

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EDSON DE OLIVEIRA ZALDGUIER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS
LÍQUIDOS FOTOATIVOS DERIVADOS DO
HETEROCICLO TETRAZOL**

**CRICIÚMA
2020**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EDSON DE OLIVEIRA ZALDGUER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS
LÍQUIDOS FOTOATIVOS DERIVADOS DO
HETEROCICLO TETRAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Alexandre G. Dal-Bó

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano S. Rodembusch

Área de concentração: Tecnologia de Materiais

**CRICIÚMA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Z22s Zaldguer, Edson de Oliveira.

Síntese e caracterização de cristais líquidos fotoativos derivados do heterociclo tetrazol / Edson de Oliveira Zaldguer. - 2020. 89 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.
Coorientação: Fabiano S. Rodembusch.

1. Cristais líquidos. 2. Tetrazol. 3. Compostos orgânicos fotoativos. 4. Fluorescência. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.11295

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

EDSON DE OLIVEIRA ZALDGUIER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS
FOTOATIVOS DERIVADOS DO HETEROCICLO TETRAZOL**

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

Criciúma, SC, 27 de agosto de 2020.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC



Prof. Eduardo Zapp
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dedico esta dissertação a minha esposa Franciele e minha filha Cecília pelo apoio e paciência pelas horas ausentes dedicadas a este sonho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó, gratidão pela oportunidade de realização deste mestrado e por fazer parte desta etapa em minha vida, muito obrigado.

Aos meus amigos Rodrigo Duarte e Rodrigo Cercena, pelos ensinamentos passados durante esta jornada o meu muito obrigado.

Aos meus amigos de aulas do mestrado Enio e Priscila, pelo compartilhamento dessa experiência sensacional.

Aos colegas de iniciação científica que passaram pelo grupo de pesquisa e pelos que ainda fazem parte e deram o suporte no andamento dos experimentos, Ketrin, Debora e Carol.

E aos demais membros do grupo de pesquisa LAPP.

Aos meus colegas Fabiano (Fabianinho), Claudia e ao meu coorientador Fabiano pelo apoio na realização da parte experimental desenvolvida na UFRGS.

A UNESC e a UFRGS pela infraestrutura fornecida para realização das análises.

A CELESC através do projeto P&D 05697-0717/2017.

Aos professores do PPGCEM pela contribuição na minha formação.

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade científica, porque assim poderá se tornar uma máquina útil, mas não uma personalidade harmoniosamente desenvolvida. É necessário que o estudante adquira uma compreensão dos valores éticos, um sentido daquilo que vale a pena ser vivido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. Sem cultura moral, não há solução para os grandes problemas humanos.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de três novos compostos orgânicos fotoativos contendo o heterociclo tetrazol alquilado, grupo este sendo bom doador de elétrons. A rota sintética planejada envolveu seis etapas, com bons rendimentos reacionais em todas elas, acima de 70%. Todos os compostos foram caracterizados por técnicas de infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). As propriedades térmicas dos três materiais funcionais foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Os novos compostos apresentaram boa estabilidade térmica e propriedades líquido-cristalinas. Suas propriedades ópticas foram caracterizadas por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e de emissão de fluorescência. Os compostos obtidos apresentaram máximos de absorção localizados na região do ultravioleta com coeficiente de absorção molar em torno de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, referente a transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$. Os compostos são fluorescentes na região de 357 – 417 nm, com rendimento quântico inferior a 3%. A partir dos resultados fotofísicos, os compostos obtidos apresentam grande potencial para aplicação em sensores ópticos.

Palavras-chave: materiais funcionais, cristal-líquido, fluorescência, tetrazol.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of three new organic photoactive compounds containing the alkylated tetrazole heterocycle, a group that is a good electron donor. The synthetic route involved six steps, with good yields, above 70%. All compounds were characterized by infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR) and high-resolution mass spectrometry (HRMS) techniques. The thermal properties of the three compounds were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and polarized light optical microscopy (MOLP). The new compounds showed good thermal stability and liquid-crystalline properties. Their optical properties were characterized by ultraviolet and visible absorption (UV-Vis) and fluorescence emission spectroscopies. The compounds presented absorption maxima located in the ultraviolet region with molar extinction coefficient around $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, related to π - π^* electronic transitions. The compounds are fluorescent in the region of 357 - 417 nm, with a fluorescence quantum yield of less than 3%. The photophysical characterization allowed envisaging these compounds as potential optical sensors.

Keywords: functional materials, liquid crystal, fluorescence, tetrazoles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Benzoato de colesterila.....	15
Figura 2 - Ordem molecular: Cristal, Cristal Líquido, Líquido Isotrópico e Gás	16
Figura 3 - Laurato de potássio.....	17
Figura 4 - Modelo geral de um cristal líquido calamítico	18
Figura 5 – Molécula líquido cristalina com mesofase nemática e esmética	19
Figura 6 - Texturas SmA, SmC, Nemática e Gotas.....	19
Figura 7 - Cristal líquido discótico.....	20
Figura 8 - Fase nemática discótica	21
Figura 9 - Texturas típicas de CLDs	21
Figura 10 - Cristais líquidos não convencionais.....	22
Figura 11 - Formas tautoméricas do anel tetrazol	23
Figura 12 - Rota sintética desenvolvida para obtenção das moléculas funcionais	35
Figura 13 - Mecanismo de formação do 5-(4-bromofenil)tetrazol.....	36
Figura 14 - Espectro de infravermelho do composto 1	37
Figura 15 - Espectro de massas do composto 1	37
Figura 16 - Mecanismo de alquilação proposto	38
Figura 17 - Espectro de infravermelho dos compostos 2a-2c	39
Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto 2a	40
Figura 19 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 2a	41
Figura 20 - Espectro de massas do composto 2a	41
Figura 21 - Esquema genérico da reação de acoplamento cruzado Sonogashira	42
Figura 22 – Ciclo catalítico do mecanismo de reação de acoplamento Sonogashira	43
Figura 23 - Espectro de infravermelho dos compostos 3a-3c	44
Figura 24 - Espectro de RMN ^1H do composto 3a	45
Figura 25 - Espectro de RMN ^{13}C do composto 3a	46
Figura 26 - Espectro de massas do composto 3a	46
Figura 27 - Resumo gráfico da reação de obtenção dos alcinos terminais	47
Figura 28 - Mecanismo de reação dos alcinos terminais.....	48
Figura 29 - Espectro de infravermelho dos compostos 4a-c	49
Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4a	50
Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C do composto 4a	51
Figura 32 - Espectro de massas do composto 4a	51
Figura 33 - Espectro de infravermelho dos compostos 5a-c	53

Figura 34 - Espectro de RMN ^1H do composto 5a	54
Figura 35 - Espectro de RMN ^{13}C do composto 5a	54
Figura 36 - Espectros de UV-Vis dos compostos finais 5a-c	55
Figura 37 - Espectros de fluorescência dos compostos finais 5a-c	57
Figura 38 - Amostras expostas em iluminação ambiente.....	59
Figura 39 - Amostras expostas em luz ultravioleta 365 nm.....	59
Figura 40 - Gráfico de TGA dos compostos finais.....	60
Figura 41 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto 5a	61
Figura 42 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto 5b	62
Figura 43 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto 5c	62
Figura 44 - Gráfico de DSC do composto 5a	64
Figura 45 - Gráfico de DSC do composto 5b	65
Figura 46 - Gráfico de DSC do composto 5c	66
Figura 47 - Textura da fase líquido cristalina do composto 5a , observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento.....	67
Figura 48 - Textura da fase líquido cristalina do composto 5b , observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento.....	68
Figura 49 - Textura da fase líquido cristalina do composto 5c , observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento.....	69
Figura 50 - Espectro de RMN de ^1H do composto 2b	79
Figura 51 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 2b	79
Figura 52 - Espectro de RMN de ^1H do composto 2c	80
Figura 53 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 2c	80
Figura 54 - Espectro de RMN de ^1H do composto 3b	81
Figura 55 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 3b	81
Figura 56 - Espectro de RMN de ^1H do composto 3c	82
Figura 57 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 3c	82
Figura 58 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4b	83
Figura 59 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4b	83
Figura 60 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4c	84
Figura 61 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4c	84
Figura 62 - Espectro de RMN de ^1H do composto 5b	85
Figura 63 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 5b	85
Figura 64 - Espectro de RMN de ^1H do composto 5c	86
Figura 65 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 5c	86
Figura 66 - Espectro de massas do composto 2b	87
Figura 67 - Espectro de massas do composto 2c	87
Figura 68 - Espectro de massas do composto 3b	88
Figura 69 - Espectro de massas do composto 3c	88
Figura 70 - Espectro de massas do composto 4b	89
Figura 71 - Espectro de massas do composto 4c	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da análise de espectroscopia de UV-Vis.....	56
Tabela 2 - Resultados da análise de espectroscopia de fluorescência ...	58
Tabela 3 - Temperatura máxima de decomposição e perda de massa para as moléculas 5b e 5c	63
Tabela 4 - Temperaturas de pico máximo e entalpia de formação	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD - Cromatografia de Camada Delgada
CL - Cristal Líquido
CLDs - Cristais Líquidos Discóticos
CLLs - Cristais Líquidos Liotrópicos
CLTs - Cristais Líquidos Termotrópicos
cmc - concentração micelar crítica
Cr - Cristal
Cr² - Cristal-Cristal
DCM - Diclorometano
DIO - 1,4 – Dioxano
DMF - *N,N* – dimetilformamida
DMSO - Dimetilsulfóxido
DrTGA - Derivada Primeira da Análise Termogravimétrica
DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IR - Infravermelho
l - Líquido isotrópico
LAPPA - Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados
LW - Emissão de Onda longa
MOLP - Microscopia Óptica de Luz Polarizada
MW - Emissão de onda média
OLEDs - Diodos Emissores de Luz Orgânicos
pH - Potencial Hidrogeniônico
QY – Rendimento quântico
RMN de ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
SmA - Mesofase Esmética A
SmB - Mesofase Esmética B
SmC - Mesofase Esmética C
SW - Emissão de onda curta
TGA - Análise Termogravimétrica
THF - Tetrahidrofurano
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense
UV-Vis - Ultravioleta – Visível
 ϵ – Absortividade molar (emissividade)
m/z – Razão massa carga

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVO	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS	15
3.1.1 <i>Cristais Líquidos Liotrópicos</i>	16
3.1.2 <i>Cristais Líquidos Termotrópicos</i>	17
3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO CONVENCIONAIS	22
3.2.1 <i>Heterociclos em Cristais Líquidos</i>	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 INSTRUMENTOS	24
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS.....	25
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.3.1 <i>Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-tetrazol (1)</i>	26
4.3.2 <i>Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-dodecanotetrazol (2a)</i>	26
4.3.3 <i>Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-decanotetrazol (2b)</i>	27
4.3.4 <i>Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-octanotetrazol (2c)</i>	27
4.3.5 <i>Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)]-2-dodecanotetrazol (3a)</i>	28

4.3.6 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)] -2-decanotetrazol (3b).....	28
4.3.7 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)]-2-octanotetrazol (3c).....	29
4.3.8 Síntese do intermediário 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno (4a)	30
4.3.9 Síntese do intermediário 1-decanotetrazol-4-etinilbenzeno (4b)	31
4.3.10 Síntese do intermediário 1-octanotetrazol-4-etinilbenzeno (4c)	31
4.3.11 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-dodecil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (5a).....	32
4.3.12 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-decil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (5b).....	32
4.3.13 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-octil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (5c).....	33

5 RESULTADO E DISCUSSÃO 35

5.1 PREPARAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL) - TETRAZOL - (1).....	35
5.2 PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS 5-(4-BROMOFENIL)-2-DODECANOTETRAZOL, 5-(4-BROMOFENIL)-2-DECANOTETRAZOL E 5-(4-BROMOFENIL) -2-OCTANOTETRAZOL.....	38
5.3 PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)] -2-DODECANOTETRAZOL, 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)]-2-DECANOTETRAZOL E 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)]-2-OCTANOTETRAZOL.....	42

5.4 PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS 1- DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO, 1- DECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO E 1- OCTANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO.....	47
5.5 SINTESE DAS MOLÉCULAS DE INTERESSE	52
5.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS	55
5.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOFASES.....	60
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS.....	72
<i>ANEXO A – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 2b</i>	<i>79</i>
<i>ANEXO B – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 2c</i>	<i>80</i>
<i>ANEXO C – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 3b.....</i>	<i>81</i>
<i>ANEXO D – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 3c.....</i>	<i>82</i>
<i>ANEXO E – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 4b</i>	<i>83</i>
<i>ANEXO F – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 4c</i>	<i>84</i>
<i>ANEXO G – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 5b.....</i>	<i>85</i>
<i>ANEXO H – Espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do composto 5c.....</i>	<i>86</i>
<i>ANEXO I – Espectros de massas dos compostos 2b e 2c</i>	<i>87</i>
<i>ANEXO J – Espectros de massas dos compostos 3b e 3c.....</i>	<i>88</i>
<i>ANEXO K – Espectros de massas dos compostos 4b e 4c.....</i>	<i>89</i>

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas moléculas sensoriais é de grande importância para área industrial, tendo como principais utilizações o controle de processos, controle de qualidade e a segurança e monitoramento ambiental (TREVISAN; POPPI, 2006).

Os sensores são dispositivos capazes de responder a um estímulo físico e/ou químico de maneira específica e mensurável analogicamente (MACARIO, 2013). Um sensor pode ser constituído de três principais componentes: uma parte receptora, um transdutor e um amplificador de sinal, podem ser classificados em sensores químicos e/ou sensores físicos (TREVISAN; POPPI, 2006). Os sensores à base de cristais líquidos têm sido amplamente estudados devido ao seu baixo consumo de energia requerido, baixo custo e sua facilidade de utilização, isso ocorre devido à deformação das moléculas líquido-cristalinas. Os sensores baseados em cristais líquidos luminescentes são muito utilizados na detecção de temperaturas, pressão, vapores orgânicos, pH, entre outros (FU, HSIAO et al. 2011). Neste contexto, a incorporação de frações heterocíclicas como unidades centrais em cristais líquidos, resulta em mudanças significativas em suas mesofases e propriedades químicas, com o aumento do interesse em moléculas altamente conjugadas contendo heterocíclicos devido à possibilidade de seu uso em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) nos últimos anos faz dos cristais líquidos uma grande área de pesquisa (GALLARDO; WESTPHAL, 2015, WESTRUP et al., 2016, DAL-BÓ et al., 2018).

Assim, com o intuito de fornecer ao mercado e à comunidade científica novas moléculas orgânicas com propriedades líquido cristalinas, o presente trabalho expõe a síntese de novos materiais funcionais que possuem capacidade de responder a estímulos externos, como estímulos químicos, eletroquímicos ou fotoquímicos, para serem aplicados como sensores ópticos.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese de novos compostos orgânicos fotoativos com propriedades líquido-cristalinas contendo o heterociclo tetrazol.

2.1.1 Objetivos específicos

- Síntese de derivados do heterociclo tetrazol contendo cadeias alquílicas longas;
- Caracterização físico-química dos intermediários e compostos finais sintetizados;
- Estudo do comportamento e das propriedades térmicas das moléculas sintetizadas;
- Avaliação das propriedades líquido-cristalinas das moléculas sintetizadas;
- Caracterização fotofísica das moléculas obtidas e avaliação de suas potencialidades para possível aplicação em sensores ópticos.

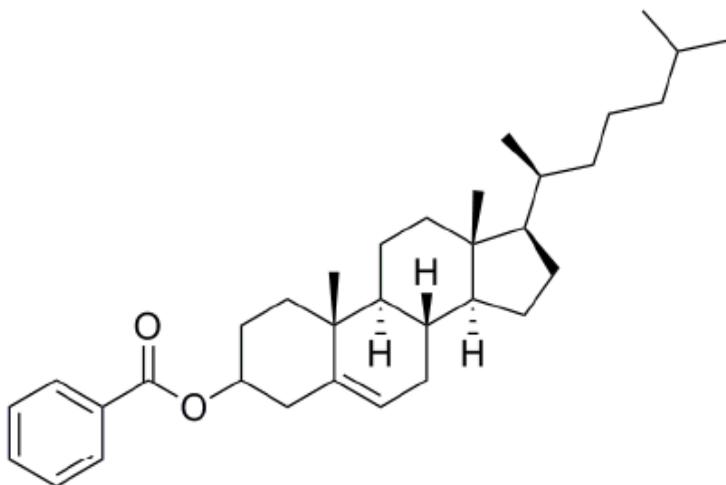
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

A primeira descrição de um cristal líquido (CL) na literatura foi feita pelo botânico Friedrich Reinitzer em 1888. O CL estudado era o benzoato de colesterila (Figura 1), este composto ao aquecer apresenta dois pontos de fusão distintos (145,5°C e 178,5°C). Um composto que em temperatura ambiente apresenta-se na forma de um sólido cristalino e ao atingir a primeira temperatura de fusão mostra-se na forma de um líquido leitoso, ao continuar o aquecimento até a segunda temperatura de fusão passa para um líquido transparente, fenômeno este também observado no resfriamento (REINITZER, 1888). Reinitzer encaminhou suas amostras para o físico alemão Lehmann, que ao analisar o composto em um microscópio óptico de luz polarizada identificou uma nova fase da matéria, ao qual foi chamada de fase líquido-cristalina ou mesofase.

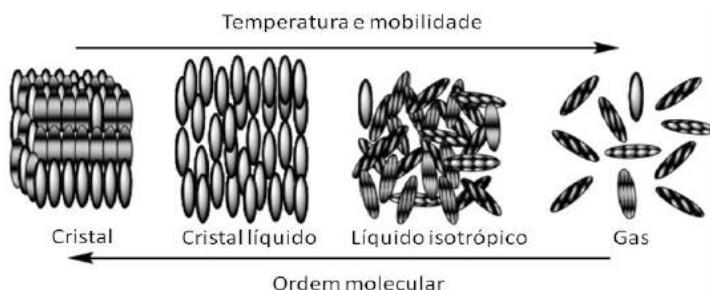
Desde 1888, o CL vem sendo estudado por apresentar diversas aplicações, tais como sensores de temperatura e pressão, telas de equipamentos eletrônicos como relógios, computadores, celulares entre outros (FREIRE, 2004).

