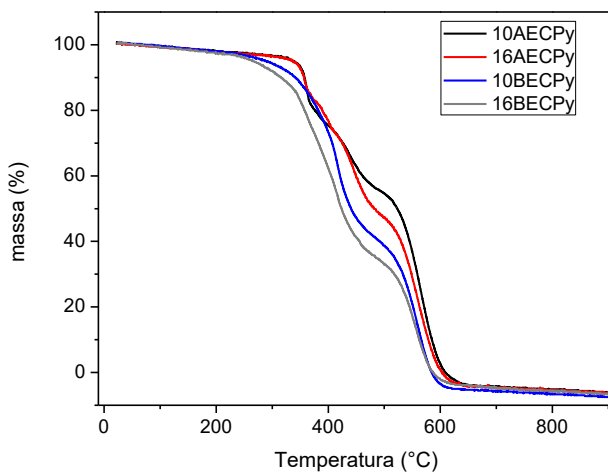
- Temperaturas de transição e variação de entalpia determinada por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) a 10 °C min⁻¹. Cr = fase cristal; Iso = líquido isotrópico; B₁ = mesofase SmAP modulada com arranjo colunar retangular; B₂ = mesofase SmCP; B_{2x} = mesofase similar à B₂, porém não identificada.

- T_{dec} obtido por TGA (5 % de perda de massa sob N₂, 10 °C min⁻¹).

A estabilidade térmica dos compostos finais foi investigada por análise termogravimétrica (TGA), sob atmosfera de N_2 , onde os materiais são considerados estáveis até o início da perda de massa. Os resultados da análise estão resumidos na Tabela 3 e as curvas obtidas podem ser encontradas na Figura 20.

Comparando as duas séries sintetizadas (**AECPy** e **BECPy**) por TGA (termograma da Figura 20) pode-se notar que os compostos da série **AECPy** contendo o grupo conector azo são mais estáveis termicamente que os compostos da série **BECPy**, contendo apenas éster como grupo conector, apresentando perda de 5% de massa em temperatura superior a 335 °C. Os compostos **10BECPy** e **16BECPy** exibiram início de degradação nas temperaturas de 291 °C e 268 °C, respectivamente.

Figura 20 - Análise termogravimétrica para os composto das séries **AECPy** e **BECPy** em atmosfera de nitrogênio.



Com base nas análises de DSC em conjunto da técnica de MOLP, foi possível investigar, com mais clareza, as temperaturas de transição e o comportamento líquido-cristalino apresentado por cada mesógeno sintetizado. As microfotografias capturadas entre as transições térmicas e mesomórficas, fornecem um forte indicativo do arranjo molecular dentro de cada mesofase, revelando texturas características de mesofase do tipo banana. O acompanhamento das temperaturas de transição, junto com as curvas de DSC e as texturas apresentadas por cada um dos mesógeno, pode ser feito pela Tabela 3 e Figuras 21, 22, 24 e 25.

Figura 21 - Texturas observadas para o composto **10AECPy**, no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, mesofase do tipo B_1 . (a) crescimento de *bâtonnets*, em 174,7 °C; (b) crescimento dendrítico, em 174,4 °C; (c) textura *mosaico* coalescendo com textura *focal cônica*, em 174,0 °C; (d) na esquerda, presença de alinhamento homeotrópico (região escura), em 174,4 °C e na direita, polarizadores levemente descruzados na mesma região e temperatura da textura observada; (e) cristalização da amostra em 134,2 °C; (f) curva de DSC, segundo ciclo.

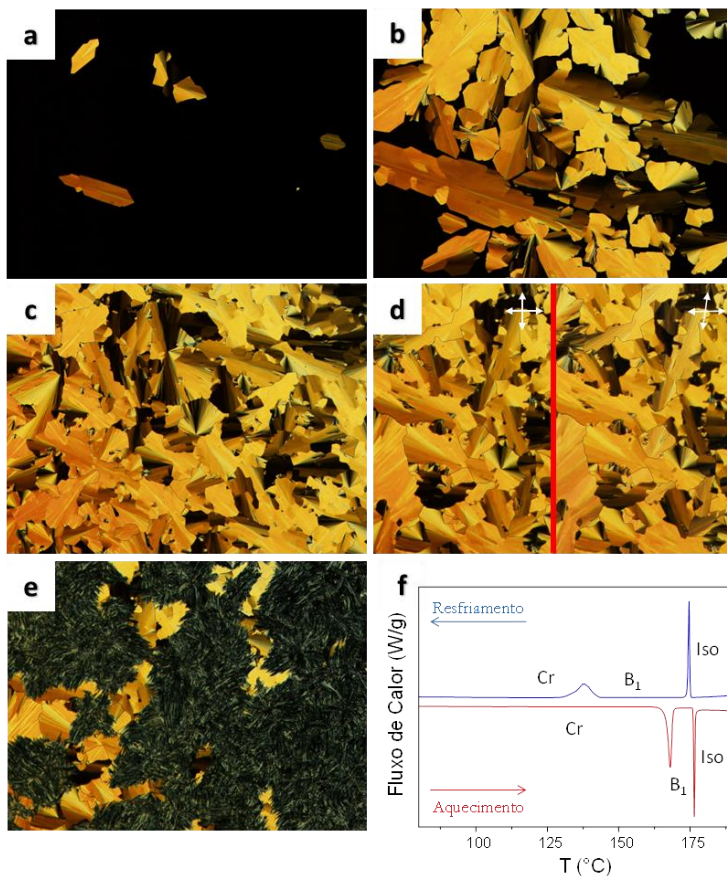
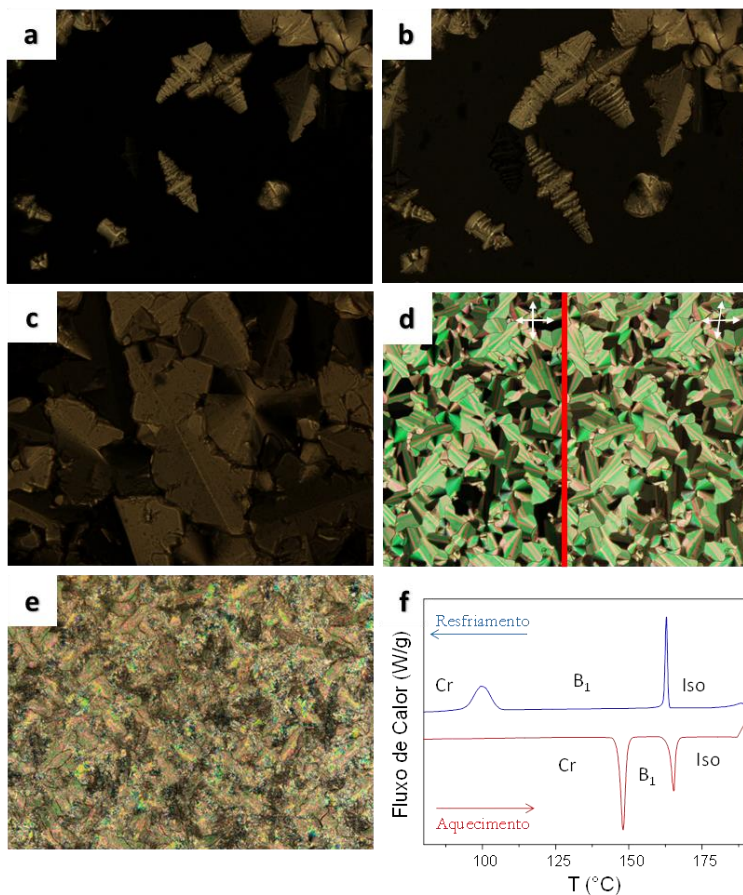


Figura 22 - Texturas observadas para o composto **10BECPy**, no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, mesofase do tipo B_1 . Amostra analisada em filme espesso: (a) e (b) crescimento de *bâtonnets*, em 164,8 °C; (c) formação de domínio dendrítico, em 160,8 °C. Amostra analisada em filme fino: (d) a esquerda, texturas do tipo *mosaico* com pequenas regiões de alinhamento homeotrópico (parte preta) em 149,3 °C, e a direita, mesma região da amostra com polarizadores levemente descruzados; (e) textura obtida à temperatura ambiente, mostrando o material totalmente cristalizado. (f) curva de DSC, segundo ciclo.



A Figura 21 apresenta texturas do composto **10AECy**, obtidas no resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico, utilizando um filme fino, o qual foi preparado por capilaridade entre duas lâminas de vidro. Durante o resfriamento, em 174,7 °C, é possível observar o crescimento de *bâtonnets* (Figura 21a), seguido pelo crescimento dendrítico em 174,4 °C (Figura 21b). Em outra região da amostra, em 174,0 °C, é observado a textura *mosaico* coalescendo com textura *focal cônica* (Figura 21c). Além das texturas mencionadas, foi possível notar pequenas regiões com alinhamento homeotrópico, parte escura da micrografia, obtida em 174,0 °C (Figura 21d a esquerda). Na mesma região da amostra e temperatura (Figura 21d a direita) com os polarizadores levemente descruzados é observado o completo crescimento dos domínios. Por último, é visto o material cristalizando em 134,2 °C (Figura 21e). Na Figura 21f é apresentada a curva de DSC, com o pico endotérmico e exotérmico, obtidos a partir da segunda corrida da análise.

A Figura 22 apresenta as texturas do composto **10BECy**, estas foram obtidas no resfriamento lento da amostra (1 °C min⁻¹), a partir do líquido isotrópico, utilizando um filme espesso, o qual foi preparado por sobreposição do material entre duas lâminas de vidro. A partir disto, foram obtidas texturas com crescimento de *bâtonnets* (Figura 22a-b) seguido pela formação de domínio dendrítico (Figura 22c). O preparo de um filme fino, do mesmo composto, resultou em texturas do tipo *mosaico* com alinhamento homeotrópico (Figura 22d). Em temperatura ambiente a textura obtida mostra o material totalmente cristalizado (Figura 22e). Na Figura 22f é apresentada a curva de DSC.