Figura 1 - Benzoato de colesterila



Atualmente existe uma infinidade de cristais líquidos e vários vêm sendo descritos na literatura, os quais possuem inúmeras formas e tamanhos, apresentando-se de forma pura ou misturados (SALES, 2015). Um cristal apresenta uma ordem posicional tridimensional de longa distância e um líquido não apresenta ordem posicional nem orientacional, o cristal líquido possui um ordenamento intermediário a estes extremos (WESTPHAL, 2013). A Figura 2 apresenta a ordem molecular das fases: cristal, cristal líquido, líquido isotrópico e gás.

Figura 2 - Ordem molecular: Cristal, Cristal Líquido, Líquido Isotrópico e Gás



Fonte: (BEHRAMAND, 2013)

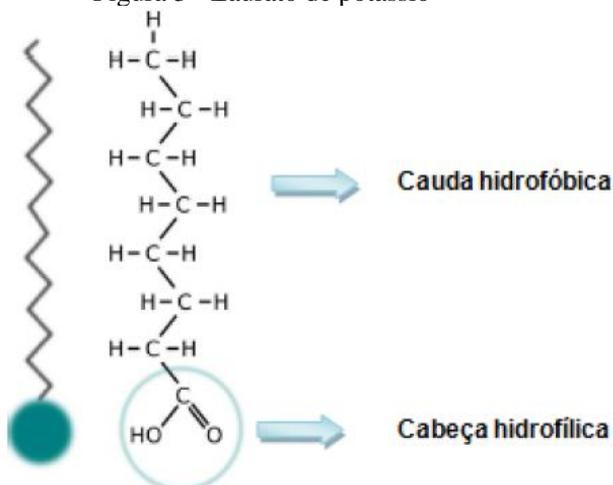
Os cristais líquidos agregam características de ambos estados, possuem a fluidez dos líquidos e a anisotropia óptica dos sólidos, devido a este fenômeno o CL apresenta propriedades interessantes e singulares (SALES, 2015). As moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas mesógenos, enquanto as fases existentes entre a sólida e líquida são designadas mesofases (CRISTIANO, 2008). Atualmente existe uma variedade de mesógenos, porém todos são enquadrados em duas grandes classes, os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) e os termotrópicos (CLTs).

3.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os CLLs são formados por moléculas anfifílicas, que devido à estrutura, tendem a se organizar e segregar suas porções de maneiras específicas, em função de sua estrutura molecular, temperatura e composição em uma mistura (SALES, 2015). Usualmente estas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica. As misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas com concentração acima

da concentração micelar crítica (cmc), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes chamadas micelas (BECHTOLD, 2005). Um exemplo desta molécula é o sal de laurato de potássio, apresentado na (Figura 3). Quando o soluto é misturado na água com um surfactante, sendo este uma molécula lipídica, as moléculas anfifílicas tendem a formar as estruturas conhecidas como micelas. Estas formam os constituintes básicos dos CLLs (MATIAS, 2013). Os CLLs são muito úteis em pesquisa científica, pois possuem características de se organizar em lamelas, estruturas estas análogas à de membranas celulares (ALVES, 2004).

Figura 3 - Laurato de potássio



Fonte: (MATIAS, 2013)

3.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos formam uma categoria importante, cuja ordem molecular e dinâmica é intermediária entre o fluido isotrópico e o cristal (RIETH et al., 2014). Os CLTs são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a molécula a unidade geradora do mesoformismo, as quais são dependentes da temperatura (CRISTIANO, 2008).

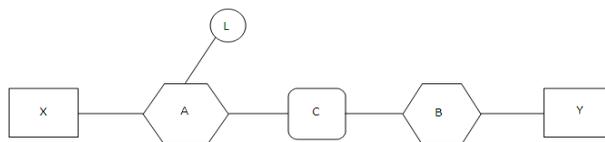
As mesofases dos CLTs são formadas no aquecimento do cristal e/ou no resfriamento de líquidos isotrópicos (WINDISCH, 2014). A maioria dos mesógenos termotrópicos é caracterizada por compostos

em forma de bastão constituídos por um núcleo aromático rígido e cadeias terminais alquílicas (ELY; HAMANAKA; MAMMANA, 2007). Os CLTs conforme a mesofase formada são classificados em calamíticos ou discóticos.

3.1.2.1 Cristais líquidos calamíticos

Os mesógenos calamíticos, são formados por moléculas alongadas em forma de bastão, geralmente constituídas por uma parte central rígida na forma de um anel aromático, heteroaromático ou por cíclicos saturados (CRISTIANO, 2008). A Figura 4 representa um modelo geral do cristal líquido calamítico.

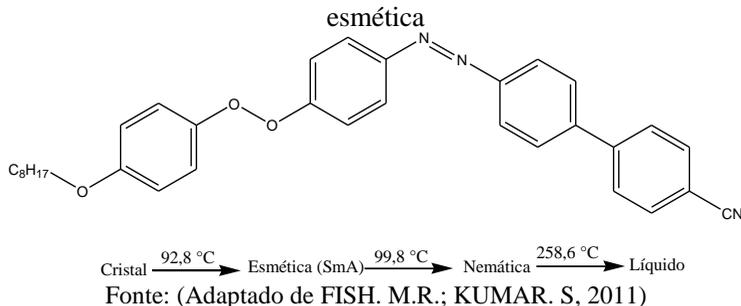
Figura 4 - Modelo geral de um cristal líquido calamítico



Nesta figura, A e B representam o núcleo rígido (anéis aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos), C grupos conectores (iminas, amidas, azos, ésteres, acetilenos, diacetilenos), X e Y grupos terminais (grupos alifáticos, como aquil, alcóxi, ou grupos compactos como nitrila, nitro, ciano ou halogênios) e L grupos laterais (ciano, fluor ou nitro) (CESCONETO, 2015). Os cristais líquidos calamíticos apresentam dois tipos de mesofases, a mesofase nemática e a esmética. A mesofase nemática caracteriza-se por apresentar apenas uma ordem orientacional, tendo ausência de qualquer ordem posicional (WINDISCH, 2014). Pode-se dizer que esta é a mesofase mais próxima do líquido isotrópico, caráter este fornecido pelo ordenamento molecular e à temperatura de transição, proporcionando assim, baixa viscosidade e alta fluidez (CISNEROS, 2015).

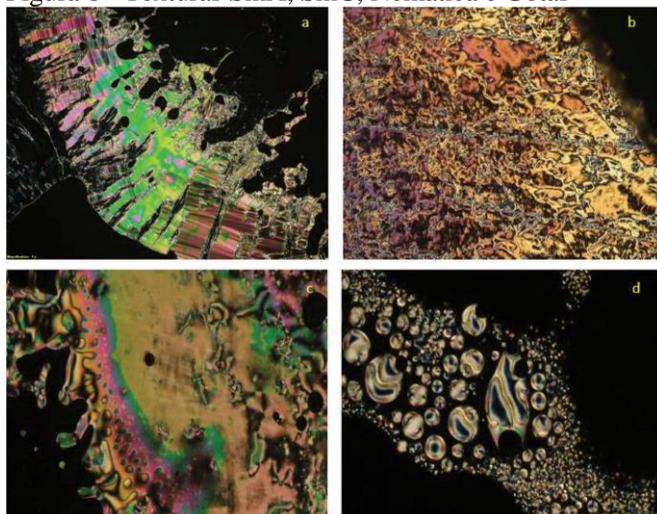
A mesofase esmética, apresenta poliformismo os quais são conhecidos como: SmA, SmB e SmC. No SmA os eixos moleculares estão orientados, de maneira perpendicular aos planos formados pelas camadas, se ocorrer uma leve inclinação na orientação das moléculas é obtida a mesofase SmC (WINDISCH, 2014). Na Figura 5 é mostrado um exemplo de uma estrutura de molécula líquido-cristalina que apresenta mesofases nemática e esmética.

Figura 5 – Molécula líquido cristalina com mesofase nemática e esmética



Na Figura 6 estão representadas algumas das texturas típicas de cristais líquidos SmA (a), SmC (b), mesofase nemática (c) e textura de gotas (d).

Figura 6 - Texturas SmA, SmC, Nemática e Gotas



Fonte: (DA ROSA, 2016)

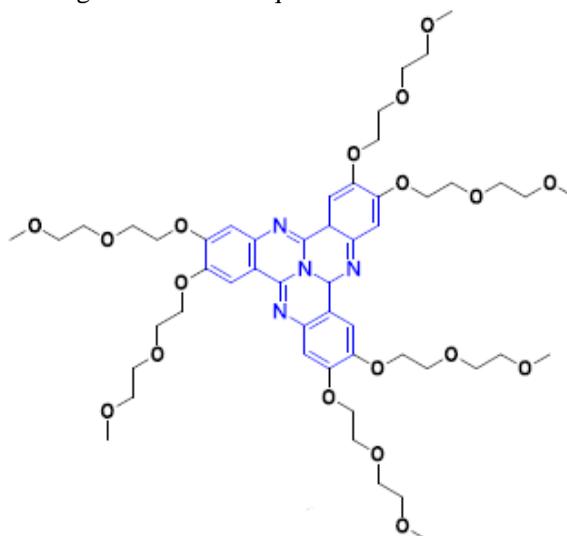
3.1.2.2 Cristais líquidos discóticos

Cristais líquidos discóticos (CLDs) são formados por um núcleo rígido central, normalmente planar e apresentam geralmente seis ou mais cadeias periféricas flexíveis (WINDISCH, 2014). Os dois principais tipos de mesofases de CLDs são as nemáticas e as colunares,

na fase nemática, os discos têm ordem de orientação enquanto na fase colunar os discos se acumulam em colunas (KAAFARANI, 2010).

Os mesógenos colunares por possuírem um núcleo rígido e relativamente plano, se auto-organizam em colunas, isso é causado pelo empacotamento estérico e interações π - π entre os núcleos (WOHRLE et al., 2018). Na Figura 7 observa-se a estrutura molecular de um cristal líquido discótico.

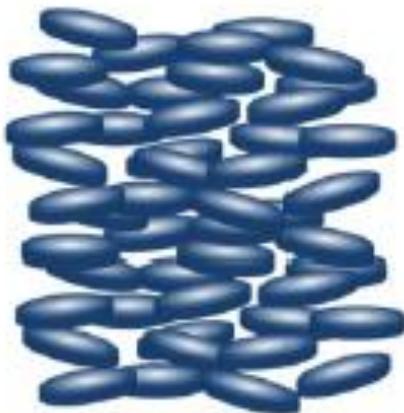
Figura 7 - Cristal líquido discótico



Fonte: (CABRAL, 2013)

As fases nemáticas são as fases líquidas cristalinas mais simples formadas, uma vez que possuem apenas uma ordem orientacional de longo alcance e nenhum grau de ordem translacional de longo alcance (WOHRLE et al., 2015). Na Figura 8 observa-se a fase nemática discótica.

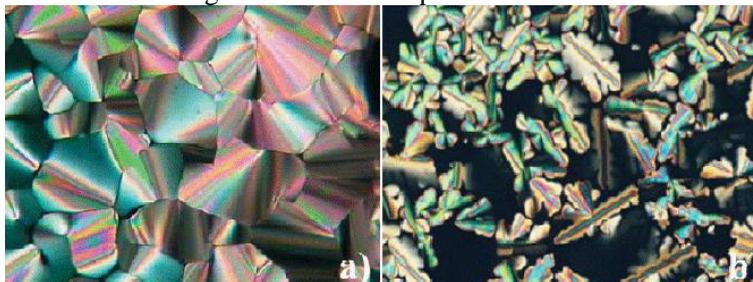
Figura 8 - Fase nemática discótica



Fonte: (WESTPHAL, 2013)

Segundo ROSA (2013), para aplicação em dispositivos eletrônicos, sistemas calamíticos são melhores do que sistemas discóticos, pois a estrutura bidimensional formada na mesofase esmética é mais importante para homogeneidade de filmes em nanoescala do que as estruturas colunares unidimensionais provenientes de moléculas discóticas. Na Figura 9 estão representadas algumas das texturas típicas de CLDs, como a textura pseudofocal cônica (a) e o crescimento dendrítico de uma mesofase colunar (b).

Figura 9 - Texturas típicas de CLDs

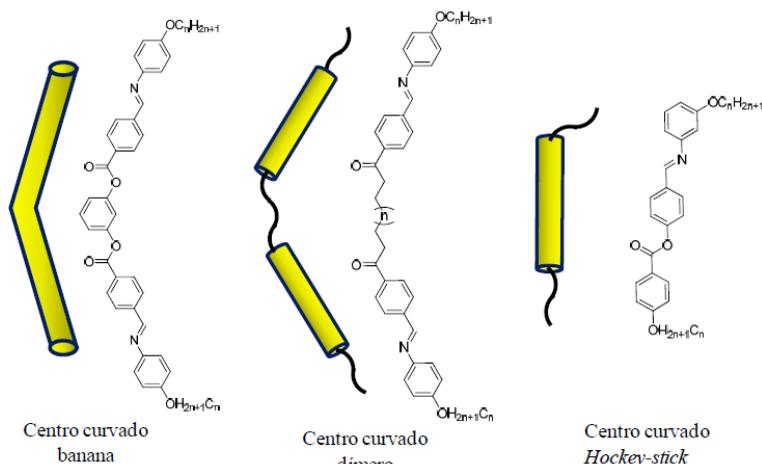


Fonte: (GALLARDO, 2011)

3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO CONVENCIONAIS

Os cristais líquidos surgiram com estruturas moleculares alongadas, em seguida foram surgindo os com forma de disco e posteriormente apareceram bastões arqueados que foram ganhando forma de bananas e bumerangues, conhecidos como cristais líquidos termotrópicos curvados (WESTPHAL, 2013). Oligômeros, moléculas com centro curvado, policatenares e dendrímeros são exemplos de cristais líquidos não convencionais (YELAMAGGAD. et al, 2007; CRISTIANO, 2008). A Figura 10 apresenta cristais líquidos não convencionais.

Figura 10 - Cristais líquidos não convencionais



Fonte: (CONTE, 2009)

3.2.1 Heterociclos em Cristais Líquidos

A maioria dos cristais líquidos possui em seu centro ou núcleo rígido anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos conectados por grupos ésteres, acetilenos, entre outros. Anéis heterociclos de cinco e seis membros também são introduzidos como parte do centro rígido de moléculas líquido-cristalinas (CONTE, 2009).

Os heterociclos desempenham um papel importante no desenho de novos materiais funcionais, a incorporação destes como unidades nucleares nas estruturas líquido-cristalinas resulta na formação da estrutura da fase, ângulo, polaridade, geometria,

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTOS

A caracterização dos compostos sintetizados foram realizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, equipamento modelo IRAffinity – 1S, marca Shimadzu com sistema de registro computadorizado, na região de 4000 a 400 cm^{-1} em pastilhas e/ou janela de brometo de potássio (KBr), no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em equipamento de RMN modelo Bruker AC300 operando a 300 e 75 MHz, em um Bruker DRX400 operando em 400 e 100 MHz, respectivamente, usando TMS como padrão interno. Os deslocamentos químicos são expressos em parte por milhão (δ) em relação ao TMS, sendo as constantes de acoplamento (J) apresentadas em hertz (Hz). Foram utilizados os seguintes solventes, dimetilsulfóxido DMSO- d_6 , MeOD e clorofórmio deuterado (CDCl_3).

As determinações de massa molecular exata foram realizadas por espectrometria de massa obtido em equipamento de cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplado a espectrômetro de massas com analisador de tempo de voo (MALDI-TOF-MS e ESI-MS), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As propriedades térmicas foram determinadas por análise termogravimétrica, marca Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, tendo como porta amostra cadinhos de platina. Para todas as análises foram adicionadas aproximadamente (2,5 \pm 0,5) mg de amostra. As análises foram feitas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As determinações das propriedades líquidas cristalina foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial, marca Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius® em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de entrada de 40 mL min^{-1} e gás de purga de 60 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de 10,0 $^\circ\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de -10 $^\circ\text{C}$ a 130 $^\circ\text{C}$, foram adicionadas aproximadamente (2,0 \pm 0,5) mg de amostra em cadinho de alumínio para à análise. As propriedades líquido-cristalinas bem como a determinação do ponto de fusão foram realizadas por Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP),

marca ZEISS, modelo AX10 em uma taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As propriedades ópticas foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-VIS, marca Shimadzu, modelo UV-VIS 1800 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e solventes com grau espectroscópico (Sigma-Aldrich) do Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

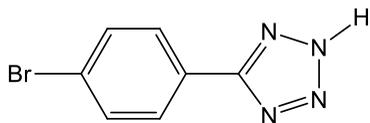
Os espectros de fluorescência no estado estacionário foram obtidos usando um espectrofluorômetro Shimadzu modelo RF-5301PC com fendas de 5,0 nm para excitação e para emissão. O comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como radiação de excitação para obtenção dos espectros de emissão. O rendimento quântico de fluorescência foi medido a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando sulfato de quinina em ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5\text{ mol L}^{-1}$ como padrão de rendimento quântico (I. B. BERLAN, 1971), (C. WURTH, et al, 2013) do laboratório de Fotoquímica Orgânica Aplicada, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

Todos os solventes e reagentes empregados nas sínteses, caracterizações e purificações foram adquiridos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Fluka) e utilizados sem purificação previa, exceto para reações que necessitam de solventes secos. As análises de cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas em placas de alumínio com sílica-gel de 0,2 mm, modelo GF254 da Merck. Para as purificações por cromatografia em coluna, foi utilizada sílica-gel de grau técnico, com tamanho de poro de 60 \AA , 70-230 mesh, 63-200 μm Sigma Aldrich Chemical Company e a detecção foi realizada por exposição a vapores de iodo, ou revelação com lâmpada ultravioleta.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

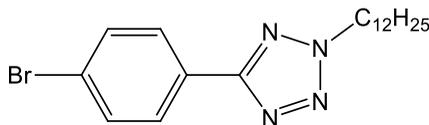
4.3.1 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-tetrazol (1)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 5,1 g (27,7 mmol) de 4-bromobenzonitrila, 30 mL de DMF (*N,N*-dimetilformamida), 9,1 g (169,2 mmol) de cloreto de amônio e 11,3 g (173,8 mmol) de azida de sódio. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 24 h e acompanhada por CCD, usando como eluente acetato de etila e tolueno (5:1 v/v). Após este período a mistura é resfriada e vertida em água e gelo, ocorrendo à precipitação. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo e purificado por recristalização em uma mistura de etanol/água (1:1 v/v), apresentou-se um sólido amarelo com rendimento de (4,5 g; 72 %).