Como se pode notar, as texturas observadas para os compostos **10AECy** e **10BECy** apresentaram uma certa semelhança entre si. Ambos mostram texturas características de mesofases do tipo B₁. A observação do crescimento de *bâtonnets* com domínios mais definidos, para o mesógeno **10BECy**, possibilitou uma análise mais clara da textura apresentada pelo mesógeno.

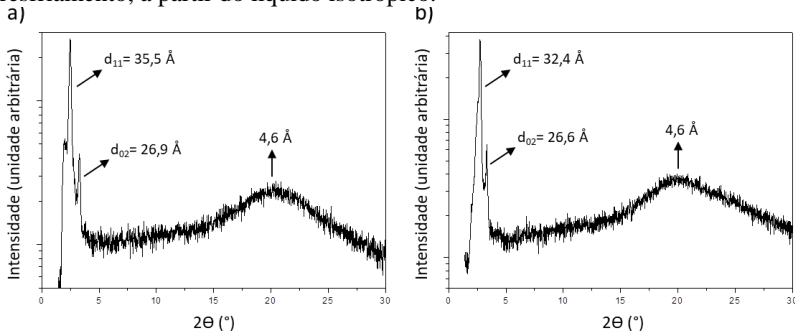
A partir dos resultados obtidos pelo MOLP e DSC, em conjunto com os estudos de DRX as mesofases de **10AECy** e **10BECy**, foram elucidadas. Os homólogos de cadeia de 10 carbonos apresentam o mesmo perfil de difratograma, confirmando assim, as observações feitas por MOLP, de que os materiais possuem o mesmo tipo de arranjo molecular na mesofase.

As análises de DRX foram realizadas na temperatura da mesofase (Figura 23). Os difratogramas apresentam dois picos em baixo ângulo indexados como (011) e (002), indicativo de arranjo colunar

retangular, e somente um sinal alargado na região de alto ângulo, com $d \approx 4,6 \text{ \AA}$, indicando a ausência de ordem dentro do plano da camada. Os parâmetros de rede “ a ” e “ b ” obtidos para esse tipo de mesofase representa a organização modulada das camadas esmélicas, formando uma correlação retangular, com isso, “ b ” está associado ao tamanho do mesógeno e “ a ” ao parâmetro de rede.^{21,38,39} Para o composto **10AECPy** foram obtidos valores de $a = 47,28 \text{ \AA}$ e $b = 53,79 \text{ \AA}$ e para o composto **10BECPy** foram obtidos valores de $a = 40,75 \text{ \AA}$ e $b = 53,28 \text{ \AA}$. Esses valores atribuídos foram calculados pelo programa LCDiXRay v1.0.

É interessante notar que a presença de crescimento dendrítico e textura *mosaico*,^{11,18,40} são características de mesofase do tipo B_1 . Ademais, a observação do crescimento de *bâtonnets* apontam para uma SmAP modulada, onde as camadas moduladas possuem arranjo colunar retangular.^{8,12} A partir das texturas obtidas para os materiais (**10AECPy** e **10BECPy**), do padrão de DRX e, também, da comparação com a literatura, é possível inferir que os materiais apresentam a mesofase B_1 .

Figura 23 - Difratogramas dos compostos **10AECPy** em $174 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e **10BECPy** em $145 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), ambos na mesofase B_1 . As amostras foram analisadas no resfriamento, a partir do líquido isotrópico.



Diferentemente dos compostos contendo cadeia alcóxi de 10 carbonos, o composto **16AECPy** exibe texturas características de mesofase polar do tipo B_2 . A Figura 24 apresenta as texturas obtidas, a partir do resfriamento do líquido isotrópico, utilizando um filme fino. É possível observar a formação de textura *fingerprint* (Figura 24a), a qual é característica de mesofase polar.^{38,41} Em outra região da amostra, é observado o crescimento dos domínios com a presença de cruz de Malta distorcida (Figura 24b) e crescimento completo dos domínios com elevada birrefringência (Figura 24c). Por fim, em $138 \text{ }^\circ\text{C}$ é observado à cristalização do composto (Figura 24d) e na Figura 24e é observado a curva de DSC envolvida para este material.

Figura 24 - Texturas observadas para o composto **16AECPy** durante o resfriamento, mesofase B_2 . (a) formação da textura *fingerprint*, em 179,0 °C; (b) outra região, com formação de cruz de Malta distorcida (canto inferior esquerdo da textura), em 178,3 °C; (c) preenchimento completo dos domínios em 168,5 °C; (d) cristalização em 138,0 °C; (e) curva de DSC, segundo ciclo.

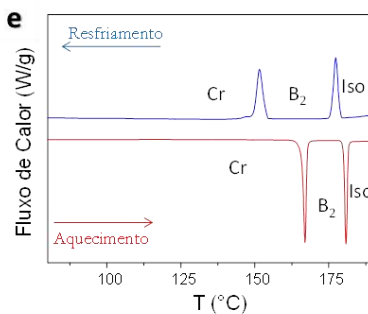
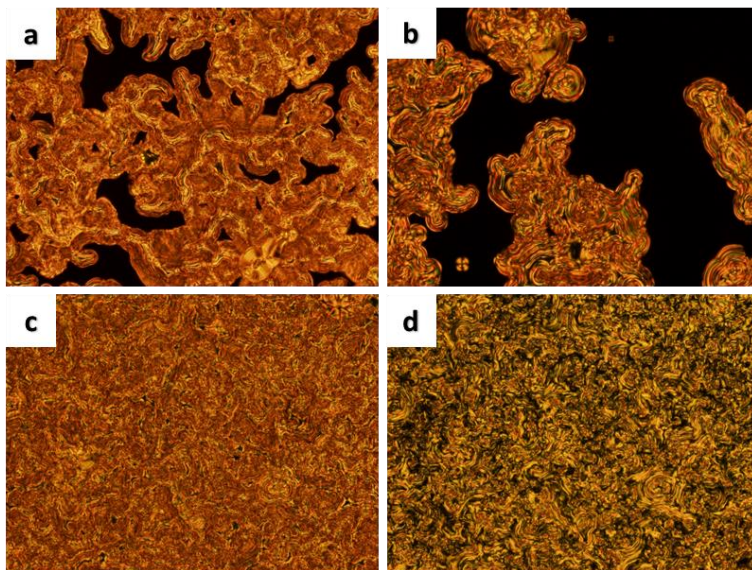
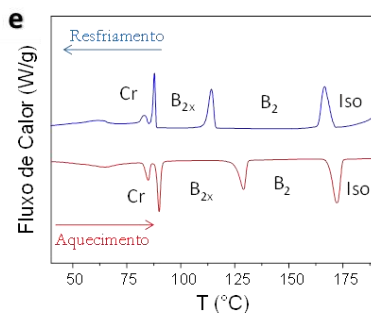
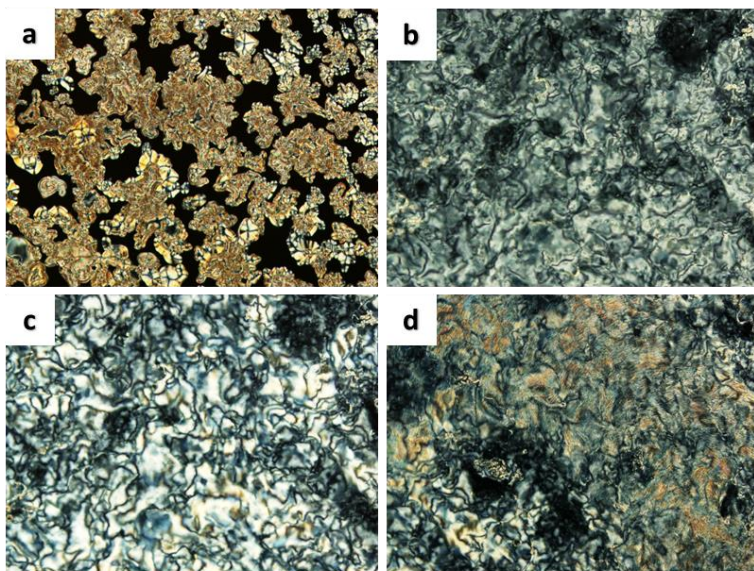


Figura 25 - Texturas observadas para o composto **16BECPy**, no resfriamento a partir do líquido isotrópico, mesofases B_2 e B_{2x} . (a) textura *fingerprint*, em 169,3 °C, obtida por análise em filme espesso. Para amostra em filme fino foi observado: (b) textura *schlieren* em 126,4 °C; (c) aumento da birrefringência da textura *schlieren*, atribuída à mesofase B_{2x} , em 107,5 °C; (d) teste de fluidez por meio de fricção da laminula, mesofase B_{2x} ; (e) curva de DSC, segundo ciclo.

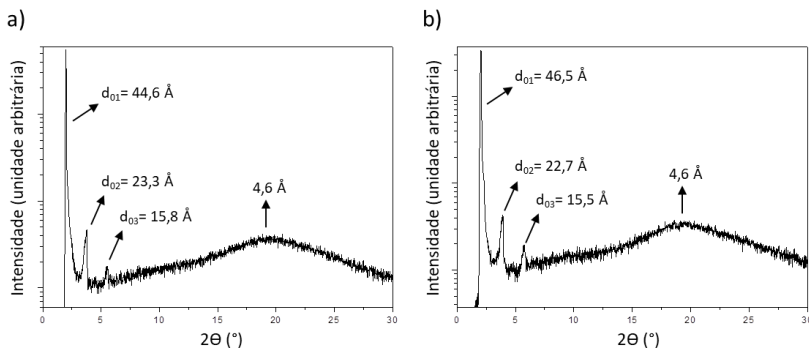


Ao analisarmos o composto **16BECPy**, por MOLP, em um filme espesso, foi possível observar a textura *fingerprint* (Figura 25a), assim como o visto para o **16AECPy** (Figura 24a). No entanto, foi observado um padrão de textura de mesofase SmC coexistindo com a textura *fingerprint*, com formação de domínios acinzentados (Figura 25a). A presença deste padrão de textura nos levou a uma investigação mais cautelosa do material. A partir do preparo de um filme fino, foi possível observar a formação da textura *schlieren* (Figura 25b), confirmando a organização lamelar anteriormente observada. As texturas *fingerprint*^{38,41} e *schlieren*⁴² apontam para a existência de uma mesofase B₂, sendo esta uma SmCP.

Seguindo com o resfriamento da amostra, uma nova transição foi observada em 107,5 °C, onde foi possível notar um aumento na birrefringência da textura *schlieren*, porém mantendo os domínios formados (Figura 25c). Além da mudança na birrefringência, um significativo aumento na viscosidade foi observado, no entanto, foi possível movimentar a lamínula de vidro, e induzir a formação de ranhuras em uma região da textura (Figura 25d). Com base nas observações obtidas, e as evidências da transição de fase por DSC (variação de entalpia entre B₂-B_{2x} de 12,9 kJ mol⁻¹), é possível afirmar a existência de uma segunda mesofase, a qual foi designada como B_{2x}, já que não foi possível fazer uma atribuição do tipo de arranjo na fase em questão.

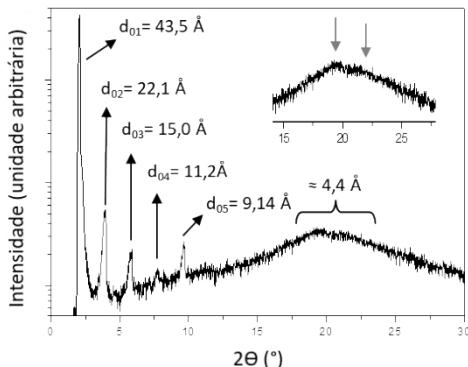
As mesofases dos compostos **16AECPy** e **16BECPy**, foram elucidadas em conjunto com estudos de DRX, sendo observado, nos difratogramas, o mesmo perfil para a mesofase B₂ atribuídas para os dois compostos (Figura 26). Na região de baixo ângulo, são observados três picos de difração com relação de 1:2:3, indicando a obtenção de reflexões lamelares, e na região de alto ângulo é observado somente um sinal largo, com $d \approx 4,6 \text{ \AA}$.⁴³ A não observação de demais picos nesta região pode indicar desordem dentro dos planos das camadas. Essas observações corroboram com as feitas por MOLP e nos permite, a partir de uma organização lamelar e de uma fase polar, classificar como uma mesofase B₂.

Figura 26 - Difratogramas obtidos no resfriamento, a partir do líquido isotrópico, para os compostos **16AECPy** em 180 °C (a) e **16BECPy** em 165 °C (b), ambos na mesofase B_2 .



Como anteriormente mencionado, o composto **16BECPy**, exibiu, além da mesofase B_2 , uma mesofase mais ordenada. Para a elucidação da mesofase desconhecida (B_{2x}) foi feito o estudo de DRX na temperatura da mesma (Figura 27). O perfil do difratograma na mesofase B_{2x} , comparado a mesofase B_2 (Figura 26b), apresenta dois picos adicionais na região de baixo ângulo, mantendo o padrão de difração de um material lamelar (1:2:3:4:5), e na região de alto ângulo, $d \approx 4,4$ Å, é possível notar um leve desdobramento do sinal alargado. Essas mudanças indicam uma maior organização das camadas esmécticas, corroborando com o aumento da viscosidade previamente observado por MOLP.

Figura 27 - Difratograma do composto **16BECPy** na mesofase desconhecida (B_{2x}) em 100 °C.



Os estudos de DRX em conjunto com MOLP e DSC não foram suficientes para elucidar a mesofase desconhecida (B_{2x}), contudo, a semelhança apresentada pelas texturas da mesofase B_2 e a B_{2x} e a presença de uma maior organização observada no DRX, aponta para uma mesofase do tipo B_5 . As características descritas na literatura para a mesofase B_5 ,^{11,40} descreve muito bem a mesofase B_{2x} encontrada. Porém, não é possível afirmar categoricamente que se trata de uma B_5 sem estudos mais detalhados para tal, onde precisaria de um maior tempo de análise no DRX, na temperatura escolhida, para observar com mais nitidez, os dois picos em alto ângulo, os quais são característicos desta mesofase.

Dado o exposto, é possível afirmar que os grupos conectores ésteres estabilizam mais a mesofase banana, de modo geral, quando comparados com conectores azo.^{20,21,44} Tal observação pode ser explicada pela quebra da coplanaridade, afetando diretamente no empacotamento mesomórfico. Ademais, compostos com o grupo azo, podem se empacotar de forma mais compacta na fase sólida, o que pode ser evidenciado pela elevação do ponto de fusão dos materiais **10AECPy** e **16ABECPy** (Tabela 3 e Figura 19). Além do que, o aumento da cadeia alcóxi, de 10 para 16 carbonos favoreceu uma mesofase B_2 , o que está de acordo com o descrito na literatura.^{18,19} O composto **16BECPy**, exibiu uma mesofase adicional, a B_{2x} , ratificando assim, que o comprimento da cadeia alcóxi é um fator muito relevante na indução de mesomorfismo.

4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

4.1. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram sintetizados quatro compostos finais inéditos. A confirmação da obtenção dos materiais intermediários e finais se deu por meio das técnicas espectrométricas de RMN de ^1H e de massas de alta resolução. Por meio do uso de diferentes técnicas em conjunto, como DSC, MOLP e DRX, foi possível atribuir as mesofases exibidas pelos compostos investigados.

A 2-metoxi-3-cianopiridina (**4**) se mostrou um núcleo mesogênico bastante promissor, onde a sua adequada funcionalização pode levar à formação de mesofases estáveis do tipo banana.

O comprimento da cadeia alcóxi foi um fator muito importante para a indução de mesofase, onde os materiais com cadeias alcóxi de 10 carbonos (**10AECPy** e **10BECPy**) exibiram mesofases B_1 e os compostos com 16 carbonos (**16AECPy** e **16BECPy**) a mesofases B_2 .

Além disso, a troca do grupo conector azo por um grupo éster resultou na ampliação da faixa de mesomorfismo, bem como favoreceu a formação de uma mesofase mais ordenada, para o éster **16BECPy**. Este novo padrão de organização molecular pode estar relacionada à mesofase B_5 .

4.2. PERSPECTIVAS

Para complementar os estudos realizados no presente trabalho e obter resultados mais detalhados, com relação aos tipos de mesofases atribuídas, se tem como perspectivas realizar análise de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS - *Small-angle X-ray Scattering*), análise eletro-óptica e cálculo teórico do tamanho molecular no estado fundamental, utilizando DFT (*Density functional theory*), para assim, determinar os ângulos de inclinação, disposição das moléculas nas camadas esmétricas e a presença de quiralidade macroscópicas dos mesógenos. De posse destas informações adicionais, será possível montar este “quebra-cabeças” com precisão, entender melhor a complexidade envolvida com os mesógenos do tipo banana e finalmente, confirmar a obtenção de mesofases do tipo SmCP com comportamento comutável antiferroelétrico ou ferroelétrico.

Fazer um estudo mais detalhado dos compostos homólogos de 12 carbonos, sintetizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, por meio de análise cautelosa das texturas e também por DRX, para assim

atribuir qual tipo de mesofase banana os materiais apresentam. De posse dos resultados das análises e também, das comparações das propriedades mesomórficas dos seis materiais, derivados da 2-metoxi-3-cianopiridina, será possível planejar novas estruturas com funcionalidades específicas e temperaturas ajustadas para aplicações de optoeletrônica.

5. SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

5.1.1. Materiais

Os reagentes e solventes empregados nas sínteses foram adquiridos de fontes comerciais pelas empresas Sigma-Aldrich, Merck, Acros e Vetec, sem prévia purificação, com exceção dos solventes orgânicos: acetato de etila, diclorometano e *n*-hexano, que foram purificados pelo método de destilação simples.

Para os solventes secos, foram empregados dois métodos de secagem diferentes, um com agitação prévia de 24 h em hidreto de cálcio seguida de destilação simples sob atmosfera inerte (solventes: diclorometano e trietilamina) e o outro com adição de fios de sódio metálico mantendo sob atmosfera inerte (solvente: 1,4-dioxano).

5.1.2. Análises Cromatográficas

Neste trabalho foram feitos uso de dois métodos de separação muito importante pra a síntese orgânica de bancada, sendo eles a Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e a Cromatografia em Coluna.

Com a CCD manteve-se um acompanhamento das reações observando o desaparecimento dos reagentes e a formação dos produtos. Com isso foi possível determinando o tempo de reação necessário para cada uma das reações. Também foi realizada, a partir desta técnica, uma análise prévia de quais solventes e misturas de solventes seriam ideais para uma boa separação dos compostos, utilizando o bom solvente como fase movel para a técnica de Cromatografia em Coluna.

Com a Cromatografia em Coluna foi possível purificar os compostos intermediarios e finais com eficiência, obtendo boas separações com rendimentos de razoáveis a bons.

5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos pelos espectrômetros AS 200F e AVANCE DRX 400 com frequências de 200 MHz de 400 MHz. Todos os deslocamentos químicos foram apresentados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para

a obtenção dos espectros de RMN foram clorofórmio deuterado (CDCl_3) e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6).

5.1.4. Espectrometria de Massas de Alta Resolução

A análise espectrometria de massas de alta resolução (HRMS - High Resolution Mass Spectra) foi realizada em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI. A injeção da amostra foi por meio de uma seringa Hamilton 500 μL modelo 1750 RN SYR.

5.1.5. Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Os materiais foram analisados por MOLP, utilizando o microscópio Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento digital Mettler Toledo FP 82 e acoplado com uma câmera Olympus PM-30.

5.1.6. Análises Térmicas

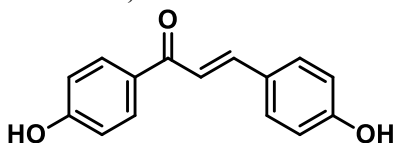
A estabilidade térmica foi medida utilizando o equipamento Shimadzu - TGA-50 module e as energias de transição foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura com TA equipment Q2000 module.

5.1.7. Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X (DRX) com temperatura variável foram realizadas em um difratômetro da marca X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Este equipamento pertence a um laboratório multiusuário do CFM da UFSC.