Ponto de fusão 259 – 260 °C (Lit.: 259 – 260 °C) (WESTRUP, 2016). IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3299, 2957, 2924, 1463 e 750. Anal. Calcd. para $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrN}_4$: razão massa carga (m/z) 224,9768; ESI 224,9770 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.2 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-dodecanotetrazol (2a)

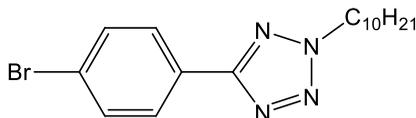


Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 2,5 g (11,1 mmols) do 5-(4-bromofenil) - tetrazol, 30 mL de butanona, 1,7 g (12,2 mmol) de carbonato de potássio (K_2CO_3) e 3,1 g (12,5 mmol) do 1-bromododecano. A mistura foi mantida sob agitação magnética em refluxo 80 °C por 44h e acompanhada por CCD usando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). Após este periodo a mistura é resfriada, filtrada a vácuo e evaporada em rota-evaporador. O produto obtido foi purificado por recristalização em etanol, apresentou-se um sólido branco com rendimento de (3,4 g; 79 %).

Ponto de fusão 54 - 55°C, (Lit.: 54 – 55 °C) (WESTRUP, 2016). IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2917, 2848, 1613, 1469 e 844. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0,88 - 0,92 (m, 3 H) 1,26 - 1,40 (m, 18 H) 1,78 - 1,85 (m, 2 H) 4,01 (t, $J = 6,36$ Hz, 2 H) 6,93 - 6,97 (m, 2 H) 7,57 - 7,61 (m, 2 H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,5; 22,7; 26,3; 28,2; 28,9; 29,3; 29,5; 29,5; 29,6; 31,9; 32,8; 53,3; 124,5; 128,3; 132,1;

164,2. Anal. Calcd. para $C_{19}H_{30}BrN_4$: m/z 393,1645; ESI 393,1648 $[M+H]^+$.

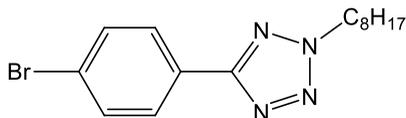
4.3.3 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-decanotetrazol (2b)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 4,0 g (17,8 mmol) do 5-(4-bromofenil) - tetrazol, 30 mL de butanona, 2,7 g (19,6 mmol) de carbonato de potássio (K_2CO_3) e 4,0 mL (19,6 mmol) do 1-bromodecano. A mistura foi mantida sob agitação magnética em refluxo por 44 h e acompanhada por CCD usando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). Após este período a mistura é resfriada à temperatura ambiente, filtrada a vácuo e evaporada em rota- evaporador. O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente a mistura hexano e acetato de etila (9:1), apresentou-se um sólido branco com rendimento de (4,9 g; 75 %).

Ponto de fusão 51 - 53 °C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 2954, 2924, 2855, 1600, 1457 e 836. RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm): 0,87 - 1,01 (m, 3 H); 1,25 - 1,63 (m, 14 H); 2,06 (s, 2 H); 4,15 (t, $J = 6,36$ Hz, 2 H); 6,99 - 7,11 (m, 2 H); 7,97 (d, $J = 8,80$ Hz, 2 H). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,4; 28,9; 29,4; 31,7; 53,3; 124,6; 126,5; 128,3; 132,1; 164,2. Anal. Calcd. para $C_{17}H_{26}BrN_4$: m/z 365,1328; ESI 365,1335 $[M+H]^+$.

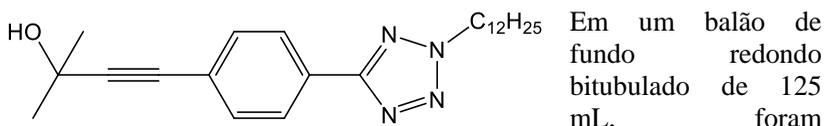
4.3.4 Síntese do intermediário 5-(4-bromofenil)-2-octanotetrazol (2c)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 4,0 g (17,8 mmol) do 5-(4-bromofenil) - tetrazol, 30 mL de butanona, 2,7 g (19,6 mmol) de carbonato de potássio (K_2CO_3) e 3,4 mL (19,6 mmol) do 1-bromooctano. A mistura foi mantida sob agitação magnética em refluxo por 44 h e acompanhada por CCD usando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). Após este período a mistura é resfriada à temperatura ambiente, filtrada a vácuo e evaporada em rota- evaporador. O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente a mistura hexano e acetato de etila (9:1), apresentou-se um sólido branco com rendimento de (4,8 g; 80 %).

Ponto de fusão 51,0 – 52,0 °C. IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953, 2927, 2855, 1602, 1462 e 839. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0,82 – 1,01 (m, 3 H); 1,21 – 1,40 (m, 12 H); 2,06 (s, 2 H); 4,05 (t, $J = 6,36$ Hz, 2 H); 6,99 – 7,11 (m, 2 H); 7,97 (d, $J = 8,80$ Hz, 2 H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,4; 28,9; 29,4; 31,7; 53,3; 124,6; 126,5; 128,3; 132,1; 164,2. Anal. Calcd. para $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrN}_4$: m/z 337,1021; ESI 337,1022 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

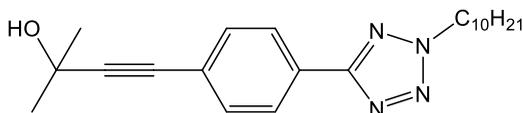
4.3.5 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butino-2-ol-fenil)]-2-dodecanotetrazol (3a)



adicionados 1,0 g (2,5 mmol) do composto **2a**, 60 mL de uma solução de $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$ seco (1:1 v/v), 0,1 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,05 Equiv.) e 0,03 g de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (0,05 Equiv.). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C. Ao atingir a temperatura desejada foram adicionados a esta solução (gota a gota durante 30 min e com auxílio de um funil de adição) 0,0145 g de CuI (0,03 Equiv.) e 0,4 mL de 2-metil-3-butino-2-ol dissolvidos em 10 mL de $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$ seco (1:1 v/v). A mistura foi mantida em refluxo por 6 h em atmosfera de argônio e protegida com tubo dessecante de cloreto de cálcio, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota-evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente a mistura hexano e éter etílico (7:3 v/v). O produto obtido apresentou-se um sólido branco com rendimento de (0,95 g; 96 %).

Ponto de fusão 64 - 65°C, (Lit.: 64 - 65 °C) (WESTRUP, 2016). IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3318, 3056, 2953, 2923, 2853. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0,86 – 0,93 (m, 3 H); 1,22 – 1,45 (m, 21 H); 2,02 – 2,10 (m, 2 H); 2,33 – 2,38 (m, 1 H); 2,35 (s, 1 H); 4,63 – 4,67 (m, 2 H); 7,52 – 7,55 (m, 2 H); 8,09 – 8,12 (m, 2 H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,4; 29,5; 29,7; 31,5; 31,9; 34,9; 39,3; 53,3; 65,6; 81,7; 95,5; 124,7; 126,6; 127,2; 132,2; 164,4. Anal. Calcd. para $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrN}_4$: m/z 397,2952; ESI 397,2962 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.6 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butino-2-ol-fenil)] -2-decanotetrazol (3b)

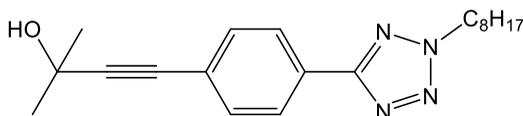


Em um balão de fundo redondo bitubulado de 125 mL, foram adicionados 5,9 g (16,0

mmol) do composto **2b**, 60 mL de uma solução de Et₃N:THF seco (1:1 v/v), 0,56 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 eq) e 0,2 g de P(C₆H₅)₃ (0,05 eq). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C. Ao atingir a temperatura desejada foram adicionados a esta solução (gota a gota durante 30 min e com auxílio de um funil de adição) 0,09 g de CuI (0,03 Equiv.), 2,6 mL de 2-metil-3-butino-2-ol dissolvidos em 10 mL de Et₃N:THF seco (1:1 v/v). A mistura foi mantida em refluxo por 24 h em atmosfera de argônio e protegida com tubo dessecante de cloreto de cálcio, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota-evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano e éter etílico (7:3 v/v). O produto obtido apresentou-se um sólido branco com rendimento de (5,7 g; 96 %).

Ponto de fusão 67 - 68°C. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3306, 3059, 2953, 2926, 2853. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 0,83 - 0,94 (m, 3 H); 1,12 - 1,46 (m, 13 H); 2,06 (quin, $J = 7,21$ Hz, 2 H); 2,25 - 2,38 (m, 1 H); 4,65 (t, $J = 7,09$ Hz, 2 H); 7,50 - 7,59 (m, 2 H); 8,08 - 8,16 (m, 1 H). RMN de ¹³C (CDCl₃, 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,3; 29,7; 31,4; 31,9; 53,3; 65,6; 81,7; 95,5; 124,7; 126,6; 127,2; 132,2; 164,4. Anal. Calcd. para C₂₂H₃₃BrN₄: m/z 369,2643; ESI 369,2649 [M+H]⁺.

4.3.7 Síntese do intermediário 5-[4-(2-metil-3-butino-2-ol-fenil)]-2-octanotetrazol (3c)



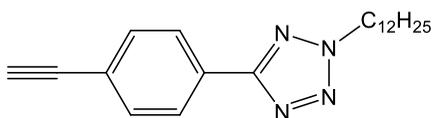
Em um balão de fundo redondo bitubulado de 125 mL, foram adicionados 5,9 g (17,6

mmol) do composto **2c**, 60 mL de uma solução de Et₃N:THF seco (1:1 v/v), 0,6 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 eq) e 0,2 g de P(C₆H₅)₃ (0,05 eq). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C. Ao atingir a temperatura desejada foram adicionados a esta solução (gota a gota durante 30 min e com auxílio de um funil de adição) 0,1 g de CuI (0,03 Equiv.), 2,9 mL de 2-metil-3-butino-2-ol dissolvidos em 10 mL de Et₃N:THF seco (1:1 v/v). A mistura foi mantida em refluxo por 24 h em atmosfera de argônio e protegida com tubo dessecante de cloreto de

cálcio, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota-evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano e éter etílico (7:3 v/v). O produto obtido apresentou-se um sólido branco com rendimento de (5,43 g; 90,4 %).

Ponto de fusão 68 - 71°C. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3300, 3062, 2956, 2923, 2856. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 0,85 – 0,94 (m, 3 H); 1,24 – 1,41 (m, 10 H); 2,07 (quin, $J = 7,21$ Hz, 2 H); 2,13 – 2,19 (m, 1 H); 4,66 (t, $J = 7,09$ Hz, 2 H); 7,51 – 7,59 (m, 2 H); 8,09 – 8,13 (m, 2 H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,4; 28,9; 29,4; 31,5; 31,7; 53,3; 65,7; 81,7; 95,5; 124,6; 126,6; 127,2; 132,2; 164,5. Anal. Calcd. para $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BrN}_4$: m/z 341,2326; ESI 341,2336 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.8 Síntese do intermediário 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno (4a)

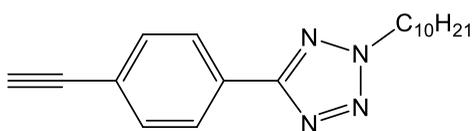


Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados (1,0 mmol) do composto **3a**, (1,0 mmol) de hidróxido de potássio (KOH),

(1,0 mmol) do fosfato de tripotássico (K_3PO_4) e 40 mL de tolueno anidro. Em seguida, o balão é submerso em banho de óleo pré-aquecido. A mistura reacional é agitada vigorosamente à temperatura de refluxo até a conversão completa, monitorada com CCD, esfriada à temperatura ambiente e filtrada através de uma camada de celite, lavadas várias vezes com tolueno e colocada em rota-evaporador até secura do solvente. O composto 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno (**4a**) apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,3 g; 89 %).

Ponto de fusão de 56 – 57 °C, (Lit.: 56 - 57 °C) (WESTRUP, 2016). IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3285, 2953, 2920, 2850, 20100. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8,1 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 7,6 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 4,6 (t, 2H, 7,04Hz); 3,2 (s, 1H); 2,1 (q, 2H, $J = 7,04$ Hz); 1,1 a 1,4 (m, 18H); 0,8 (t, 3H, $J = 6,46$ Hz). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,4; 29,5; 29,6; 31,9; 53,3; 78,8; 83,2; 123,9; 126,7; 127,8; 132,6; 164,4. Anal. Calcd. para $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BrN}_4$: m/z 339,2541; ESI 339,2543 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

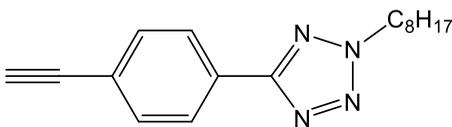
4.3.9 Síntese do intermediário 1-decanotetrazol-4-etinilbenzeno (4b)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados (1,0 mmol) do composto **3b**, (1,0 mmol) de hidróxido de potássio (KOH), (1,0 mmol) do fosfato de tripotássico (K_3PO_4) e 40 mL de tolueno anidro. Em seguida, o balão é submerso em banho de óleo pré-aquecido. A mistura reacional é agitada vigorosamente à temperatura de refluxo até a conversão completa, monitorada com CCD, esfriada à temperatura ambiente e filtrada através de uma camada de celite, lavadas várias vezes com tolueno e colocada em rota-evaporador até secura do solvente. O composto intermediário 1-decanotetrazol-4-etinilbenzeno (**4b**) apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,3 g; 90 %).

Ponto de fusão de 58 – 61 °C, (Lit.: 59 - 61 °C) (DAL-BÓ, 2018). IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3285, 2953, 2917, 2853, 2100. RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm): 8,1 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 7,6 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 4,6 (t, 2H, $J = 7,04$ Hz); 3,2 (s, 1H); 2,1 (q, 2H, $J = 7,04$ Hz); 1,1 a 1,4 (m, 14H); 0,8 (t, 3H, $J = 6,46$ Hz). RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,4; 31,9; 53,3; 78,8; 83,2; 123,9; 126,7; 127,8; 132,6; 164,4. Anal. Calcd. para $C_{19}H_{27}BrN_4$: m/z 311,2225; ESI 311,2230 $[M+H]^+$.

4.3.10 Síntese do intermediário 1-octanotetrazol-4-etinilbenzeno (4c)

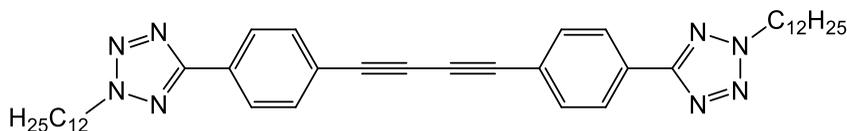


Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados (1,0 mmol) do composto **3c**, (1,0 mmol) de hidróxido de potássio (KOH), (1,0 mmol) do fosfato de tripotássico (K_3PO_4) e 40 mL de tolueno anidro. Em seguida, o balão é submerso em banho de óleo pré-aquecido. A mistura reacional é agitada vigorosamente à temperatura de refluxo até a conversão completa, monitorada com CCD, esfriada à temperatura ambiente e filtrada através de uma camada de celite, lavadas várias vezes com tolueno e colocada em rota-evaporador até

secura do solvente. O composto 1-octanotetrazol-4-etinilbenzeno (**4c**) apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,24 g; 85 %).

Ponto de fusão de 62 – 64 °C, (Lit.: 63 - 65 °C) (DAL-BÓ, 2018). IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3297, 2959, 2928, 2859, 2105. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8,1 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 7,6 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz); 4,6 (t, 2H, $J = 7,04$ Hz); 3,2 (s, 1H); 2,1 (q, 2H, $J = 7,04$ Hz); 1,1 a 1,4 (m, 10H); 0,8 (t, 3H, $J = 6,46$ Hz). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,4; 29,0; 29,4; 31,7; 53,3; 78,8; 83,2; 123,9; 126,7; 127,8; 132,6; 164,3. Anal. Calcd. para $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BrN}_4$: m/z 283,1914; ESI 283,1917 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

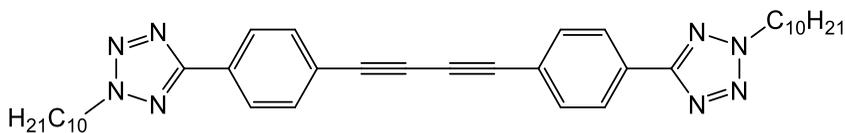
4.3.11 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-dodecil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (**5a**)



Em um balão de fundo redondo de 125 mL, foram adicionados 0,3 g (0,9 mmol) do composto **4a**, 60 mL de uma solução de $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$ seco (1:1 v/v), 0,1 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,05 Equiv.) e 0,03 g de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (0,05 Equiv.). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C, ao atingir a temperatura foi adicionado 0,0145 g de CuI (0,03 Equiv.). A mistura foi mantida em refluxo por 24 h, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota- evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). O composto final **5a** apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,4 g; 70 %).

Ponto de fusão de 101,5 – 111,0°C. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2955, 2918, 2846, 1463, 846. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 8,17 – 8,15 (m, 4H); 7,69 – 7,66 (m, 4H); 4,67 (t, $J = 7,18$ Hz, 4 H); 2,08 (quin, $J = 7,18$ Hz, 4H); 1,38 – 1,27 (m, 36H); 0,91 – 0,88 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,3; 29,6; 31,9; 53,4; 75,4; 81,9; 123,4; 126,8; 128,2; 133,0; 164,2.