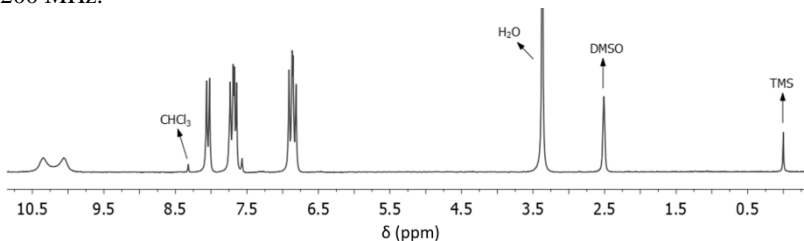
5.2. SÍNTESE

5.2.1. Preparação da *trans*-4,4'-dihidroxicalcona (3)

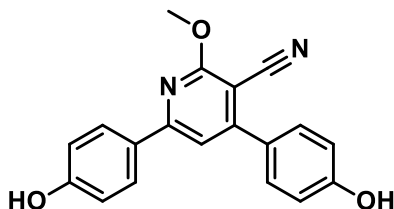


Em um balão de três bocas de 100 mL, equipado com dois funis de adição e entrada de gás, foram adicionados 4-hidroxiacetofenônio (8,99 g; 73,5 mmol) e 1,4-dioxano seco (20 mL) sob agitação e atmosfera de argônio à temperatura ambiente. Para o primeiro funil de adição foi adicionado uma solução de 4-hidroxiacetofenona (10,0 g; 73,7 mmol) em 1,4-dioxano seco (12 mL, solubilidade: 1g para 1 mL a quente) e ao segundo tubo, $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (9,10 mL; 73,7 mmol). Após total dissolução do reagente de partida, as soluções, dos funis de adição, foram gotejadas lentamente, ao mesmo tempo. Após o termino da adição, a mistura racional foi mantida, sob agitação, por mais duas horas, sendo observada a formação de uma coloração avermelhada. Ao fim deste tempo, foi adicionado ao balão AcOEt gelado e o $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ foi extraído com H_2O (4×25 mL). A fase orgânica foi então seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrada e rota-evaporada. O produto bruto vermelho foi precipitado em MeOH/ H_2O formando um sólido marrom. O sólido foi então purificado por recristalização EtOH/ H_2O e cromatografia em coluna com sílica gel e AcOEt/*n*-hexano (1:1). *Rendimento*: 8,02 g (45%) de um sólido amarelo. RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ : 10,34 (s, 1H, Ar-OH), 10,06 (s, 1H, Ar-OH), 8,04 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,71 (d, $J = 15$ Hz, 1H, H_β), 7,71 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,61 (d, $J = 15$ Hz, 1H, H_α), 6,89 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,83 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H).

Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H do intermediário chalcona **3**, em DMSO- d_6 , 200 MHz.

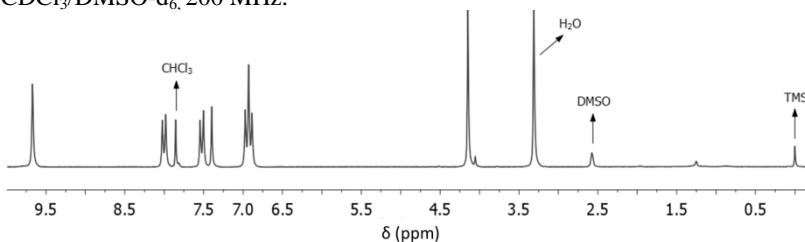


5.2.2. Preparação do 4,6-bis(4-(hidroxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (4)

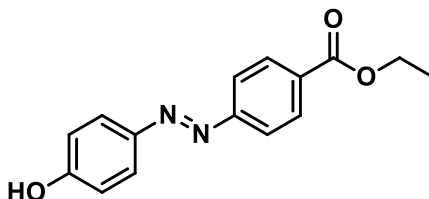


Em um balão de fundo redondo de 125 mL, foram adicionados NaOCH_3 (6,62 g; 122 mmol) e MeOH (50 mL). A mistura foi mantida sob agitação por alguns minutos. Em seguida, foram adicionados lentamente *trans*-4,4'-dihidroxichalcona (2,93 g; 12,2 mmol) e uma solução de malononitrila (0,81 g; 12,2 mmol) em MeOH (10 mL). A mistura reacional foi mantida, sob agitação, à temperatura ambiente por 12 h. Após este período, a mistura foi filtrada, para remoção do excesso de NaOCH_3 , e o filtrado foi rota-evaporado. O sólido resultante foi dissolvido em água e acidificado para HCl concentrado ($\text{pH} \approx 5$) para a obtenção de um precipitado amarelo esverdeado. O material bruto foi, então, filtrado a vácuo e purificado por recristalização em *i*PrOH/ H_2O e por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$ (100:5:1). *Rendimento*: 1,54 g (40 %) de um sólido bege. *RMN* ^1H (200 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$) δ : 9,67 (s, 2H, Ar-OH), 8,00 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s, 1H, Ar-H), 6,95 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 6,91 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar-H), 4,15 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H da cianopiridina **4**, em uma mistura de $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$, 200 MHz.



5.2.3. Preparação do (E)-4-[(4-hidroxifenil)diazenil]benzoato de etila (7)

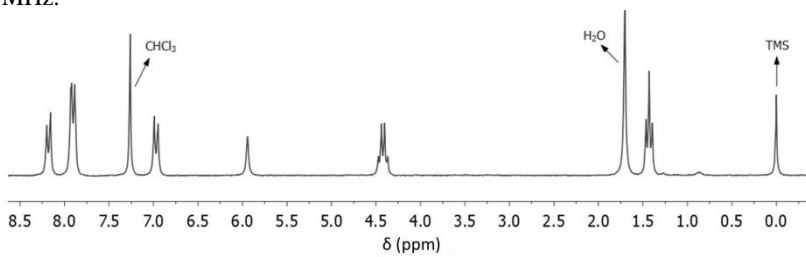


Em um banho de gelo foram mantidos três béqueres com três diferentes soluções sob agitação. *Solução 1*: HCl concentrado (10 mL) foi adicionado lentamente na mistura de *p*-aminobenzoato de etila (4,50 g; 27,3 mmol) e água destilada (30 mL). *Solução 2*: NaNO₂ (2,35 g; 34,1 mmol) em água destilada (15 mL). *Solução 3*: fenol (3,07 g; 32,6 mmol), K₂CO₃ (6,91 g; 50,0 mmol) em água destilada (100 mL).

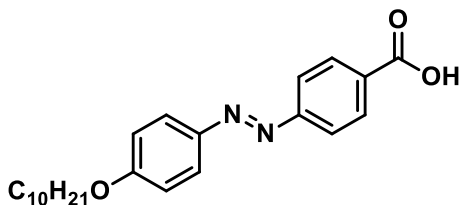
i) Cloreto de 4-(etoxicarbonil)benzenodiazônio (6): Sob agitação e em banho de gelo, a solução de nitrito de sódio (*solução 2*) foi lentamente gotejada para a solução contendo o *p*-aminobenzoato de etila (*solução 1*). Após a adição, a mistura foi mantida por 30 min em banho de gelo e sob agitação, resultando no sal de diazônio **6**.

ii) Formação do (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (7): O sal de diazônio **6** foi gotejado, lentamente (≈ 1 h), para a solução contendo o fenol (*solução 3*). Durante a adição, ocorreu a formação de espuma, sendo adicionado mais água e K₂CO₃ para conter a formação de tal. Após o término da adição, a mistura foi mantida, sob agitação, em banho de gelo por 2 h. Em seguida, HCl concentrado (4 mL) foi adicionado lentamente à mistura, obtendo um sólido alaranjado. O produto bruto foi, então, filtrado e purificado por meio de recristalização em EtOH/H₂O. *Rendimento*: 7,27 g (99%) de cristais de cor laranja-escuro. *RMN*⁻¹*H* (200 MHz, CDCl₃) δ : 8,18 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,91 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,90 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 5,94 (s, 1H, Ar-OH), 4,42 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, -OCH₂-), 1,43 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, -CH₃).

Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H do azo intermediário **7**, em CDCl_3 , 200 MHz.



5.2.4. Preparação do Ácido 4-[(E)-(4-deciloifenil)diazenil]benzoico (9a)

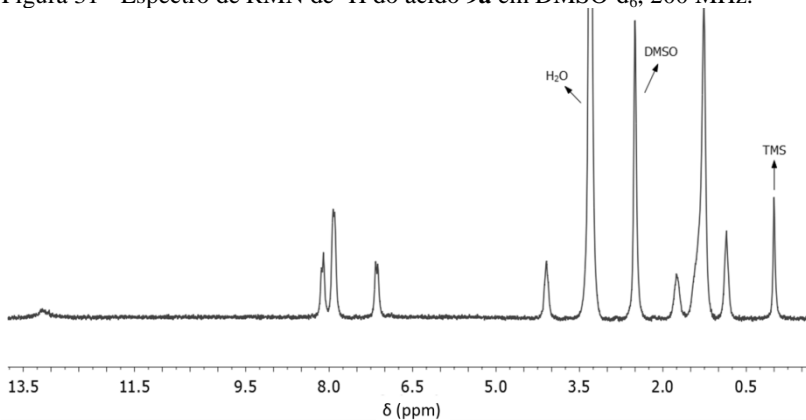


i) Alquilação do (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (7): Em um balão, de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados o intermediário **7** (3,51 g; 13,0 mmol) e butanona (100 mL) mantendo a mistura sob agitação. Após alguns minutos, foram adicionados K_2CO_3 (3,40 g; 24,6 mmol) e 1-bromodecano (3,44 mL; 15,5 mmol) respectivamente, sob agitação intensa. A suspensão foi refluxada por aproximadamente 24 horas. Após este período, a mistura reacional foi filtrada e o sólido foi lavado com butanona quente em abundância. O solvente foi então rota-evaporado e o produto bruto alaranjado foi purificado por recristalização em *n*-hexano. *Rendimento:* 4,96 g (93 %) de um sólido laranja-claro.

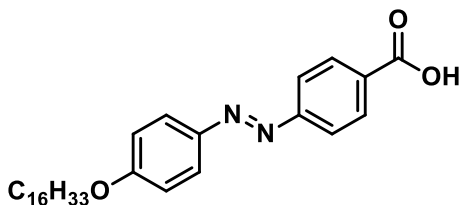
ii) Hidrólise básica do (E)-4-((4-deciloifenil)diazenil)benzoato de etila (8a): Em um balão, de fundo redondo de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados KOH (3,39 g; 60,4 mmol) e uma mistura de EtOH/H₂O (2:1). A mistura foi mantida sob agitação e refluxo intenso por 24 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida e a mistura reacional foi vertida em 500 mL de água/gelo. A solução resultante foi acidificada a pH \approx 3 com solução aquosa de HCl (10%) e mantida sob agitação por 48 h (com monitoramento do pH). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância, seco em estufa a vácuo, para a remoção da água residual. A partir da análise de MOLP foi observado uma grande quantidade do sal ((E)-4-((4-deciloifenil)diazenil)benzoato de potássio), logo, o sólido alaranjado foi solubilizado em uma mistura THF/H₂O (20:1), acidificado, novamente, a pH \approx 3 e mantido sob agitação à temperatura ambiente por mais 12 h. Após este período, a mistura foi vertida em 500 mL de água/gelo e o precipitado foi filtrado e seco em estufa a vácuo. O produto bruto foi purificado por extração sólido/líquido, sendo adicionado MeOH. A mistura foi aquecida até a ebulição (para solubilizar as impurezas) e após atingindo a temperatura

ambiente, o material foi filtrado. *Rendimento*: 4,51 g (98%) de um sólido laranja-claro. *RMN-¹H* (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13,16 (sinal largo, 1H, Ar-COOH), 8,12 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar-H), 8,01 – 7,82 (m, 4H, Ar-H), 7,14 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 4,18 – 3,95 (m, 2H, -CH₂-O-), 1,89 – 1,61 (m, 2H, -CH₂-CH₂O-), 1,58 – 1,08 (m, 14H, -CH₂-), 0,99 – 0,72 (m, 3H, -CH₃).

Figura 31 - Espectro de RMN de ¹H do ácido **9a** em DMSO-*d*₆, 200 MHz.

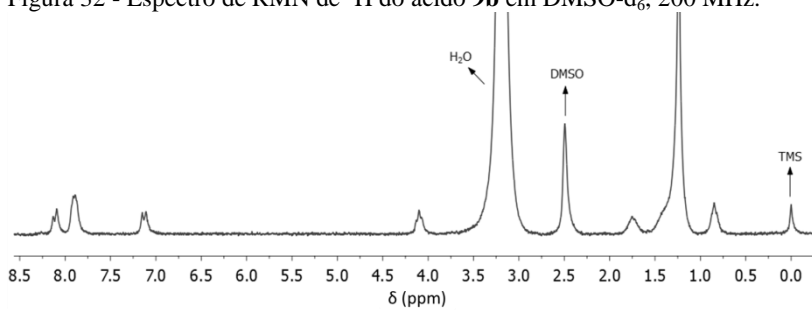


5.2.5. Preparação do Ácido 4-[(E)-(4-hexadeciloxifenil)diazenil]benzoico (9b)

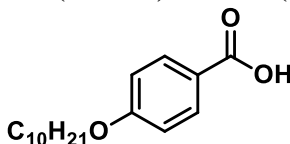


i) Alquilação do (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (7): Em um balão, de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador e sob agitação intensa, foram adicionados o composto **7** (3,50 g; 13,0 mmol) e butanona (100 mL). Após alguns minutos, foram adicionados, K_2CO_3 (3,40 g; 24,6 mmol) e 1-bromohexadecano (4,80 mL; 15,7 mmol), respectivamente. A suspensão foi mantida sob agitação e refluxo por 33 horas. Após este período, a mistura reacional foi filtrada e o sólido lavado com butanona quente em abundância. O solvente foi então rota-evaporado e o sólido bruto alaranjado foi utilizado sem purificação.

ii) Hidrólise básica do (E)-4-((4-hexadeciloxifenil)diazenil)benzoato de etila (8b): Em um balão, de fundo redondo de 500 mL equipado com condensador e sob agitação e refluxo intenso, foram adicionados KOH (3,63 g; 64,8 mmol) e uma mistura de EtOH/H₂O (2:1). Após 24 h de reação, parte do solvente foi evaporado à pressão reduzida. O material resultante foi vertido em uma mistura de água/gelo (500 mL) e acidificado a pH \approx 3, com solução aquosa de HCl (10%). A suspensão foi mantida sob agitação por 24 h (com o pH ajustado a \approx 3). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância, seco em estufa a vácuo para a remoção da água residual. O sólido alaranjado foi solubilizado em uma mistura de THF/H₂O (20:1) e mantido sob forte agitação e pH \approx 3 por 12 h. Após este período, a mistura reacional foi vertida em uma mistura de água/gelo (500 mL), então, o precipitado obtido foi filtrado e seco em estufa a vácuo. O produto bruto foi purificado por extração sólido/líquido, sendo adicionado EtOH. A mistura foi aquecida até a ebulição (para solubilizar as impurezas) e após atingir a temperatura ambiente, o material foi filtrado. *Rendimento:* 6,04 g (94%) de um sólido laranja-claro. *RMN-¹H (200 MHz, DMSO-d₆)* δ : 8,11 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,99 – 7,80 (m, 4H, Ar-H), 7,13 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,10 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -CH₂O-), 1,88 – 1,61 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 1,55 – 1,10 (m, 26H, -CH₂-), 0,85 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H, -CH₃).

Figura 32 - Espectro de RMN de ^1H do ácido **9b** em DMSO-d_6 , 200 MHz.

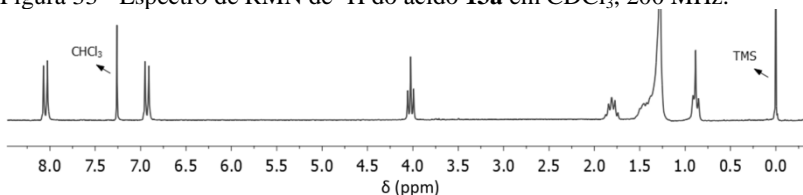
5.2.6. Preparação do Ácido 4-(deciloxi)benzoico (13a)



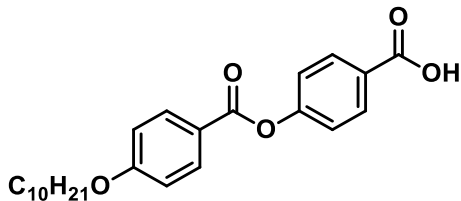
i) Alquilação do 4-(hidroxi)benzoato de metila (11): Em um balão, de fundo redondo de 125 mL equipado com condensador, foram adicionados o composto **11** (1,66 g; 10,9 mmol), K_2CO_3 (2,91 g; 21,1 mmol) e butanona (50 mL), a suspensão foi mantida sob agitação por alguns minutos. Em seguida, foi adicionado 1-bromodecano (2,50 mL; 12,0 mmol) e a reação foi mantida sob refluxo por 24 h. Após este período, a mistura reacional foi filtrada, lavada com butanona quente em abundância. O solvente foi então rota-evaporado e o óleo foi utilizado sem purificação.

ii) Hidrólise básica do 4-(deciloxi)benzoato de metila (12a): Ao balão contendo o composto **12a** foram adicionados KOH (1,84 g; 32,7 mmol), e uma mistura de MeOH/ H_2O (2:1). A reação foi mantida sob agitação e refluxo intenso por 24 horas. Por fim, parte do solvente foi removido, à pressão reduzida, e o produto vertido em uma mistura de água/gelo (500 mL). A solução resultante, foi acidificada a $pH \approx 1$ com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água em abundância e seco em estufa a vácuo. O produto bruto foi solubilizado em uma mistura THF/ H_2O (20:1), acidificado, novamente, a $pH \approx 1$ e mantido sob agitação à temperatura ambiente por 12 h. Em seguida, a suspensão foi vertida em uma mistura de água/gelo (500 mL) e o precipitado foi filtrado, seco em estufa a vácuo e recristalizado em uma mistura de *i*PrOH/ H_2O . *Rendimento:* 1,27 g (42%) de um sólido branco. *RMN- 1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ :* 8,05 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,93 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 1,81 (quint, $J = 6,4$ Hz, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 1,56 – 1,16 (m, 14H, $-CH_2-$), 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H, $-CH_3$).

Figura 33 - Espectro de RMN de 1H do ácido **13a** em $CDCl_3$, 200 MHz.

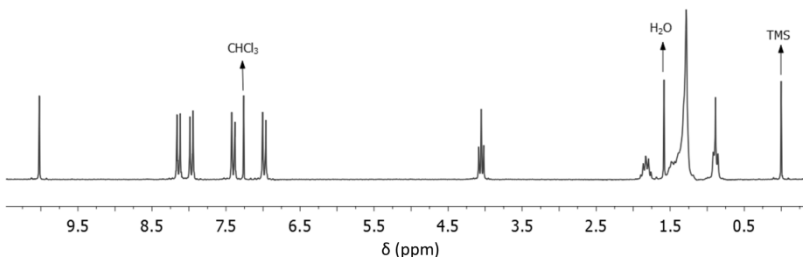


5.2.7. Preparação do Ácido 4-(4-deciloxi)benzoico (15a)



i) *Esterificação do ácido 4-(4-deciloxi)benzoico (13a)*: Em um balão, de duas bocas de 100 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados na seguinte ordem: o ácido **13a** (1,27 g; 4,36 mmol), 4-hidroxibenzaldeído (0,56 g; 4,59 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,0577 g; 0,472 mmol) e CH_2Cl_2 seco (30 mL). Após alguns minutos sob agitação à temperatura ambiente, foi adicionado *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (1,00 g; 4,85 mmol) dissolvido em CH_2Cl_2 seco (10 mL) (observando-se uma diminuição na turbidez da mistura). A suspensão foi mantida, sob agitação, à temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, o sólido foi filtrado e lavado com CH_2Cl_2 . O solvente foi então rota-evaporado, à pressão reduzida, e o produto bruto esbranquiçado foi purificado por meio de cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano (9:1). *Rendimento*: 1,46 g (88%) de um sólido branco. *RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3)* δ : 10,02 (s, 1H, Ar-CHO), 8,14 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,83 (quint, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,50 – 1,18 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

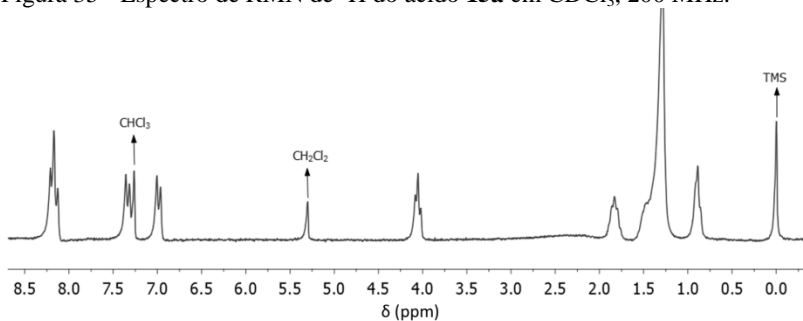
Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H do aldeído **14a** em CDCl_3 , 200 MHz.