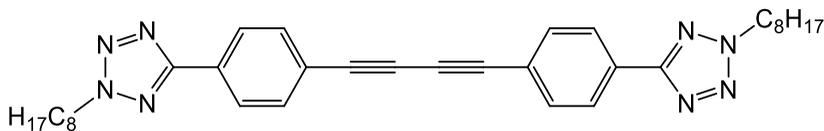
4.3.12 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-decil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (**5b**)



Em um balão de fundo redondo de 125 mL, foram adicionados 0,3 g (0,9 mmol) do composto **4b**, 60 mL de uma solução de Et₃N:THF seco (1:1 v/v), 0,1 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 Equiv.) e 0,03 g de P(C₆H₅)₃ (0,05 Equiv.). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C, ao atingir a temperatura foi adicionado 0,0145 g de CuI (0,03 Equiv.). A mistura foi mantida em refluxo por 24 h, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota-evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). O composto final **5b** apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,4 g; 73 %).

Ponto de fusão de 92,5 – 105,0°C. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954, 2918, 2850, 1461, 845. RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 8,19 – 8,14 (m, 4H); 7,70 – 7,65 (m, 4H); 4,67 (t, *J* = 7,18 Hz, 4 H); 2,08 (quin, *J* = 7,18 Hz, 4H); 1,45 – 1,15 (m, 28H); 0,95 – 0,84 (m, 6H). RMN de ¹³C (CDCl₃, 101 MHz) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,4; 28,9; 29,2; 29,4; 29,4; 29,4; 31,9; 53,4; 75,4; 76,7; 77,0; 77,4; 81,9; 123,4; 126,8; 128,2; 133,0; 164,2.

4.3.13 Síntese da molécula final 1,4-bis(4-(2-octil-2H-tetrazol)fenil)buta-1,3-dieno (**5c**)



Em um balão de fundo redondo de 125 mL, foram adicionados 0,3 g (0,9 mmol) do composto **4c**, 60 mL de uma solução de Et₃N:THF seco (1:1 v/v), 0,1 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 Equiv.) e 0,03 g de P(C₆H₅)₃ (0,05 Equiv.). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até 66 °C, ao atingir a temperatura foi adicionado 0,0145 g de CuI (0,03 Equiv.). A mistura foi mantida em refluxo por 24 h, deixou-se esfriar e filtrou-se em camada de celite, o filtrado foi concentrado em rota-evaporador, o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano e acetato de etila (9:1 v/v). O composto

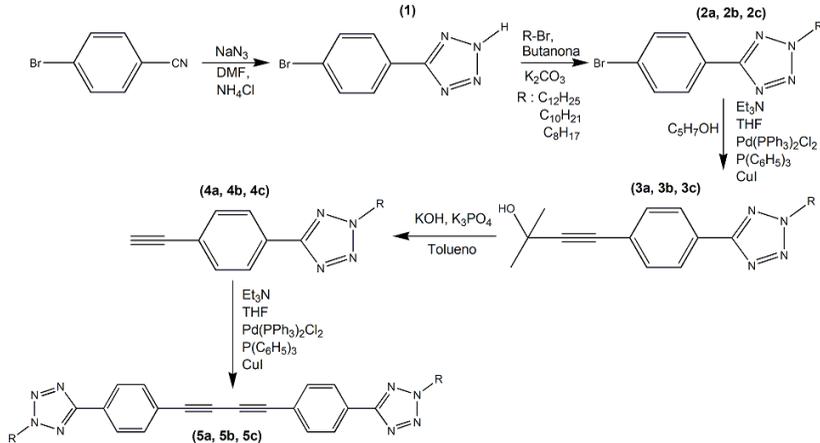
final **5c** apresentou-se um sólido branco, com rendimento de (0,35 g; 72 %).

Ponto de fusão de 101,0 – 107,0°C. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954, 2919, 2852, 1461, 845. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 8,17 – 8,15 (m, 4H); 7,68 – 7,66 (m, 4H); 4,67 (t, $J = 7,18$ Hz, 4 H); 2,08 (quin, $J = 7,18$ Hz, 4H); 1,38 – 1,28 (m, 20H); 0,91 – 0,87 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 14,0; 22,6; 26,3; 28,8; 29,0; 29,3; 31,7; 53,3; 75,4; 81,8; 123,4; 126,7; 128,1; 133,0; 164,2.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

O esquema sintético apresentado na Figura 12 foi utilizado para obtenção das novas moléculas funcionais **5a**, **5b** e **5c** com propriedades líquido-cristalinas.

Figura 12 - Rota sintética desenvolvida para obtenção das moléculas funcionais

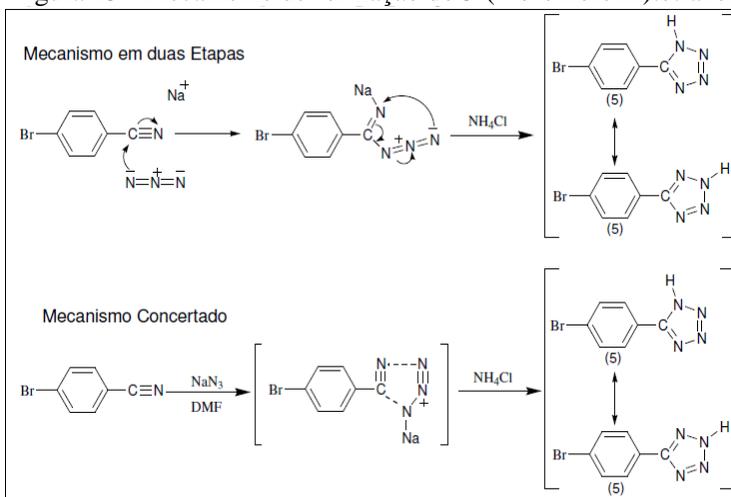


Fonte: (O AUTOR, 2020)

5.1 PREPARAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO 5-(4-BROMOFENIL) - TETRAZOL - (1)

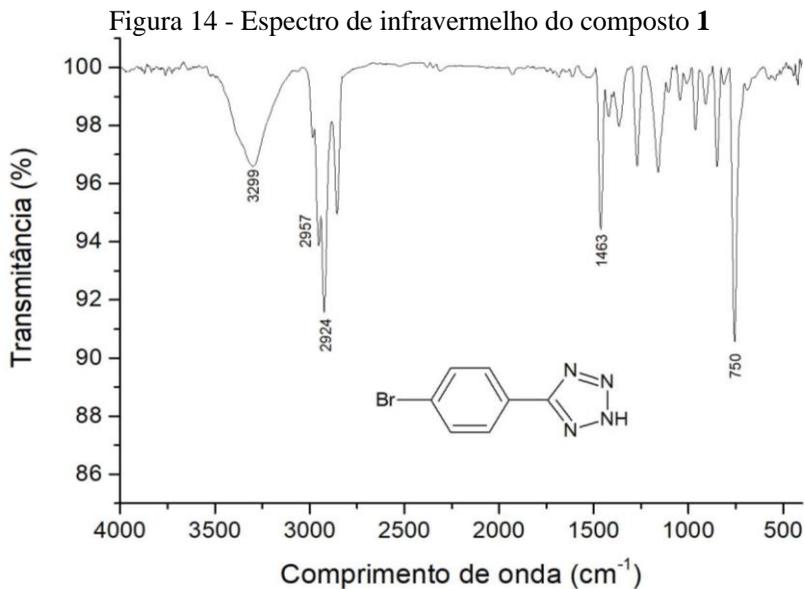
O mecanismo de formação do 5-(4-bromofenil)-tetrazol (**1**) foi proposto por Finnegan e Henry em 1962, onde ocorre primeiro o ataque nucleofílico do íon azida sobre o carbono do grupo nitrila, com posterior ciclização da iminoazida para a formação do anel tetrazólico. A Figura 13 apresenta o mecanismo de reação proposto.

Figura 13 - Mecanismo de formação do 5-(4-bromofenil)tetrazol



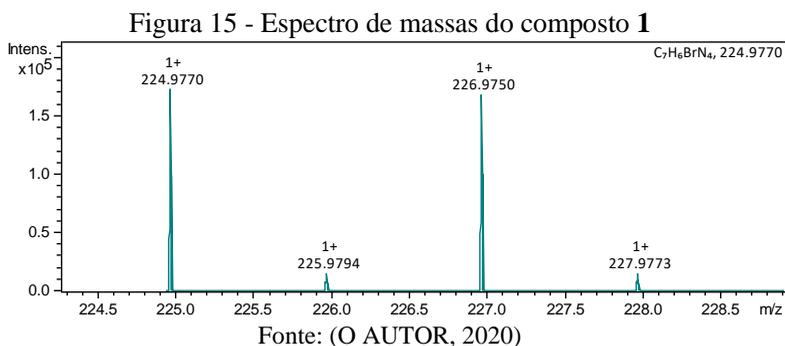
Fonte: FINNEGAN, HENRY, 1962; SANTOS, 2006; WESTRUP, 2014

O composto formado foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução. Salienta-se que não foi realizada a análise de RMN de ^1H e de ^{13}C para o composto devido à baixa solubilidade nos solventes deuterados disponíveis (CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$, $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$, acetona- d_6 , benzeno- d_6). O espectro de infravermelho apresentou bandas de absorção típicas localizadas entre 3000 a 1900 cm^{-1} , característicos do anel tetrazol protonado, além de bandas características da deformação axial da ligação N-H em 3299 cm^{-1} , deformação axial da ligação C-H do anel aromático em 2957 e 2924 cm^{-1} . Ainda, em 1463 cm^{-1} observa-se as vibrações de núcleos aromáticos característicos da ligação C=C. A deformação axial da ligação C=N do anel tetrazol é observada em 750 cm^{-1} . Outra evidência que ajuda confirmar a formação do composto **1** é o desaparecimento da banda de formação axial característica da ligação $-\text{C}\equiv\text{N}$ na região de 2200 a 2260 cm^{-1} do reagente precursor 4-bromobenzonitrila. A Figura 14 apresenta o espectro de infravermelho do composto.



Fonte: (O AUTOR, 2020)

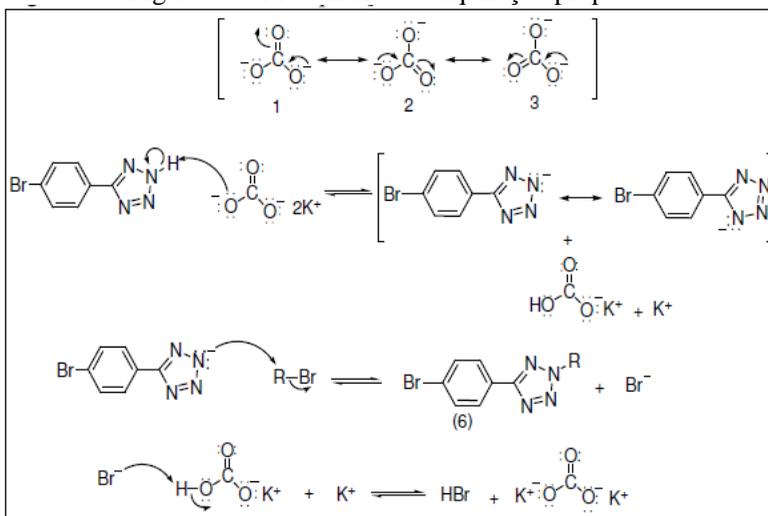
A Figura 15 apresenta o espectro de massas do intermediário **1**. O intermediário apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calculado para $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrN}_4$: m/z 224,9770; encontrado m/z 224,9770, confirmando a caracterização química do composto.



5.2 PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS 5-(4-BROMOFENIL)-2-DODECANOTETRAZOL, 5-(4-BROMOFENIL)-2-DECANOTETRAZOL E 5-(4-BROMOFENIL)-2-OCTANOTETRAZOL

Para a formação dos compostos **2a-c** é feita a alquilação dos intermediários com seus respectivos brometos de alquila ($C_{12}H_{25}Br$, $C_{10}H_{21}Br$ e $C_8H_{17}Br$), na presença de carbonato de potássio e butanona em refluxo por 44 h. No mecanismo de reação o anel tetrazólico é deprotonado pelo íon carbonato, deixando o nitrogênio com o par de elétrons. A espécie formada atua como um nucleófilo em uma S_N2 , fazendo o deslocamento do íon brometo do haleto de alquila. O carbono no qual ocorre a S_N2 é um carbono do tipo sp^3 , o qual é deficiente de elétrons por causa do efeito indutivo do átomo bromo. Assim ocorre a formação da ligação da cadeia alquílica e o nitrogênio do anel tetrazólico (WESTRUP, 2014). A Figura 16 apresenta o mecanismo de alquilação, proposto por Westrup (2014).

Figura 16 - Mecanismo de alquilação proposto

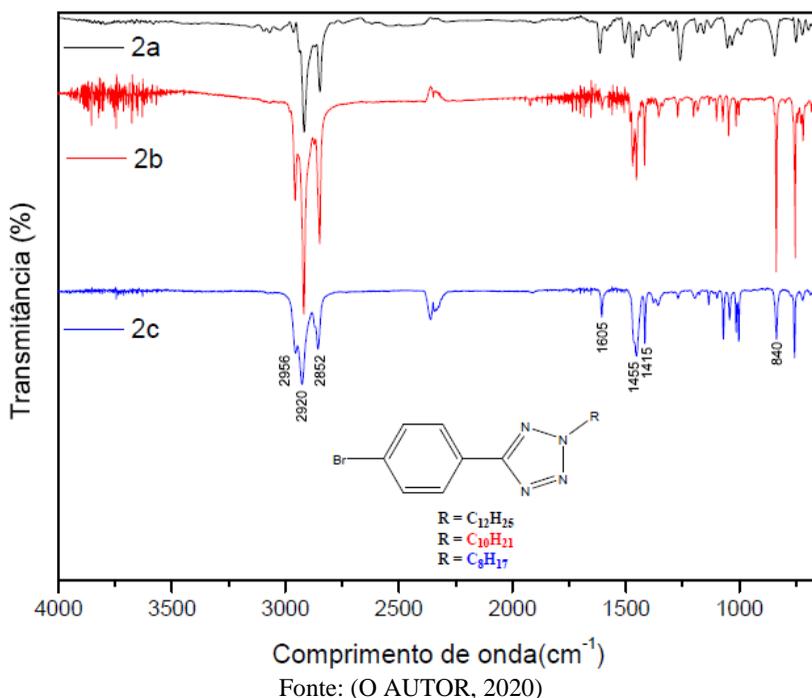


Fonte: (WESTRUP, 2014)

Após purificação, os intermediários **2a-c** foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de 1H e de ^{13}C . A Figura 17 apresenta o espectro de infravermelho das moléculas intermediárias, no qual se observa o desaparecimento do

conjunto de bandas entre 3000 a 1900 cm^{-1} , característicos da deformação axial da ligação N-H do anel tetrazol. Este resultado indica o sucesso da alquilação e a purificação do mesmo, também se observam as bandas em 2917 e 2848 cm^{-1} , referentes à deformação axial da ligação C-H na cadeia alifática e a deformação axial da ligação C=N do anel tetrazol em 1613 cm^{-1} . Na região de 1469 e 1442 cm^{-1} observam-se as vibrações de núcleos aromáticos característicos da ligação C=C e em 845 cm^{-1} apresenta-se o pico característico no anel para-substituído.

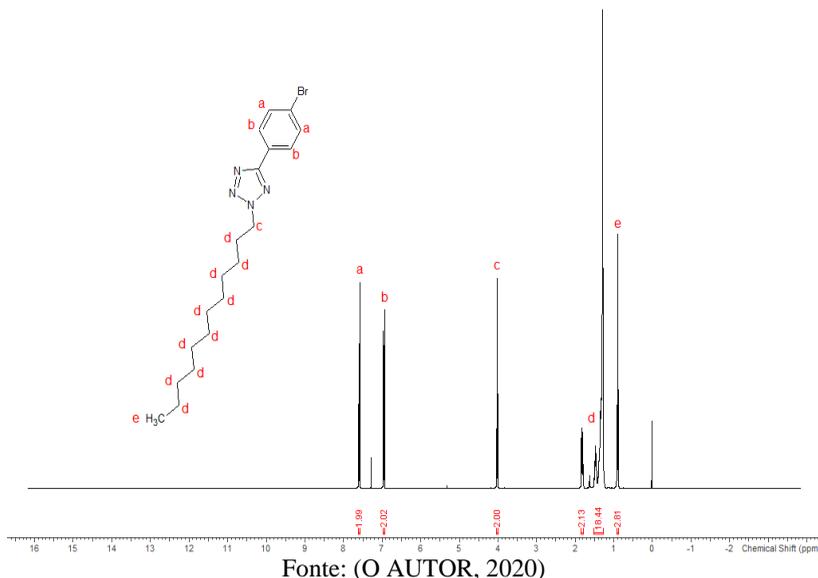
Figura 17 - Espectro de infravermelho dos compostos **2a-2c**



Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos intermediários **2b** e **2c** são apresentados no anexo A e B, eles são similares ao intermediário **2a**, representado nas Figuras 18 e 19 descritos em seguida. No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do intermediário **2a**, observam-se cinco sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (**a** e **b**) em 7,57 - 7,61 ppm (m, 2H) e 6,93 - 6,97 ppm (m, 2H) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins A_2X_2 . Na região dos hidrogênios alifáticos, observam-se três sinais sendo em

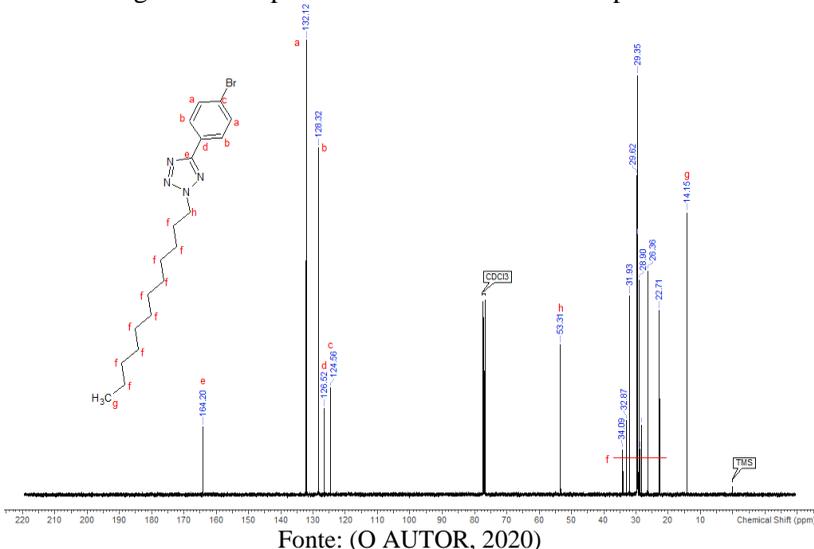
4,01 ppm o hidrogênio ligado ao nitrogênio alfa (**c**) (t, $J = 6,36$ Hz, 2H); 1,26 - 1,85 ppm (**d**) (m, 20H); em 0,88 - 0,92 ppm (**e**) (m, 3H). A Figura 18 apresenta o espectro de RMN de ^1H da molécula intermediária **2a**.

Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do composto **2a**



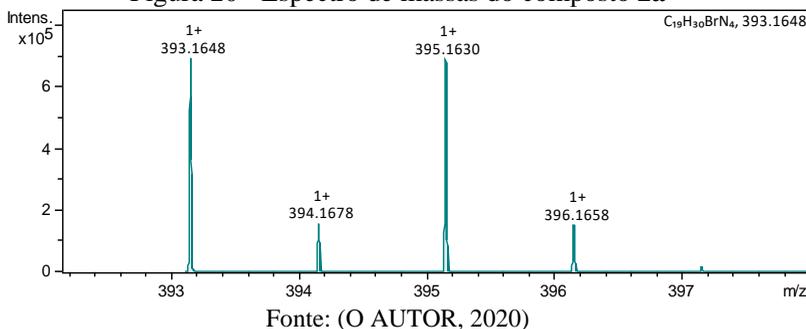
No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz), do intermediário **2a**, observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos carbonos presentes na molécula. A Figura 19 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da molécula intermediária **2a**.

Figura 19 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2a**



A Figura 20 apresenta o espectro de massas do intermediário **2a**. O intermediário apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BrN}_4$: m/z 393,1645; encontrado m/z 393,1648, confirmando a caracterização química do composto. Os espectros de massas dos intermediários **2b** e **2c** são similares e estão presentes no anexo I.

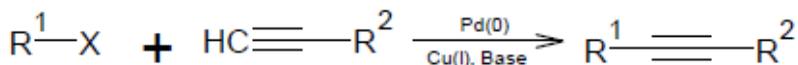
Figura 20 - Espectro de massas do composto **2a**



5.3 PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)] -2-DODECANOTETRAZOL, 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)]-2-DECANOTETRAZOL E 5-[4-(2-METIL-3-BUTIN-2-OL-FENIL)]-2-OCTANOTETRAZOL

Os intermediários foram reagidos com 2-metil-3-butin-2-ol utilizando a reação de acoplamento cruzado Sonogashira. A Figura 21 apresenta o esquema genérico da reação.

Figura 21 - Esquema genérico da reação de acoplamento cruzado Sonogashira



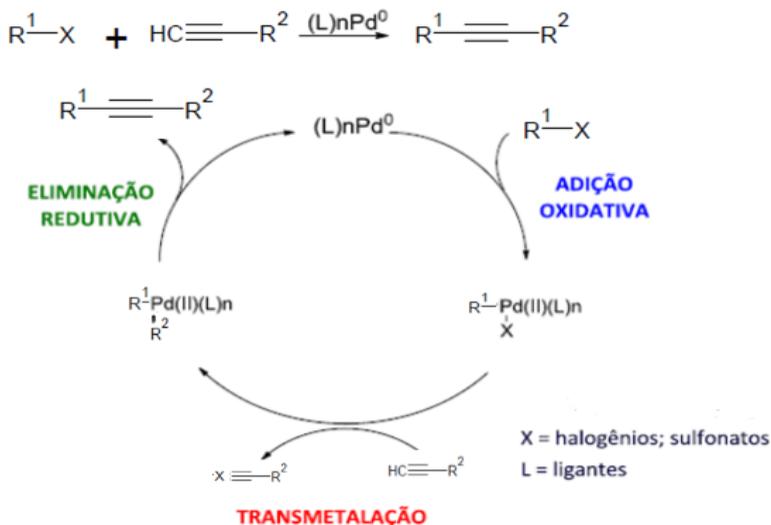
Fonte: Adaptado de (GALLARDO; WESTPHAL, 2015).

R^1 são os intermediários (**2a**, **2b** e **2c**) respectivamente, X é o elemento bromo (Br) ligado aos intermediários. R^2 é o grupamento álcool do reagente 2-metil-3-butin-2-ol.

O acoplamento cruzado é uma ferramenta importante para a síntese de cristais líquidos, polímeros e materiais com propriedades ópticas e eletrônicas específicas (GALLARDO; WESTPHAL, 2015). No mecanismo de reação de Sonogashira, o ciclo é catalizado em uma sequência de três etapas: na primeira etapa ocorre à adição oxidativa onde ocorre a inserção do catalizador de Pd(0), formando o organopaládio, na segunda etapa ocorre a transmetalização, a qual é definida como um processo de transferência do ligante de um organometálico para um metal proveniente de um sal metálico. Na terceira etapa ocorre à eliminação redutiva estabelecendo a ligação C-C e a recuperação do catalisador fechando o ciclo. (BATALHA; SAGRILLO; GAMA, 2013).

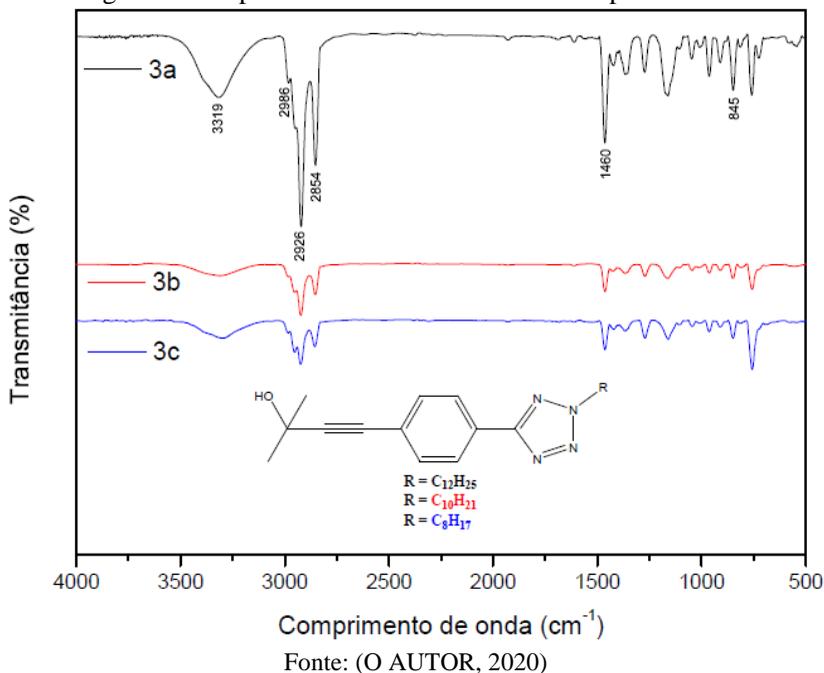
A Figura 22 apresenta o ciclo catalítico do mecanismo de reação de acoplamento Sonogashira.

Figura 22 – Ciclo catalítico do mecanismo de reação de acoplamento Sonogashira



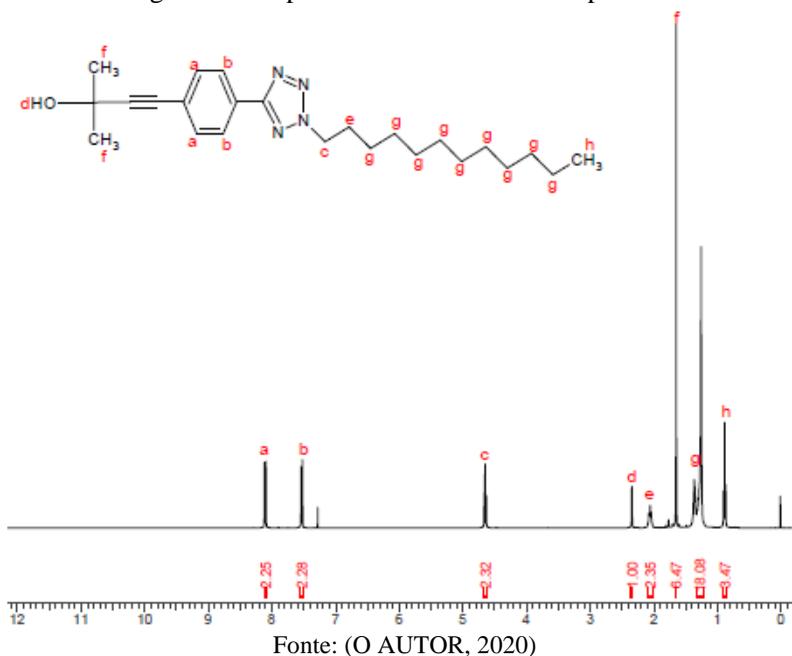
Fonte: Adaptado de (BATALHA; SAGRILLO; GAMA, 2013).

Os compostos foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho, RMN de ^1H e de ^{13}C . A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho das moléculas intermediárias **3a-c**, no qual se observa o aparecimento da deformação axial da hidroxila em 3319 cm^{-1} . Também se observam as bandas em 2986 , 2926 e 2854 cm^{-1} , referentes à deformação axial da ligação C-H na cadeia alifática e a deformação axial da ligação C=N do anel tetrazol. Em 1460 cm^{-1} observam-se as vibrações de núcleos aromáticos característicos da ligação C=C e em 845 cm^{-1} apresenta-se a banda característico no anel para-substituído.

Figura 23 - Espectro de infravermelho dos compostos **3a-3c**

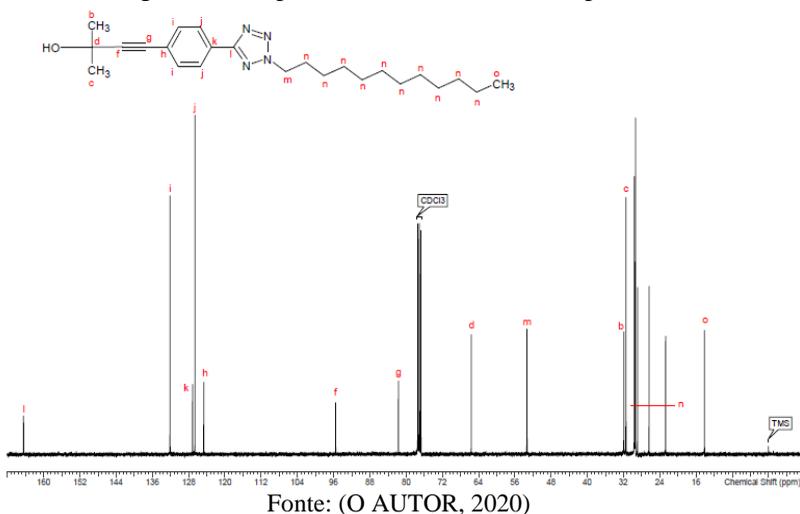
Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , dos intermediários **3b** e **3c** são apresentados no anexo C e D, eles são similares ao intermediário **3a**, representado nas Figuras 24 e 25 descritos em seguida. No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 , do intermediário **3a**, observam-se oito sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (**a** e **b**) em 8,12 – 8,09 ppm (m, 2H) e 7,55 – 7,52 ppm (m, 2H) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins A_2X_2 . Na região dos hidrogênios alifáticos, observam-se cinco sinais sendo em 4,65 ppm (**c**) (t, $J = 7,34$ Hz, 2H); o hidrogênio referente a hidroxila (**d**) é encontrado em 2,35 ppm (m, 1H); 2,06 ppm (**e**) ($J = 7,09$ Hz, 2H); em 1,65 ppm (**f**) (s, 6H) 1,39 – 1,26 ppm (**g**) (m, 18H) e em 0,91 – 0,87 ppm (**h**) (m, 3H). A Figura 22 apresenta o espectro de RMN de ^1H da molécula intermediária **3a**.

Figura 24 - Espectro de RMN ^1H do composto **3a**



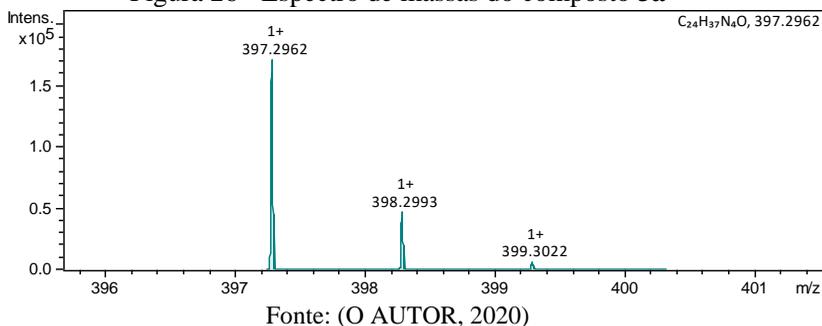
No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz), em CDCl_3 , do intermediário **3a**, observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos carbonos presentes na molécula. A evidência que a nova molécula foi formada é devido ao aparecimento dos sinais em 65,6 ppm (**d**), 81,7 ppm (**g**) e em 95,5 ppm (**f**), picos estes que não estão presentes na molécula **2a**. A Figura 25 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da molécula intermediária **3a**.

Figura 25 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **3a**



A Figura 26 apresenta o espectro de massas do intermediário **3a**. O intermediário apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}$: m/z 397,2952; encontrado m/z 397,2962, confirmando a caracterização química do composto. Os espectros de massas dos intermediários **3b** e **3c** são similares e estão presentes no anexo J.

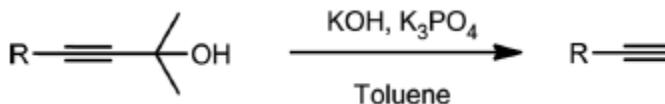
Figura 26 - Espectro de massas do composto **3a**



5.4	PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS	1-
	DODECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO,	1-
	DECANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO	E 1-
	OCTANOTETRAZOL-4-ETINILBENZENO	

Para obtenção dos alcinos terminais é utilizada a metodologia descrita por Smeyanov e Schmidt (2013). A Figura 27 apresenta o resumo gráfico desta reação.

Figura 27 - Resumo gráfico da reação de obtenção dos alcinos terminais

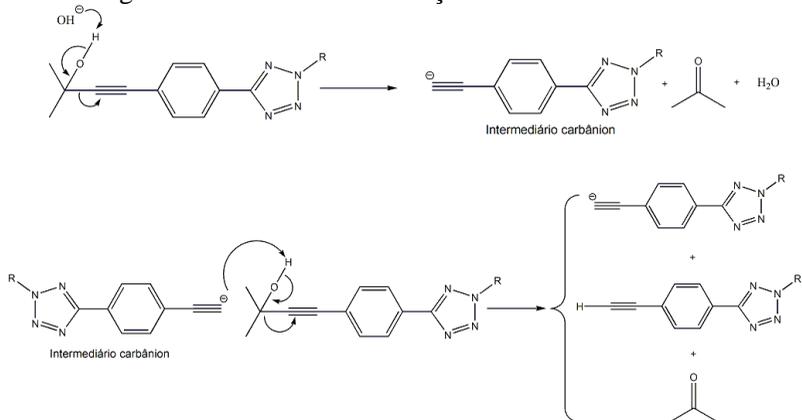


Fonte: (SMEYANOV; SCHMIDT, 2013)

Os arilacetilenos terminais são considerados moléculas chaves para a construção de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo produtos naturais, OLEDs e células fotovoltaicas orgânicas. Também são utilizados como materiais de partida para a síntese de materiais farmacológicos (SMEYANOV; SCHMIDT, 2013).

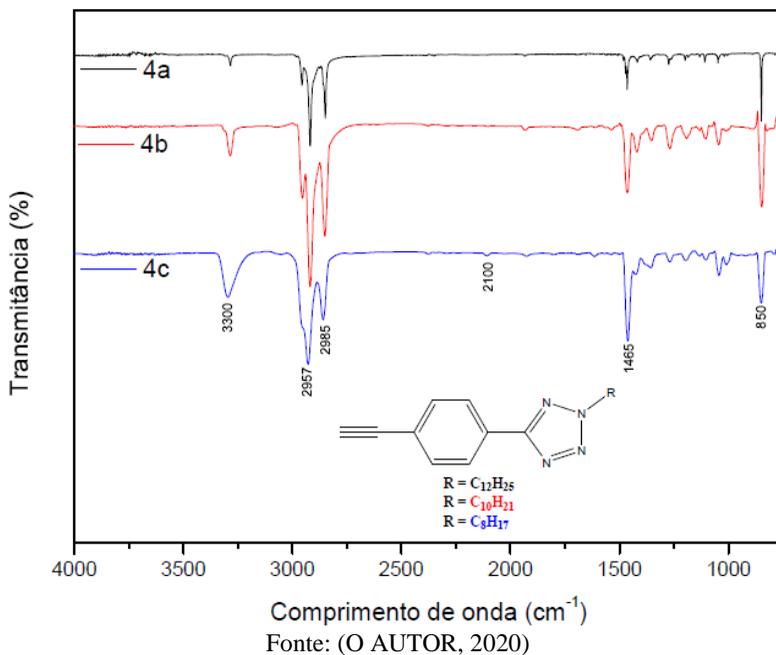
No mecanismo de reação proposto por Westrup, (2014) primeiro ocorre a deprotonação da hidroxila do álcool terciário seguido da eliminação da acetona formada, ocorrendo a formação do intermediário carbânion, o qual atua como base na deprotonação de outras moléculas. A Figura 28 apresenta o mecanismo de reação proposto.