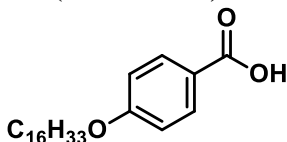
ii) *Oxidação do 4-(4-deciloxi)benzaldeído (14a)*: O aldeído **14a** (1,36 g; 3,56 mmol) foi solubilizado, sob agitação, em uma mistura de acetona/THF (30:6,5 mL), então, KMnO_4 (0,67 g; 4,24 mmol) foi

adicionado e a reação foi mantida à temperatura ambiente por 4 h. Ao final deste período, foram adicionados, lentamente, uma solução aquosa saturada de NaHSO_3 (15 mL) e água destilada (30 mL). A mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi vertida em de solução aquosa de HCl (100 mL, 5%) e mantida sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o precipitado foi filtrado, lavando com água em abundância, seco e purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de CHCl_3/n -hexano (9:1). *Rendimento*: 0,90 g (59%) de um sólido branco. *RMN- ^1H* (200 MHz, CDCl_3) δ : 8,19 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar-H), 8,15 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar-H), 7,34 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,95 – 1,72 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,60 - 1,20 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Figura 35 - Espectro de RMN de ^1H do ácido **15a** em CDCl_3 , 200 MHz.

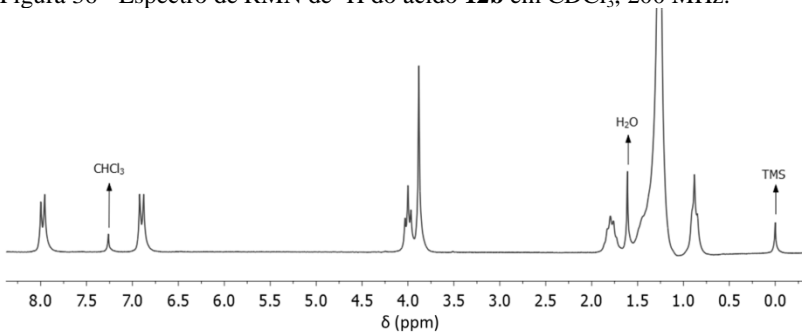


5.2.8. Preparação do Ácido 4-(hexadeciloxi)benzoico (**13b**)



*i) Alquilação do 4-(hidroxi)benzoato de metila (**11**):* Em um balão, de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados o composto **11** (3,04 g; 20,0 mmol) e butanona (100 mL). A mistura foi mantida sob agitação por alguns minutos, então, foram adicionados K_2CO_3 (5,18 g; 37,5 mmol) e 1-bromohexadecano (7,23 mL; 23,7 mmol). A suspensão foi mantida sob refluxo e agitação intensa por 24 h. Após este período, a mistura reacional foi filtrada e lavada com butanona quente em abundância. O solvente foi então rotavaporado e o sólido amarelado resultante foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e *n*-hexano. *Rendimento:* 5,24 g (70%) de um sólido branco. *RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃)* δ : 7,98 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 6,90 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,00 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, -CH₂O-), 3,88 (s, 3H, -COOCH₃), 1,96 – 1,65 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 1,55 – 1,10 (m, 26H, -CH₂-), 0,86 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H, -CH₃).

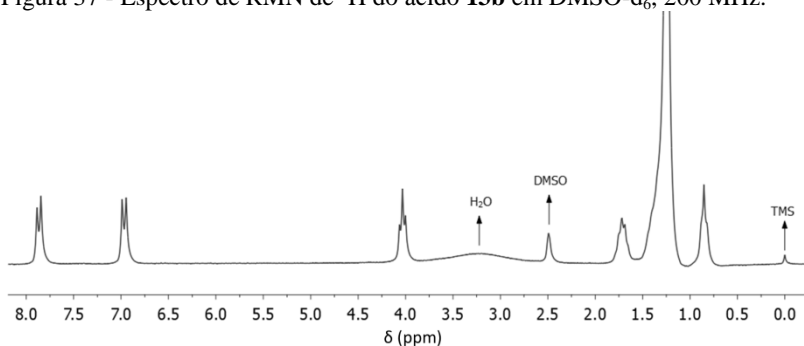
Figura 36 - Espectro de RMN de ¹H do ácido **12b** em CDCl₃, 200 MHz.



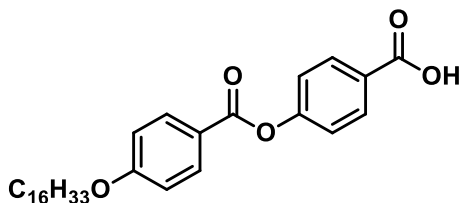
*ii) Hidrólise básica do 4-(hexadeciloxi)benzoato de metila (**12b**):* Em um balão, de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados o composto **12b** (5,14 g; 13,6 mmol), KOH (3,98 g; 69,6 mmol) e uma mistura de MeOH/H₂O (2:1). A reação foi mantida sob agitação e refluxo intenso por 24 h. Por fim, parte do solvente foi evaporado, à pressão reduzida, e o produto vertido em uma mistura de água/gelo (500 mL). A solução obtida foi acidificada a pH \approx 1, com uma solução aquosa de HCl (10 %), e mantida sob agitação por 12 h. Em

seguida, o precipitado formado foi filtrado, lavado com água em abundância e seco em estufa a vácuo, para a remoção da água residual. O produto bruto foi recristalizado em uma mistura de *i*PrOH/H₂O. *Rendimento*: 2,88 g (57%) de um sólido branco. *RMN-¹H* (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7,87 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H, -CH₂O-), 1,85 – 1,59 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 1,52 – 1,10 (m, 26H, -CH₂-), 0,84 (t, *J* = 6,0 Hz, 3H, -CH₃).

Figura 37 - Espectro de RMN de ¹H do ácido **13b** em DMSO-*d*₆, 200 MHz.

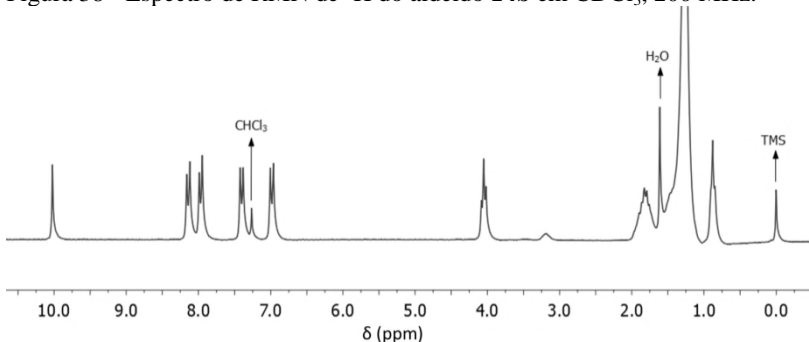


5.2.9. Preparação do Ácido 4-(4-hexadeciloxibenzoiloxi)benzoico (15b)



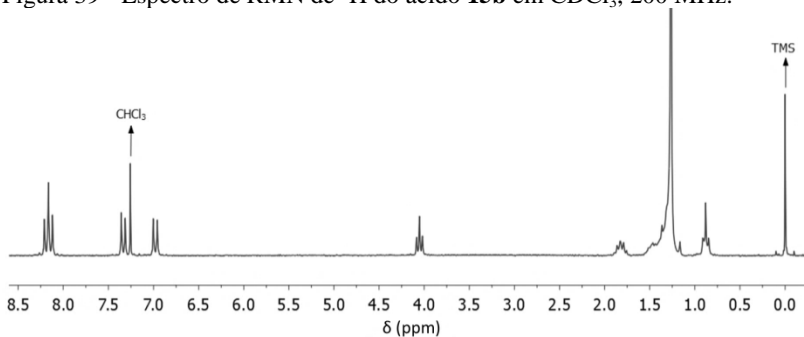
i) *Esterificação do ácido 4-(hexadeciloxi)benzoico (13b)*: Em um balão, de duas bocas de 100 mL, sob agitação e argônio, foram adicionados na seguinte ordem: ácido **13b** (2,88 g; 7,94 mmol), 4-hidroxibenzaldeído (1,02 g; 8,34 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,044 g; 0,359 mmol) e CH_2Cl_2 seco (30 mL). Após alguns minutos, foi adicionado uma solução de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (0,81 g; 3,95 mmol) em CH_2Cl_2 seco (10 mL), observando-se uma diminuição na turbidez da mistura. A suspensão foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Após este período, o sólido foi filtrado e lavado com CH_2Cl_2 , então, o solvente foi rota-evaporado, à pressão reduzida, resultando em um sólido esbranquiçado. O qual foi purificado por meio de cromatografia em coluna com sílica gel, utilizando uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano (9:1). *Rendimento*: 2,03 g (55%) de um sólido branco. *RMN* ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 10,02 (s, 1H, Ar-CHO), 8,14 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 2,02 – 1,67 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,50 – 1,00 (m, 29H, $-\text{CH}_2-$), 0,86 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Figura 38 - Espectro de RMN de ^1H do aldeído **14b** em CDCl_3 , 200 MHz.



ii) *Oxidação do 4-(4-hexadeciloxibenzoiloxi)benzaldeído (14b)*: O aldeído **14b** (1,93 g; 4,14 mmol) foi solubilizado em uma mistura de acetona/THF (50:10 mL) sob agitação, em seguida, foi adicionado KMnO_4 (0,88 g; 5,60 mmol) e a reação foi mantida à temperatura ambiente por 2 h. Após este período, foi adicionado mais KMnO_4 (0,20 g; 1,29 mmol) e deixado reagir por mais 2 h. Logo após, foram adicionados, lentamente, uma solução aquosa saturada de NaHSO_3 (15 mL) e água destilada (30 mL) e a mistura foi mantida sob agitação por mais 30 min. Por fim, a mistura reacional foi vertida em uma solução aquosa de HCl (150 mL, 10%) e permaneceu, sob agitação, por mais 30 min. O precipitado resultante foi filtrado, lavando com água em abundância, seco e passado através de uma pequena coluna de sílica gel com uma mistura de CHCl_3/n -hexano (95:5). O produto foi ainda recristalizado em uma mistura de *i*PrOH/ H_2O . *Rendimento*: 1,13 g (54%) de um sólido branco. *RMN- ^1H* (200 MHz, CDCl_3) δ : 8,19 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 8,14 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,34 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,87 (quint, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,57 – 1,19 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H do ácido **15b** em CDCl_3 , 200 MHz.