Figura 28 - Mecanismo de reação dos alcinos terminais



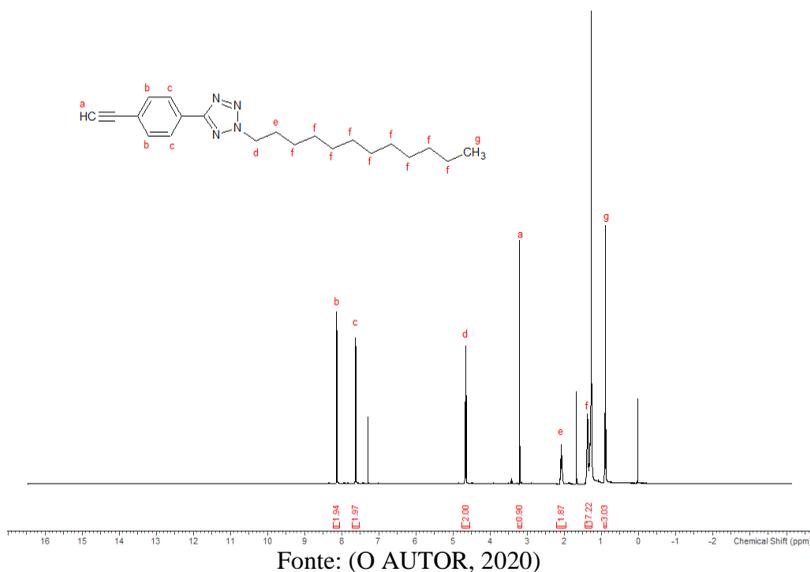
Fonte: Adaptado de (WESTRUP, 2014)

Os intermediários **4a-c** foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho, RMN de ^1H e de ^{13}C . A Figura 29 apresenta os espectros de infravermelho das moléculas intermediárias **4a-c**, no qual se observa o aparecimento em 3300 cm^{-1} da banda característica de alcino terminal, confirmada pelo aparecimento do pico em 2100 cm^{-1} , também se observam as bandas em 2957 a 2853 cm^{-1} , referentes à deformação axial da ligação C-H na cadeia alifática e a deformação axial da ligação C=N do anel tetrazol. Em 1465 cm^{-1} observam-se as vibrações de núcleos aromáticos característicos da ligação C=C e em 845 cm^{-1} apresenta-se o pico característico no anel para-substituído.

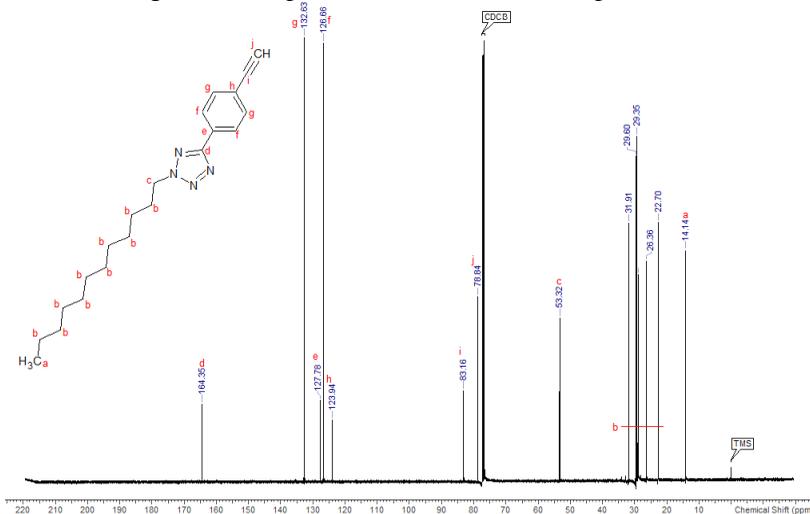
Figura 29 - Espectro de infravermelho dos compostos **4a-c**

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , dos intermediários **4b** e **4c** são apresentados no anexo E e F, eles são similares ao intermediário **4a**, representado nas Figuras 30 e 31 descritos em seguida. No espectro de RMN de ^1H (400 MHz) em CDCl_3 , do intermediário **4a**, observam-se sete sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (**b** e **c**) em 8,1 ppm (d, 2H, $J = 8,22$ Hz) e 7,6 ppm (d, 2H, $J = 8,22$ Hz) respectivamente, correspondendo a um sistema de spins A_2X_2 . Na região dos hidrogênios alifáticos, observam-se quatro sinais, 4,6 ppm (**d**) (t, 2H, $J = 7,04$ Hz); em 2,1 ppm (**e**) (q, 2H, $J = 7,04$ Hz); entre 1,1 e 1,4 ppm (**f**) (m, 18H); em 0,8 ppm (**g**) (t, 3H, $J = 6,46$ Hz). Em 3,2 ppm (**a**) (s, 1H) aparece o pico característico do hidrogênio de alcino terminal. A Figura 30 apresenta o espectro de RMN de ^1H da molécula intermediária **4a**.

Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H do composto **4a**

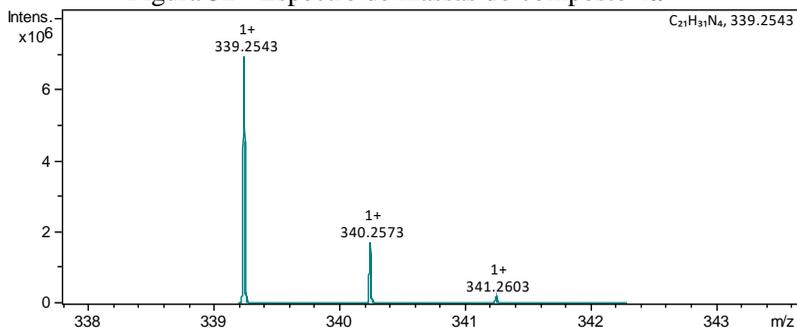


No espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do intermediário **4a**, observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos carbonos presentes na molécula. A evidência que a nova molécula foi formada é devido ao desaparecimento do sinal em 65,6 ppm da molécula **3a**. A Figura 31 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da molécula intermediária **4a**.

Figura 31 - Espectro de RMN ^{13}C do composto **4a**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

A Figura 32 apresenta o espectro de massas do intermediário **4a**. O intermediário apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_4$: m/z 339,2541; encontrado m/z 339,2543, confirmando a caracterização química do composto. Os espectros de massas dos intermediários **4b** e **4c** são similares e estão presentes no anexo K.

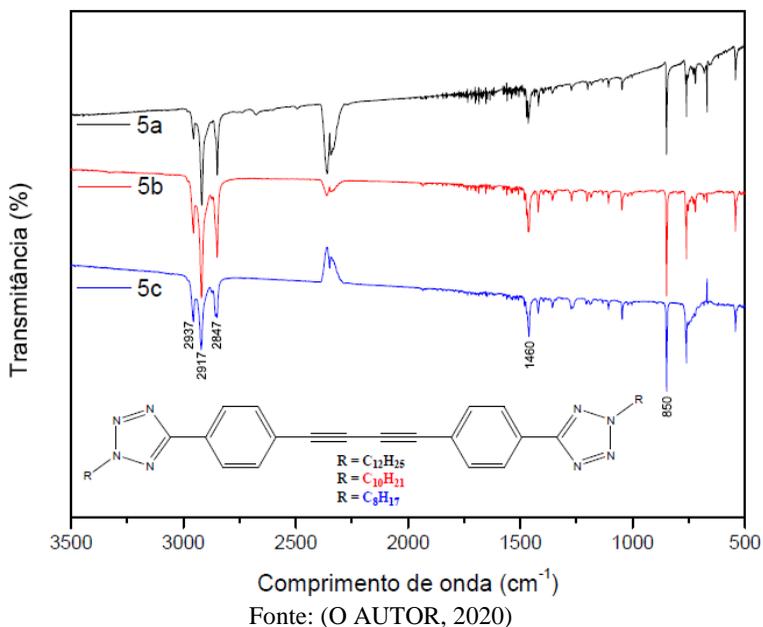
Figura 32 - Espectro de massas do composto **4a**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

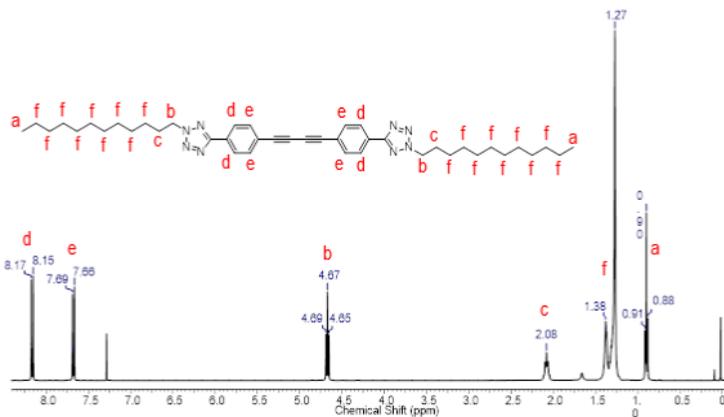
5.5 SÍNTESE DAS MOLÉCULAS DE INTERESSE

Para o acoplamento das moléculas foi utilizada a metodologia conhecida por acoplamento cruzado Sonogashira, conforme mecanismo de reação descrito no item 5.3. A reação de Sonogashira utiliza como catalisador o Pd (0) ou Pd (II), um solvente orgânico (benzeno, tolueno ou THF) e temperatura que variam da ambiente até 80 °C (GALLARDO; WESTPHAL, 2015). Assim, optou-se por utilizar o catalisador Pd(PPh₃)₂Cl₂ em conjunto com o CuI e como base uma mistura de trietilamina com THF, condições estas já relatadas por Mino et al. (2011), Hu, Yang e Wu (2013), Gallardo, Westphal (2015), Westrup et al., (2016), Dal-Bó et al., (2016) e Dal-Bó et al., (2018). A fim de melhorar as condições de reação foi acrescentada no meio reacional a trifenilfosfina, esta utilizada amplamente em síntese orgânica para doação de elétrons (COBB et al., 2004). As moléculas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de ¹H e de ¹³C.

A Figura 33 apresenta os espectros de infravermelho das moléculas **5a-c** permitindo observar o desaparecimento do conjunto de bandas característico da ligação de alcino terminal. A reação de acoplamento é bem sucedida pela confirmação do desaparecimento dos sinais em 3300 cm⁻¹ e 2100 cm⁻¹, referentes à ligação tripla entre carbonos, já que à estrutura das moléculas finais são simétricas.

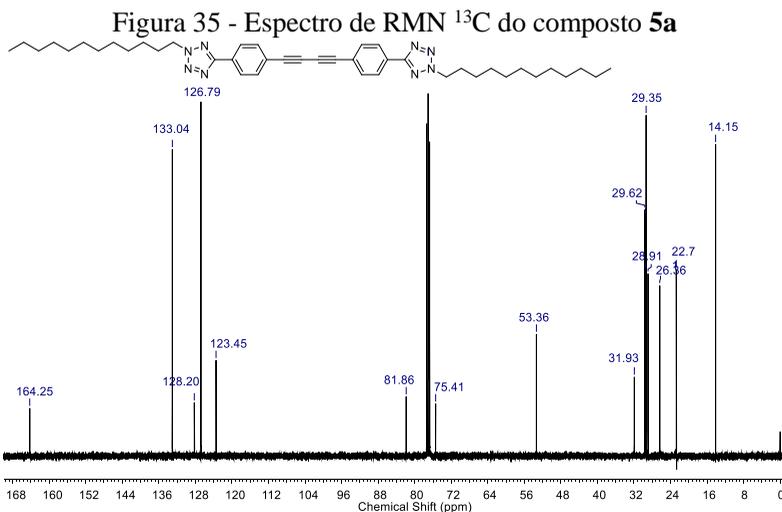
Figura 33 - Espectro de infravermelho dos compostos **5a-c**

Os espectros de RMN de 1H e de ^{13}C , das moléculas finais **5b** e **5c** são apresentados no anexo G e H, eles são similares a molécula **5a**, representado nas Figuras 34 e 35 descritos em seguida. No espectro de RMN de 1H (400 MHz) em $CDCl_3$ da molécula final **5a**, observam-se seis sinais, sendo dois conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (**d** e **e**) em 8,17 – 8,15 ppm (m, 4H) e 7,69 – 7,66 ppm (m, 4H) respectivamente, correspondendo à um sistema de spins A_2X_2 . Na região dos hidrogênios alifáticos, observam-se quatro sinais sendo em (**b**) 4,67 ppm (t, $J = 7,18$ Hz, 4 H), em 2,08 ppm (**c**) (quin, $J = 7,18$ Hz, 4H); em 1,38 – 1,27 ppm (**f**) (m, 36H); em 0,91 – 0,88 ppm (**a**) (m, 6H). O homoaclapamento é evidenciado pelo desaparecimento do pico em 3,2 ppm característico do hidrogênio de alcino terminal. A Figura 34 apresenta o espectro de RMN de 1H do composto final **5a**.

Figura 34 - Espectro de RMN ^1H do composto **5a**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

No espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 da molécula final **5a**, observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos carbonos presentes na molécula. A Figura 35 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do composto final **5a**.



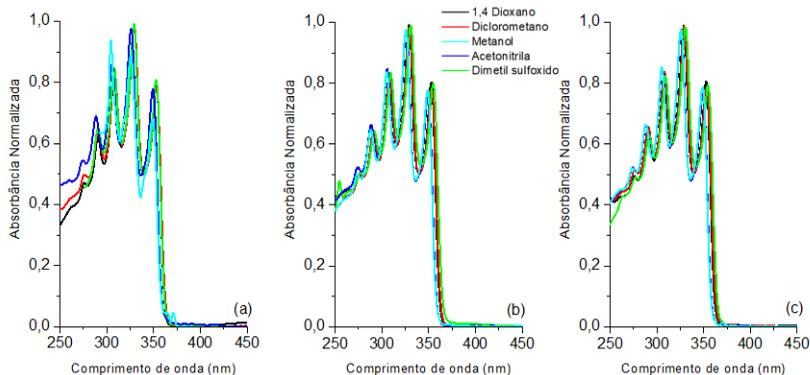
Fonte: (O AUTOR, 2020)

5.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Para determinação das propriedades ópticas foram realizados estudos de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência para os compostos finais **5a-c** em diferentes solventes orgânicos na concentração de 10^{-5} mol L⁻¹. Os dados relevantes estão dispostos nas Tabelas 1 e 2.

A Figura 36 mostra os espectros de UV-Vis dos compostos com a banda de absorção estruturada localizada entre 326-330 nm. Alterações na polaridade do solvente têm um efeito solvatocrômico em torno de 4 nm no estado fundamental. No entanto, esse efeito solvatocrômico não mostra uma tendência com a polaridade do solvente, indicando uma característica de transferência de carga quase ausente no estado fundamental. O coeficiente de absorção molar em torno de 10^4 M⁻¹ cm⁻¹ pode estar relacionado a transições $\pi\pi^*$ (I. B. BERLAN, 1971).

Figura 36 - Espectros de UV-Vis dos compostos finais **5a-c**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

Tabela 1 - Resultados da análise de espectroscopia de UV-Vis

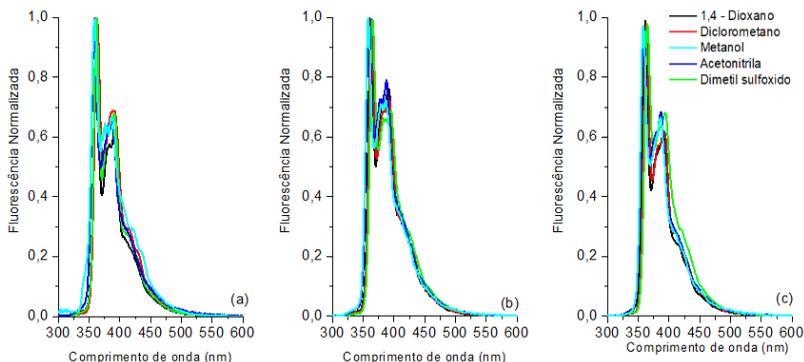
Composto	Solvente	Concentração $\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹	λ_{abs} nm	ϵ $\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹
5a	DIO	1,28	330	0,34
	DCM	1,28	330	5,82
	MEOH	1,28	326	0,28
	MECN	1,28	326	1,45
	DMSO	1,28	329	5,00
5b	DIO	1,40	329	7,02
	DCM	1,40	330	6,56
	MEOH	1,40	326	2,25
	MECN	1,40	326	4,65
	DMSO	1,40	331	4,15
5c	DIO	1,65	328	2,11
	DCM	1,65	330	2,57
	MEOH	1,65	326	0,16
	MECN	1,65	326	2,27
	DMSO	1,65	330	2,74

Fonte: (O AUTOR, 2020)

λ_{abs} = comprimento de onda absorvância; ϵ = absorvidade molar (emissividade)

Para os espectros de emissão foi utilizado o comprimento de onda do máximo de absorção como radiação de excitação e os dados estão resumidos na Tabela 2. Os respectivos espectros em solventes orgânicos são mostrados na Figura 37.

Figura 37 - Espectros de fluorescência dos compostos finais **5a-c**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

O espectro de emissão pode ser dividido em três regiões. A primeira região está localizada em comprimentos de onda menores, denominada de SW, entre 357-364 nm, com deslocamento de Stokes maior (31-34 nm). As alterações de polaridade do solvente têm um efeito solvatocrômico de 7 nm (**5a** e **5b**) e 4 nm (**5c**) no estado excitado. A emissão de fluorescência localizada entre 386-391, e denominada neste estudo como MW, apresenta maior deslocamento de Stokes (57-62 nm). As alterações de polaridade do solvente também apresentam um efeito solvatocrômico pouco pronunciado de 4, 5 e 8 nm no estado excitado, respectivamente, para os compostos **5a-c**. A emissão de fluorescência localizada para maiores comprimentos de onda, denominada de LW, localiza-se entre 409-417 nm, com deslocamento de Stokes maior, variando entre 80-88 nm. As alterações de polaridade do solvente têm novamente um efeito solvatocrômico pequeno de 5, 8 e 9 nm no estado excitado, respectivamente, para os compostos **5a-c**.