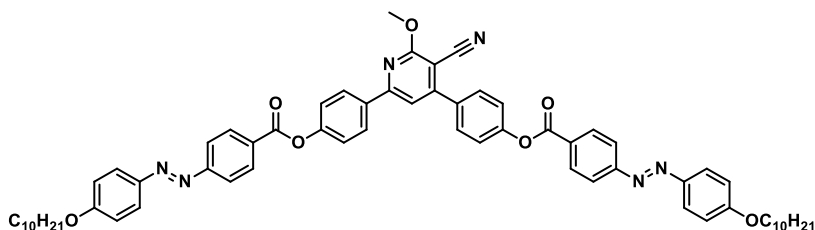


5.2.10. Procedimento geral para obtenção dos compostos finais

i) Preparação do Cloreto de Ácido: Em um balão, de duas bocas de 100 mL, sob agitação e argônio, foram adicionados o ácido **9a** (0,81 g; 2,13 mmol), CH₂Cl₂ seco (20 mL), cloreto de oxalila (0,36 mL; 4,26 mmol) e 1 gota de DMF. A mistura foi mantida, sob agitação, à temperatura ambiente por 4 h. Em seguida, o solvente foi destilado e o material foi completamente seco, à pressão reduzida, em meio anidro. O sólido alaranjado obtido de forma quantitativa (**10a**) foi utilizado assim que preparado.

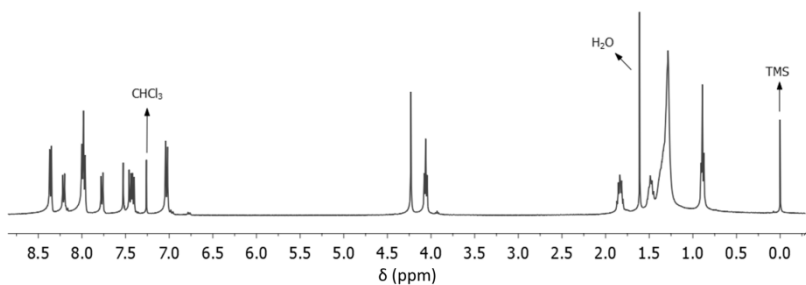
*ii) Formação do **10AECPy**:* Para o balão contendo o cloreto de ácido **10a** (0,85 g; 2,13 mmol; 2,2 eq), sob agitação e argônio, foram adicionados a cianopiridina **4** (0,31 g; 0,968 mmol; 1 eq), CH₂Cl₂ seco (30 mL), trietilamina seca (1 mL) e três cristais de DMAP. A solução foi mantida, sob agitação, à temperatura ambiente por 24 h. Após este período, a solução foi rota-evaporada e o sólido alaranjado formado foi purificado.

5.2.10.1. Composto final 4,6-bis(4-(4-[(E)-(4-deciloxyfenil)diazenil]benzoiloxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**10AECPy**)

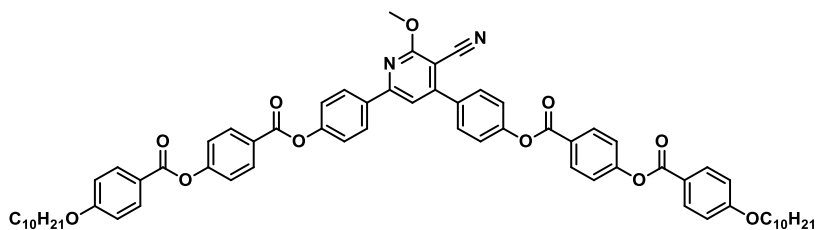


O produto bruto foi obtido seguindo o procedimento descrito anteriormente para o composto **10AECPy** (utilizando o cloreto de ácido **10a** e a cianopiridina **4**). Purificado por extração sólido/líquido em MeOH quente, por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de CH₂Cl₂/*n*-hexano (9:1) e por recristalização em tolueno. *Rendimento*: 0,47 g (46%) de um sólido alaranjado. *RMN*¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,36 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,21 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,97 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,77 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,53 (s, 1H, Ar-H), 7,45 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,41 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 4,23 (s, 3H, -OCH₃), 4,06 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, -CH₂O-), 1,83 (quint, *J* = 6,5 Hz, 4H, -CH₂CH₂O-), 1,57 – 1,43 (m, 4H, -CH₂-), 1,43 – 1,10 (m, 24H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H, -CH₃).

Figura 40 - Espectro de RMN de ¹H do composto final **10AECPy** em CDCl₃, 400 MHz.

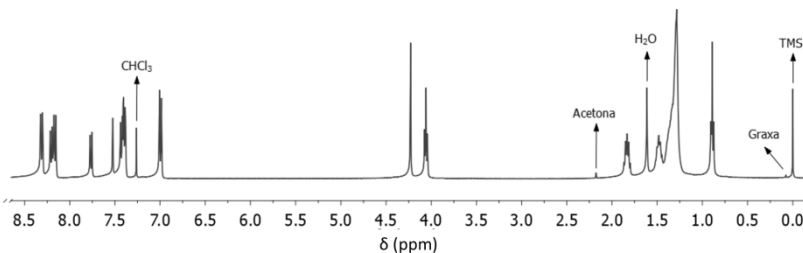


5.2.10.2. Composto final 4,6-bis(4-[4-(4-deciloxi)benzoiloxi]fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**10BECPy**)

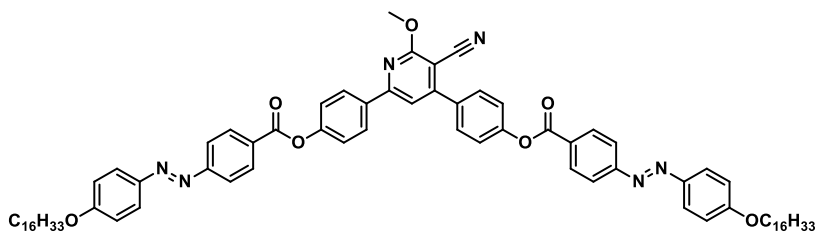


O produto bruto foi obtido seguindo o procedimento descrito anteriormente para o composto **10AECPy** (utilizando o cloreto de ácido **16a** e a cianopiridina **4**, 1,04 mmol). Purificado por extração sólido/líquido em EtOH quente e por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de CHCl_3/n -hexano (9:1). *Rendimento*: 0,30 g (30%) de um sólido branco. *RMN*¹H (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,31 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H, Ar-H), 8,20 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 8,16 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 7,76 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (s, 1H, Ar-H), 7,43 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,39 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H, Ar-H), 6,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 4,23 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4,06 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,83 (quint, $J = 6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,53 – 1,43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,43 – 1,20 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

Figura 41 - Espectro de RMN de ¹H do composto final **10BECPy** em CDCl_3 , 400 MHz.

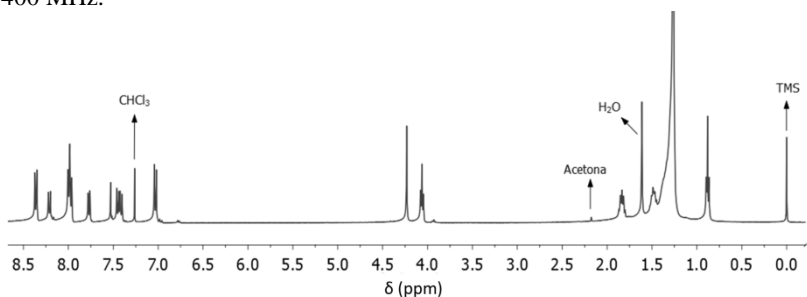


5.2.10.3. Composto final 4,6-bis(4-(4-[(E)-(4-hexadeciloxifenil)diazenil]benzoiloxi)fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**16AECy**)

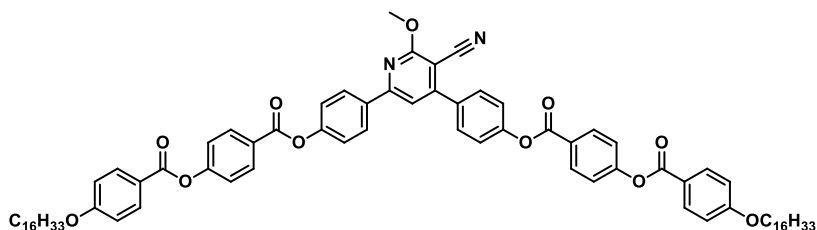


O produto bruto foi obtido seguindo o procedimento descrito anteriormente para o composto **10AECy** (utilizando o cloreto de ácido **10b** e a cianopiridina **4**, 1,00 mmol). Purificado por extração sólido/líquido em EtOH quente e por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de CHCl_3/n -hexano (85:15), seguido por recristalização em tolueno. *Rendimento*: 0,77 g (65%) de um sólido alaranjado. *RMN*¹*H* (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,36 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar-H), 8,21 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar-H), 7,97 (d, $J = 9,1$ Hz, 4H, Ar-H), 7,77 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,53 (s, 1H, Ar-H), 7,45 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,41 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d, $J = 9,1$ Hz, 4H, Ar-H), 4,23 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4,06 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,83 (quint, $J = 6,5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,54 – 1,43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,43 – 1,18 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

Figura 42 - Espectro de RMN de ¹H do composto final **16AECy** em CDCl_3 , 400 MHz.

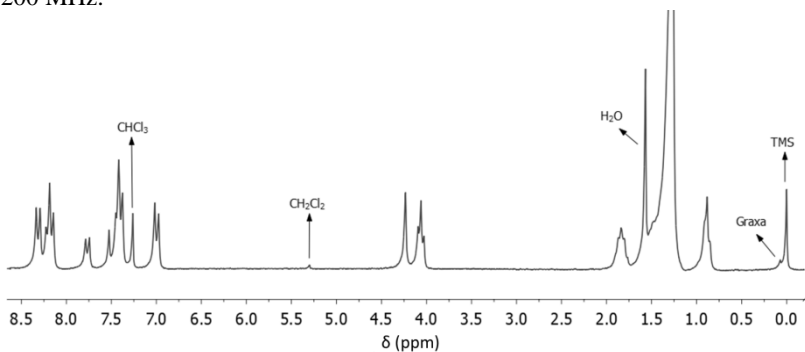


5.2.10.4. Composto final 4,6-bis(4-[4-(4-hexadeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]fenil)-2-metoxinicotinonitrila (**16BECPy**)



O produto bruto foi obtido seguindo o procedimento descrito anteriormente para o composto **10AECPy** (utilizando o cloreto de ácido **16b** e a cianopiridina **4**, 0,817 mmol). Purificado por extração sólido/líquido em EtOH quente e por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano (85:15 no início e 90:10 no fim). *Rendimento*: 0,70 g (70%) de um sólido amarelo-pálido. *RMN* ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 8,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar-H), 8,26 – 8,10 (m, 6H, Ar-H), 7,76 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (s, 1H, Ar-H), 7,50 – 7,34 (m, 8H, Ar-H), 7,00 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar-H), 4,23 (s, 3H, -OCH₃), 4,06 (t, $J = 6,3$ Hz, 4H, -CH₂O-), 2,00 – 1,71 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 1,54 – 1,15 (m, 52H, -CH₂-), 0,88 (t, $J = 5,6$ Hz, 6H, -CH₃).

Figura 43 - Espectro de RMN de ^1H do composto final **16BECPy** em CDCl_3 , 200 MHz.



REFERÊNCIAS

1. Jákli, A. Electro-optical properties and possible applications of bent-core liquid crystals. *SPIE Newsroom*, 2011.
2. Etxebarria, J., Ros, M. B. Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2919–2926.
3. Takezoe, H. Polar liquid crystals – ferro, antiferro, banana, and columnar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2017, **646**, 46-65.
4. Vorländer, D. Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzol-Abkömmlingen. *Jahrg.* 1929, **62**, 2831–2835.
5. Matsuzaki, H., Matsunaga, Y. New mesogenic compounds with unconventional molecular structures 1,2-Phenylene and 2,3-naphthylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds. *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 105–120.
6. Kuboshita, M., Matsunaga, Y., Matsuzaki, H. Mesomorphic behavior of 1,2-phenylenebis[4-(4-alkoxybenzolideneamino)benzoates]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **199**, 319–326.
7. Takezoe, H., Takanishi, Y. Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 597–625.
8. Achten, R. Banana-shaped Liquid Crystals. 2006, 1-154.
9. Gimero, N. & Ros, B. Chemical structures, mesogenic properties, and synthesis of liquid crystals with bent-core structures. *Handb. Liq. Cryst.*: 8, 2014, vol. 7, 1-75.
10. Gorecka, E., Vaupotic, N., Pocięcha, D. Smectic phases of bent-core liquid crystals. *Handb. Liq. Cryst.*: 8, 2014, vol. 7, 1-33.
11. Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W. Banana-shaped compounds - a new field of liquid crystals. *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707–724.
12. Reddy, R. A., Tschierske, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907–961.
13. Gorecka, E., Pocięcha, D., Vaupotic, N. Columnar liquid crystalline phases made of bent-core mesogens. *Handb. Liq. Cryst.*: 8, 2014, vol. 7, 1–26.
14. Ros, M. B., Serrano, J. L., Rosario de la Fuente, M., Folcia, C. L. Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 5093–5098.
15. Nádasi, H., Weissflog, W., Eremin, A., Pelzl, G., Diele, S., Das, B., Grande, S. Ferroelectric and antiferroelectric “banana phases” of

- new fluorinated five-ring bent-core mesogens. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1316–1324.
16. Kumar, S. & Gowda, A. N. The chemistry of bent-core molecules forming nematic liquid crystals. *Liq. Cryst. Rev.*, 2015.
 17. Gimeno, N., Clemente, M. J., Forcén, P., Serrano, J. L., Ros, M. B. On the supramolecular packing of bent-shaped molecules: the influence of the central bent-core on the liquid crystalline behaviour. *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2007–2014.
 18. Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Laguerre, M., Nguyen, H. T., Achard, M. F. New banana-shaped thiobenzoate liquid crystals with B₆, B₁ and B₂ phases. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2946–2950.
 19. Taylor, P. *et al.* Physical characterization of B₁ and B₂ phases in a newly synthesized series of banana shaped molecules. *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 103–113.
 20. Vijaysrinivasan, M., Kannan, P., Roy, A. Dual switchable six-ring bent-core liquid crystals with azo linkages exhibiting B₁ and B₂ mesophases. *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 1465–1475.
 21. Nagaveni, N. G., Prasad, V., Roy, A. Azo functionalised achiral bent-core liquid crystals: observation of photo-induced effects in B₇ and B₂ mesophases. *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 1405–1416.
 22. Ahipa, T. N. & Adhikari, A. V. Trihydrazone functionalized cyanopyridine discoids: synthesis, mesogenic and optical properties. *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 495–500.
 23. Ahipa, T. N., Kumar, V., Adhikari, A. V. Synthesis, structural analysis and solvatochromic behaviour of 4,6-bis (4-butoxyphenyl)-2-methoxynicotinonitrile mesogen. *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 31–38.
 24. Ahipa, T. N., Adhikari, A. V. 2-Methoxypyridine derivatives: synthesis, liquid crystalline and photo-physical properties. *New J. Chem.*, 2014, **38**, 5018–5029.
 25. Kozhevnikov, V. N., Cowling, S. J., Karadakov, P. B., Bruce, D. W. Mesomorphic 1,2,4-triazine-4-oxides in the synthesis of new heterocyclic liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1703–1710.
 26. Ahipa, T. N., Adhikari, A. V. Synthesis and mesomorphism of new 2-methoxy-3-cyanopyridine mesogens. *Proc. of SPIE*, 2012, **8279**, 1–10.
 27. Ahipa, T. N., Kumar, V., Adhikari, A. V. New columnar liquid crystal materials based on luminescent 2-methoxy-3-cyanopyridines. *Struct Chem*, 2014, **25**, 1165–1174.
 28. Coelho, R. L., Westphal, E., Mezalira, D. Z., Gallardo, H.

- Polycatenar liquid crystals based on bent-shaped chalcone and cyanopyridine molecules. *Liq. Cryst.*, 2017, **44**, 405–416.
29. Coelho, R. L. Síntese, caracterização e estudo de novos cristais líquidos curvados e/ou policatenares derivados de chalcona e cianopiridina. *UFSC*, 2016.
 30. Voltolini, B. G. Síntese de análogos a chalconas via condensação aldólica, caracterização e avaliação do seu potencial como inibidores da enzima Yoph de *Yersinia* sp. *UFSC*, 2014.
 31. Smith, M. B., March, J. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. *Wiley-Interscience*, 2007, 1-2190.
 32. Narender, T., Reddy, K. P. A simple and highly efficient method for the synthesis of chalcones by using borontrifluoride-etherate. *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 3177–3180.
 33. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. Introduction to spectroscopy. *Cengage Learning*, 1996, Fifth edition, 1-689.
 34. Al-Arab, M. M. A facile synthesis of 6-alkoxy-2,4-diaryl-5-cyanopyridine. *J. Heterocyclic Chem.*, 1989, **26**, 1665–1673.
 35. Feng, H., Li, Y., Van der Eycken, E. V., Peng, Y., Song, G. Synthesis of polysubstituted pyridines under combined microwave and ultrasound irradiation: K_2CO_3 -promoted tandem addition/cyclization/hydrogen shift process. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 1160–1162.
 36. Srinivasa, H. T., Hariprasad, S. Bent-shaped molecules with terminal trimethylsilyl group: synthesis and characterisation. *Res. J. Chem. Sci.*, 2016, **6(12)**, 25–31.
 37. Trišović, N. *et al.* Investigation of supramolecular architectures of bent-shaped pyridine derivatives: from a three-ring crystalline compound towards five-ring mesogens. *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6977–6985.
 38. Sadashiva, B. K., Murthy, H. N. S., Dhara, S. Effect of lateral substituents on the mesophases formed by some achiral banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 483–487.
 39. Godbert, N. *et al.* LCDiXRay: a user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. *J. Appl. Cryst.*, 2014, **47**, 668–679.
 40. Dierking, I. Textures of Liquid Crystals. *Wiley-VCH*, 2003, 1-213.
 41. Niwano, H. *et al.* Chiral memory on transition between the B_2 and

- B₄ phases in an achiral banana-shaped molecular system. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14889-14896.
42. Piccionello, A. P. *et al.* Synthesis of fluorinated bent-core mesogens (BCMs) containing the 1,2,4-oxadiazole ring. *J. Heterocyclic Chem.*, 2015, **00**.
43. Reddy, M. K. *et al.* Structural investigation of resorcinol based symmetrical banana mesogens by XRD, NMR and polarization measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 5236–5247.
44. Niezgoda, I., Pociecha, D., Galewski, Z. Monotropic or enantiotropic mesophases? Liquid-crystalline and solid state polymorphism 4-chloro-1,3-phenylenebis-[4-(4-alkyloxyphenylazo) benzoates. *Thermochim. Acta*, 2014, **587**, 59–66.