Tabela 2 - Resultados da análise de espectroscopia de fluorescência

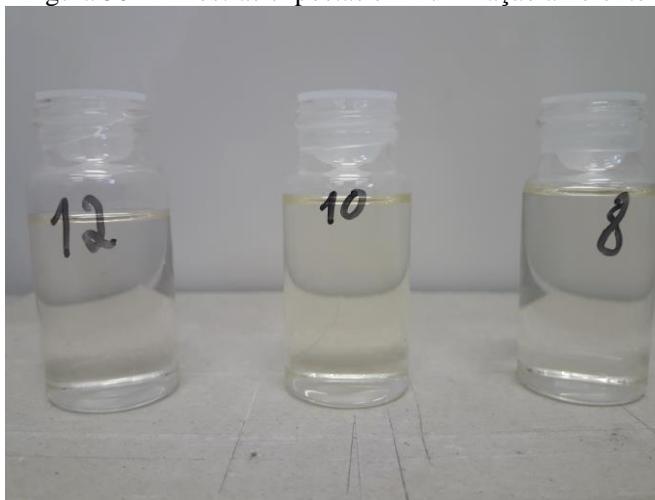
Composto	Solvente	SW			MW			LW			QY
		λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	(λ_{em})	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	(λ_{em})	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	(λ_{em})	
5a	DIO	362	32	(355)	390	60	(4662)	410	80	(5913)	3,74
	DCM	362	32	(355)	389	59	(4596)	417	87	(6322)	2,61
	MEOH	358	32	(351)	382	56	(4497)	411	85	(6344)	1,38
	MECN	358	32	(350)	387	61	(4835)	411	85	(6344)	1,86
	DMSO	361	32	(355)	386	57	(4488)	409	80	(5945)	2,44
5b	DIO	362	33	(356)	390	61	(4754)	412	83	(6123)	4,05
	DCM	362	32	(356)	391	61	(4728)	415	85	(6207)	2,12
	MEOH	357	31	(352)	386	60	(4768)	409	83	(6225)	1,75
	MECN	359	33	(352)	387	61	(4835)	410	84	(6285)	1,11
	DMSO	364	33	(357)	390	59	(4570)	417	86	(6231)	2,57
5c	DIO	361	33	(355)	390	62	(4847)	412	84	(6216)	2,09
	DCM	362	32	(330)	391	61	(4728)	415	85	(6207)	1,96
	MEOH	357	31	(326)	386	60	(4768)	410	84	(6285)	1,83
	MECN	358	32	(352)	388	62	(4902)	414	88	(6520)	1,94
	DMSO	364	34	(357)	390	60	(4662)	413	83	(6090)	2,70

Fonte: (O AUTOR, 2020)

λ_{em} = comprimento de onda de emissão; $\Delta\lambda_{st}$ = comprimento de onda de Stokes; QY = rendimento quântico.

Os diinos conjugados possuem uma contribuição importante para a fotoluminescência, onde essa contribuição está baseada na rigidez, linearidade e conjugação que o grupo fornece à molécula, conferindo aos anéis a coplanariedade necessária para a conjugação eletrônica π , podendo assim aumentar a fluorescência (SHI, 2015). A Figura 38 apresenta as amostras diluídas em clorofórmio expostas em iluminação ambiente. A numeração das amostras referencia o grupo alquila.

Figura 38 - Amostras expostas em iluminação ambiente



Fonte: (O AUTOR, 2020)

Na Figura 39 é possível observar o efeito fotoluminescente das moléculas sintetizadas expostas em luz-ultravioleta 365 nm. A numeração das amostras referencia o grupo alquila e a amostra sem numeração é o solvente clorofórmio.

Figura 39 - Amostras expostas em luz ultravioleta 365 nm

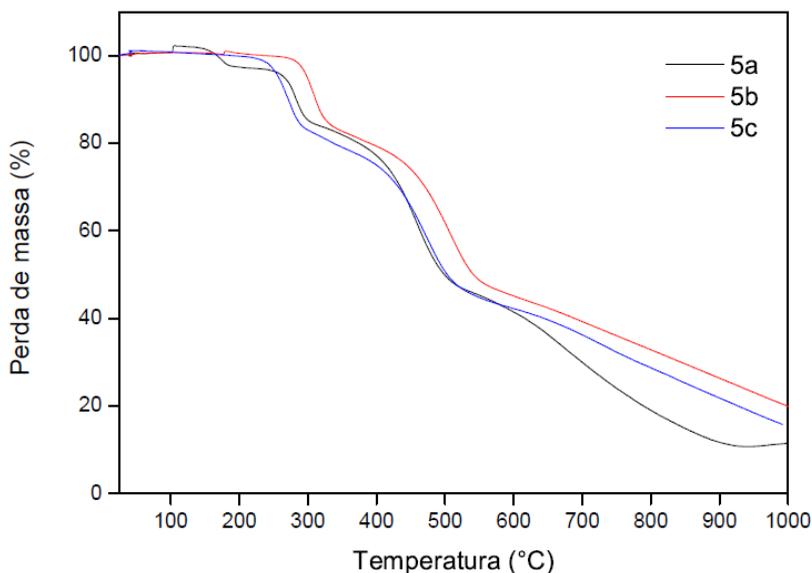


Fonte: (O AUTOR, 2020)

5.7 PROPRIEDADES TÉRMICAS E MESOFASES

As propriedades térmicas das moléculas finais foram avaliadas pelos estudos de análise termogravimétrica (TGA) e as mesofases foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). A seguir são apresentados os resultados das análises termogravimétricas, dos compostos finais **5a-c**. A Figura 40 apresenta o gráfico de TGA das amostras.

Figura 40 - Gráfico de TGA dos compostos finais

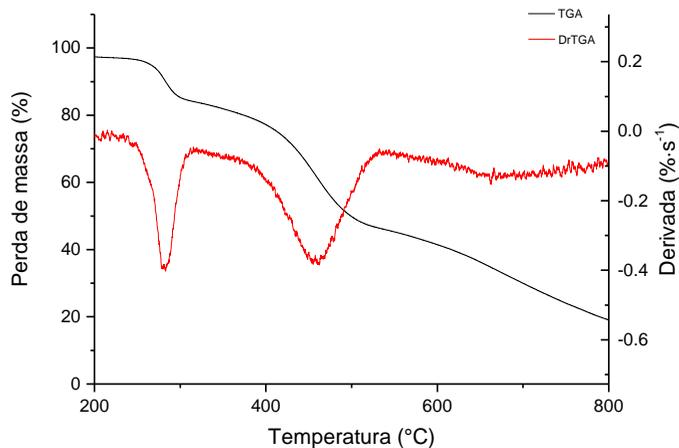


Fonte: (O AUTOR, 2020)

O termograma dos compostos **5a** apresenta três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa inicia em 252 °C e termina em 311 °C, com perda de massa de 12 % e taxa máxima de decomposição em 286,14 °C, o que está relacionado à perda do grupo alquil ligado ao anel tetrazol (TARIQ et al, 2013). A segunda etapa inicia em 377 °C e termina em 529 °C, com perda de massa de 33 % e taxa máxima de decomposição em 457,22 °C. A partir desta temperatura inicia a terceira etapa de decomposição, a qual até a temperatura de 1000 °C não apresenta decomposição completa do material.

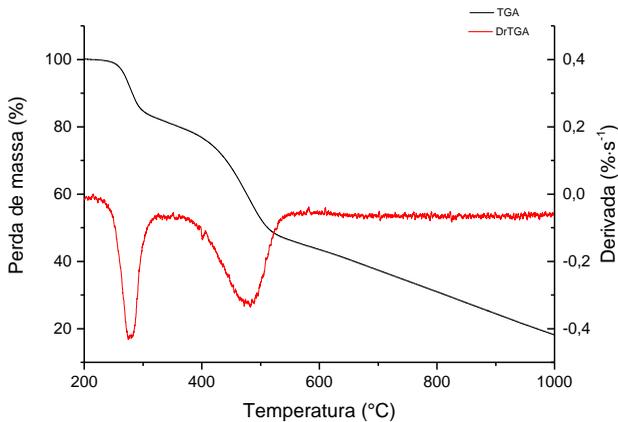
A Figura 41 apresenta o gráfico do composto **5a** com a curva de TGA e sua derivada primeira (DrTGA).

Figura 41 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto **5a**



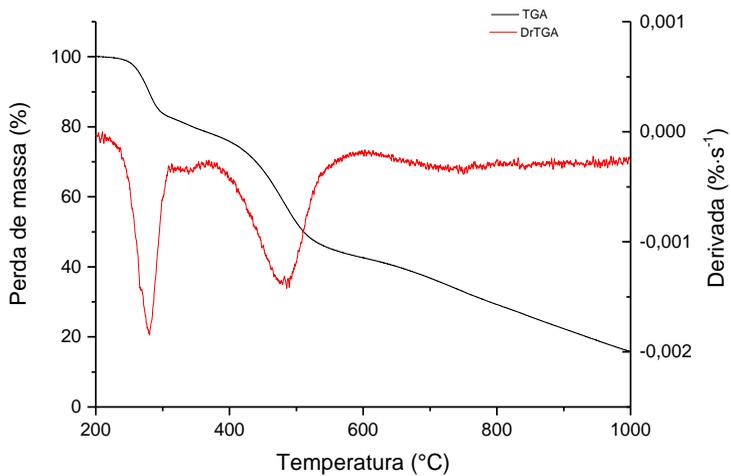
Fonte: (O AUTOR, 2020)

A Figura 42 apresenta o gráfico do composto **5b** com a curva de TGA e sua derivada primeira (DrTGA).

Figura 42 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto **5b**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

A Figura 43 apresenta o gráfico do composto **5c** com a curva de TGA e sua derivada primeira (DrTGA).

Figura 43 - Gráfico de TGA e DrTGA do composto **5c**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

Os resultados referentes a análise de termogravimetria das amostras **5b** e **5c** apresentados nas Figuras 42 e 43, estão dispostos na Tabela 3.

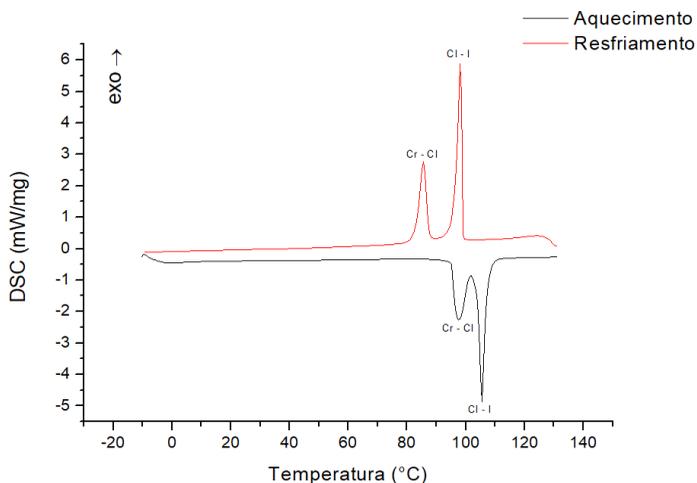
A Tabela 3 apresenta a temperatura máxima de decomposição e a perda de massa para as moléculas **5b** e **5c**.

Tabela 3 - Temperatura máxima de decomposição e perda de massa para as moléculas 5b e 5c

Composto	Etapa de decomposição	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Perda de massa (%)
5b	1 ^a	280,11	17
	2 ^a	480,70	31
	3 ^a	1000	incompleta
5c	1 ^a	279,16	16
	2 ^a	475,66	31
	3 ^a	1000	Incompleta

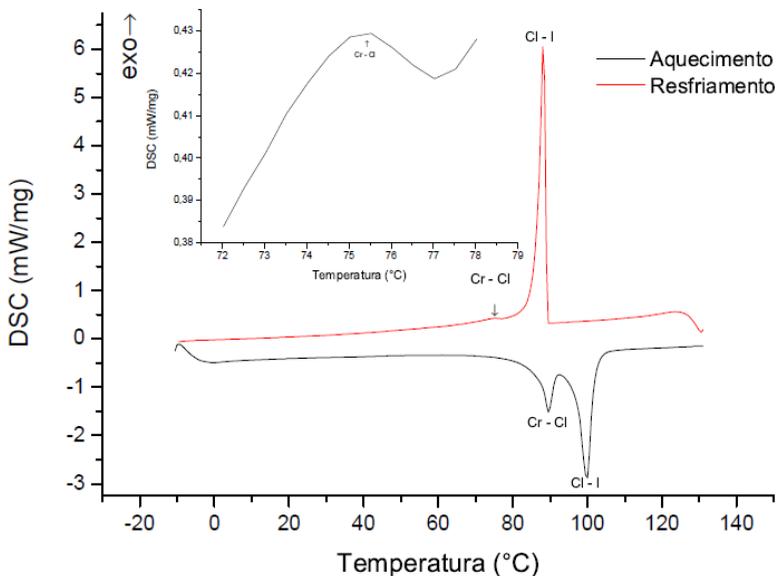
Fonte: (O AUTOR, 2020)

Nas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizados os resultados do segundo ciclo de aquecimento/resfriamento para os compostos **5a-c**. No termograma do composto **5a**, apresentado na Figura 44 são observadas quatro transições de fase, a primeira no aquecimento tendo início em 92,0 °C com término em 101,5 °C, o que indica a transição do sólido cristalino à fase líquido-cristalina (pico endotérmico) apresentando temperatura de pico máximo de 97,5 °C. A segunda no aquecimento tendo início em 101,5 °C e término em 111,0 °C que indica a transição de líquido cristalino a líquido isotrópico (pico endotérmico), apresentando temperatura de pico máximo de 105,5 °C. A terceira transição ocorre no resfriamento tendo início em 99,5 °C com término em 90,0 °C, o que indica a transição de líquido isotrópico para a fase líquido-cristalina (pico exotérmico) apresentando temperatura de pico máximo de 98,0 °C. A quarta transição ocorre no resfriamento tendo início em 88,5 °C com término em 79,5 °C, o que indica a transição líquido-cristalina para sólido cristalino (pico exotérmico) apresentando temperatura de pico máximo de 85,5 °C.

Figura 44 - Gráfico de DSC do composto **5a**

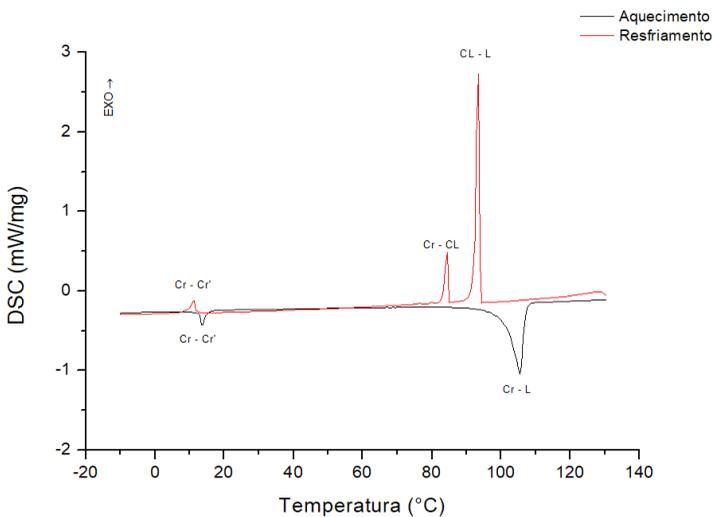
Fonte: (O AUTOR, 2020)

No termograma do composto **5b**, apresentado na Figura 45 são observadas quatro transições de fases, a primeira no aquecimento tendo início em 79,5 °C com término em 92,5 °C, o que indica a transição do sólido cristalino para a fase líquido-cristalina (pico endotérmico), apresentando temperatura de pico máximo de 89,5 °C. A segunda no aquecimento tendo início em 92,5 °C e término em 105,0 °C que indica a transição de líquido cristalina a líquido isotrópico (pico endotérmico), apresentando temperatura de pico máximo de 100,0 °C. A terceira transição ocorre no resfriamento tendo início em 89,5 °C com término em 81,0 °C que indica a transição líquido isotrópico a líquido cristalina (pico exotérmico), apresentando temperatura de pico máximo de 88,0 °C. Para observação da quarta transição foi destacado o intervalo que ocorre o fenômeno, a seta indica a temperatura de pico máximo 74,5 °C, transição esta que começa em 77,0 °C com término em 72,0 °C que indica a transição líquido-cristalina para sólido cristalino (pico exotérmico).

Figura 45 - Gráfico de DSC do composto **5b**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

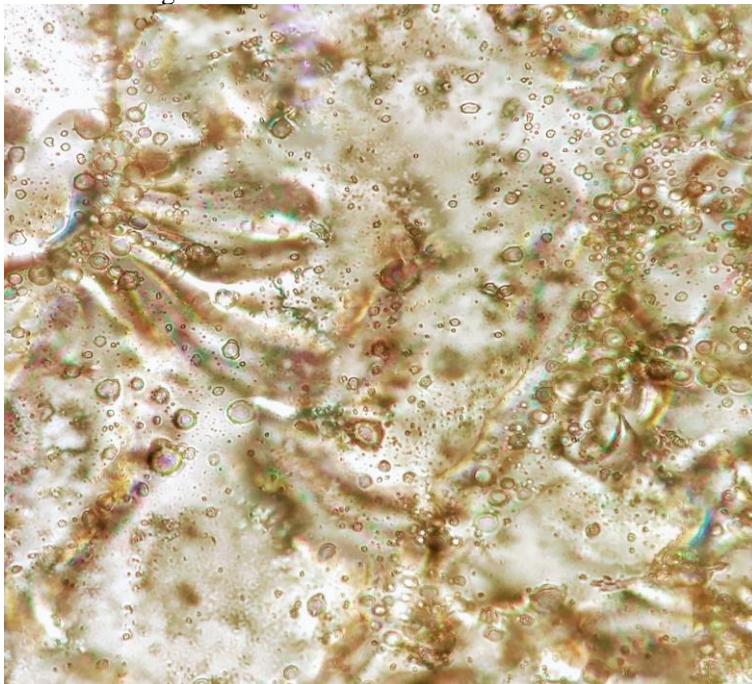
No termograma do composto **5c** apresentado na Figura 46, são observadas cinco transições de fases, a primeira no aquecimento tendo início em 13,1 °C com término em 14,5 °C, o que indica uma transição cristalina (pico endotérmico). A segunda transição que aparece no aquecimento tem início em 101,0 °C e término em 107,0 °C, o que indica a transição do sólido cristalino a líquido isotrópico (pico endotérmico) apresentando ponto de fusão de 105,5 °C. Uma terceira transição aparece no resfriamento tendo início em 94,0 °C e término em 92,5 °C, o que indica uma transição de líquido isotrópico a fase líquido-cristalina (pico exotérmico), a quarta transição ocorre no resfriamento tendo início em 84,8 °C e término em 84,1 °C, o que indica uma transição líquido-cristalina para sólido cristalino (pico exotérmico). A quinta transição que aparece tem início em 11,9 °C e término em 11,3 °C, o que indica uma transição cristalina (pico exotérmico).

Figura 46 - Gráfico de DSC do composto **5c**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

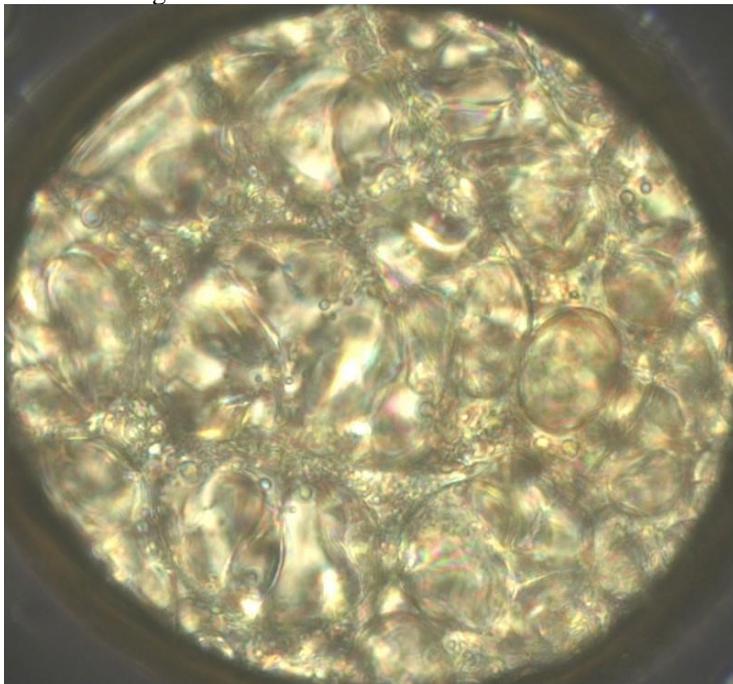
Nas Figuras 47, 48 e 49 estão representadas as fotomicrografias da textura da fase líquido cristalina do composto **5a-c** obtidas em MOLP.

Figura 47 - Textura da fase líquido cristalina do composto **5a**, observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento



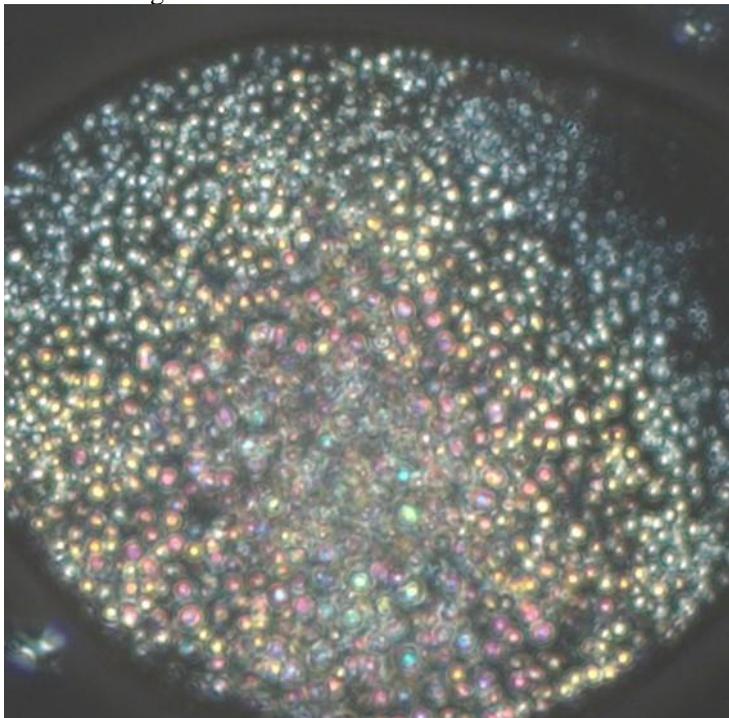
Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 48 - Textura da fase líquido cristalina do composto **5b**, observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento



Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 49 - Textura da fase líquido cristalina do composto **5c**, observada por MOLP no segundo ciclo de resfriamento



Fonte: (O AUTOR, 2020)

Todas as moléculas apresentaram mesomorfismo, ou seja, apresentaram fase líquido-cristalina, onde as moléculas **5a** e **5b** apresentaram a fase líquido-cristalina tanto no aquecimento como no resfriamento. A molécula **5c** apresentou fase líquido-cristalina apenas no resfriamento, demonstrando um comportamento monoprótico, ou seja, apresentou mesomorfismo apenas no resfriamento (GIROTTI, 2014). A Tabela 4 apresenta o comportamento térmico dos compostos finais sintetizados.

Tabela 4 - Temperaturas de pico máximo e entalpia de formação

Composto	Transição	T / °C,	T / °C,
		Aquecimento ($\Delta H/J \cdot g^{-1}$)	Resfriamento ($\Delta H/J \cdot g^{-1}$)
5a	Cr – Cl	97,5 (-23,3)	98,0 (67,72)
	Cl – l	105,5 (-77,84)	85,5 (38,73)
5b	Cr – Cl	89,5 (-17,38)	88,0 (77,35)
	Cl – l	100,0 (-48,02)	74,5
5c	Cr – Cr'	13,8 (-2,55)	11,9 (3,07)
	Cr' – l	105,5 (-47,89)	-
	Cl – l	-	93,2 (41,77)
	Cl – Cr	-	84,4 (7,74)

Fonte: (O AUTOR, 2020)

Cr e Cr': sólido cristalino; Cl: líquido cristalino; l: líquido isotrópico.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram sintetizados três novos materiais derivados do heterociclo tetrazol. As moléculas intermediárias foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas clássicas e espectrometria de massas de alta resolução, com exceção da molécula **1** que não teve sua estrutura caracterizada por RMN de ^1H e ^{13}C , devido à baixa solubilidade em solventes deuterados disponíveis. As moléculas intermediárias e finais foram sintetizadas com rendimentos reacionais acima de 70%.

As propriedades térmicas e líquido-cristalinas dos compostos finais foram estudadas por TGA, DSC E MOLP. Os três compostos apresentam boa estabilidade térmica com a primeira degradação ocorrendo acima de 230 °C. As três moléculas são cristais-liquidos, onde os compostos **5a** e **5b** apresentaram mesofase tanto no aquecimento como no resfriamento. Por outro lado, a molécula **5c** apresentou apenas mesofase no resfriamento.

Os derivados apresentaram máximos de absorção na região ultravioleta entre 326-331 nm, relacionados às transições eletrônicas do tipo $\pi\pi^*$ e efeito solvatocrômico em torno de 4 nm. Os derivados apresentaram uma emissão fluorescente localizada em torno de 357-417 nm com rendimento quântico inferior a 3%.

Para trabalhos futuros sugere-se a caracterização das mesofases formadas por técnicas de difração de raio-x, o estudo das propriedades térmicas em atmosfera oxidante, a obtenção de dados cinéticos na reação de formação dos novos materiais sintetizados e a montagem e realização de testes de um dispositivo sensor óptico.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Viviane Moraes. **Dispersões coloidais em cristais líquidos liotrópicos**. 2004. 101 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo Instituto de Física – Departamento de Física Experimental, São Paulo, 2004.
- BATALHA, Pedro N.; SAGRILLO, Fernanda S.; GAMA, Ivson L.. C-C Cross-Coupling: new methodologies, applications and discoveries over the last few years. : New Methodologies, Applications and Discoveries over the Last Few Years. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 494-550, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140034>.
- BECHTOLD, Ivan Helmuth. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 3, p.333-342, 23 ago. 2005. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br>>. Acesso em: 10 ago. 2018.
- BENSON, Frederic R. The Chemistry of the Tetrazoles. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 41, n. 1, p.1-61, ago. 1947. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr60128a001>.
- C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles and U. Resch-Genger, Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples, *Nat. Protoc.* 8 (2013) 1535-1550.
- CABRAL, Marília Gabriela Belarmino. **Síntese e estudo das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- CESCONETO, Roselane Bussolo. **Avaliação de cristal líquido termocrômico para utilização em sensores de monitoramento de temperatura em conectores elétricos**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2015.
- CISNEROS, Georgina Gisel López. **Síntese de moléculas discóticas derivadas do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina para**

aplicação como sensores ópticos. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2015.

Cobb, J. E.; Cribbs, C. M.; Henke, B. R.; Uehling, D. E.; Hernan, A. G.; Martin, C.; Rayner, C. M. (2004). "Triphenylphosphine". In L. Paquette. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. New York: J. Wiley & Sons. <https://doi:10.1002/047084289X.rt366.pub2>.

CONTE, Gilmar. **Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol:** Materiais mesomórficos e complexos de lantanídeos. 2009. 157 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CRISTIANO, Rodrigo. **Materiais moleculares funcionais contendo n-heterociclos: síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas.** 2008. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 135, p.26-35, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.011>.

DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves. et al. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization of quinoxaline-based π -extended electroluminescent heterocycles. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 157, p.218-229, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.059>.

DA ROSA, Rafaela L. et al. Hybrid liquid crystals tetrazolyl and isoxazolyl cinnamates. **Liquid Crystals**, [s.l.], v. 43, p. 1659-1670, jun. 2016. Taylor & Francis. <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1193908>.

ELY, Fernando; HAMANAKA, Marcos H. Mamoru Otsuka; MAMMANA, Alaide Pellegrini. Cristais líquidos colestericos: a quiralidade revela as suas cores. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 7,

p.1776-1779, 2007. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000700049>.

FISCH, Michael R.; KUMAR, Satyendra. Introduction to liquid crystals. In: KUMAR, Satyendra (Org). Liquid crystals: Experimental study of physical properties and phase transitions. Cambridge University Press, 2001.

FREIRE, Fernando Carlos Messias. **Cálculo das constantes elásticas de um cristal líquido nemático: interação quadrupolar**. 2004. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

FU, Wei-huan et al. All fiber-optic sensing of light using side-polished fiber overlaid with photoresponsive liquid crystals. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.423-427, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.073>.

GALLARDO, Hugo; WESTPHAL, Eduard. Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid Crystals. **Current Organic Synthesis**, [s. l.], v. 12, n. 6, p.806-821, dez. 2015.

GALLARDO, Hugo; BORTOLUZZI, Adailton J.; SANTOS, Deise Maria Pereira de Oliveira. Synthesis, crystalline structure and mesomorphic properties of new liquid crystalline 1,2,3-triazole derivatives. **Liquid Crystals**, [s.l.], v. 35, n. 6, p.719-725, jun. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02678290802120307>.

HERR, R.jason. 5-Substituted-1H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: medicinal chemistry and synthetic methods. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 11, p.3379-3393, nov. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0968-0896\(02\)00239-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0968-0896(02)00239-0).

HU, Hao; YANG, Fan; WU, Yangjie. Palladacycle-Catalyzed Deacetonative Sonogashira Coupling of Aryl Propargyl Alcohols with Aryl Chlorides. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 78, n. 20, p.10506-10511, 8 out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo4014657>.

I.B. Berlan, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2nd ed. Academic Press, NY, 1971.

KAAFARANI, Bilal R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 23, n. 3, p.378-396, 8 fev. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm102117c>.

MACARIO, Leilane Roberta. **“Preparo e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial aplicação como sensor multifuncional”**. 2013. 109 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

MAGALHÃES, José Isidoro Avelar de. **Estudo da utilização de cristais líquidos colestéricos como filtros de corte no espectro visível**. 1981. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Físico-química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1981.

MATIAS, Francisco da Silva. **Cosmologia dos cristais líquidos nemáticos: Um breve estudo**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2013.

MINO, Takashi et al. Hydrazone-Promoted Sonogashira Coupling Reaction with Aryl Bromides at Low Palladium Loadings. **Synlett**, [s.l.], v. 2011, n. 09, p.1277-1280, 20 abr. 2011. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0030-1260535>.

RAAP R. and HOWARD J. Canadian Journal of Chemistry. V. 47, p. 813 – 819, 1969.

REINITZER, F. (1888). "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins." Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 9(1): 421-441.

RIETH, Thorsten et al. Thermotropic Properties and Molecular Packing of Discotic Tristriazolotriazines with Rigid Substituents. **Chemistry - A European Journal**, [s.l.], v. 20, n. 17, p.5000-5006, 12 mar. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201400034>.

ROSA, Rafaela Raupp da. **Núcleo isoxazol na síntese e caracterização de cristais líquidos curvos**. 2013. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SALES, Eric Souza. **Síntese e estudo do comportamento térmico de compostos anifílicos derivados do 3,5-difenilisoxazol**. 2015. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SHI, Wei, Conjugated Diyne Chemistry: Synthesis, Natural Existence and Applications. **Current Organocatalysis**, v. 2, n. 1, p.2-13, 2015.

SILVA, Bruno Phillip Alves da. **Metodologia para a determinação de temperaturas em painéis fotovoltaicos por meio de termografia quantitativa**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SMEYANOV, Alexey; SCHMIDT, Andreas. K3PO4-KOH Mixture as Efficient Reagent for the Deprotection of 4-Aryl-2-methyl-3-butyn-2-ols to Terminal Acetylenes. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 43, n. 20, p.2809-2816, 18 out. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00397911.2012.744841>.

TARIQ, Muhammad; HAMEED, Shahid; BECHTOLD, Ivan H.; BORTOLUZZI, Adailton J.; MERLO, Aloir A.. Synthesis and characterization of some novel tetrazole liquid crystals. **Journal Of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 1, n. 35, p. 5583-5593, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3tc30966e>.

TREVISAN, Marcello G.; POPPI, Ronei J.. Química Analítica de Processos. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 5, p.1065-1071, out. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000500029>.

XIAO, Yulong et al. Synthesis, liquid-crystalline, photophysical and chemosensor properties of oxadiazole/thiadiazole-based amphiphiles with glycerol groups. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 244, p.360-367, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.110>.

WESTPHAL, Eduard. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. 363 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

WESTRUP, José Luiz. **Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do benzotiadiazol**. 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014.

WESTRUP, José Luiz. et al. New photoactive D- π -A- π -D benzothiadiazole derivative: Synthesis, thermal and photophysical properties. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 126, p.209-217, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.003>.

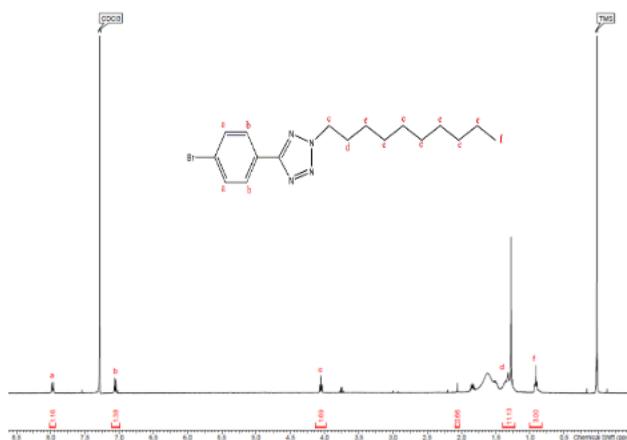
WINDISCH, Alana Carolina. **Síntese de cristais líquidos discóticos derivados do núcleo trifenol tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

WÖHRLE, Tobias et al. Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 116, n. 3, p.1139-1241, 20 out. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.

ANEXO(S)

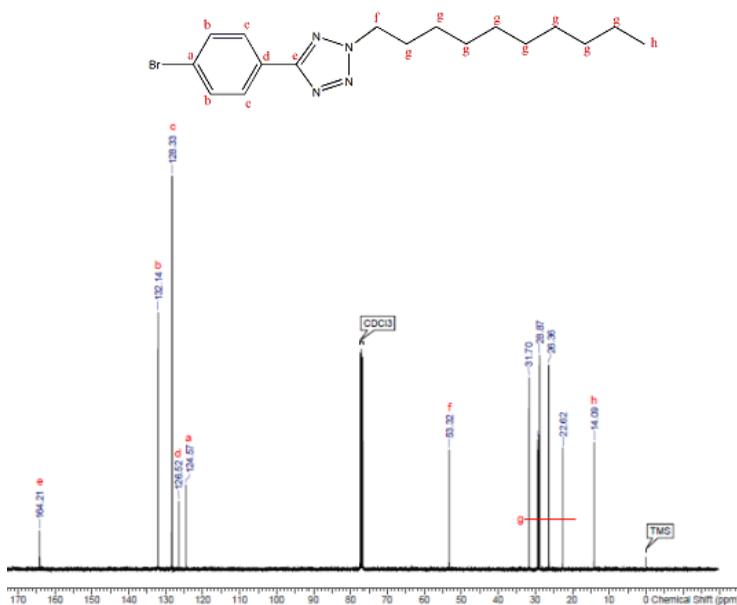
ANEXO A – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **2b**

Figura 50 - Espectro de RMN de ^1H do composto **2b**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

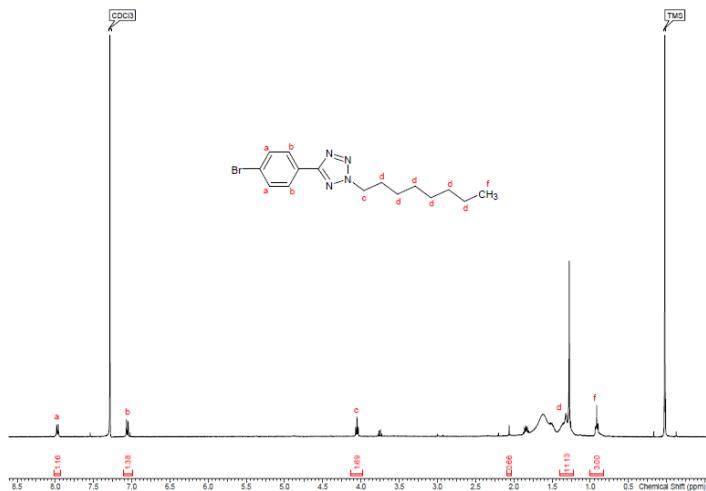
Figura 51 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2b**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

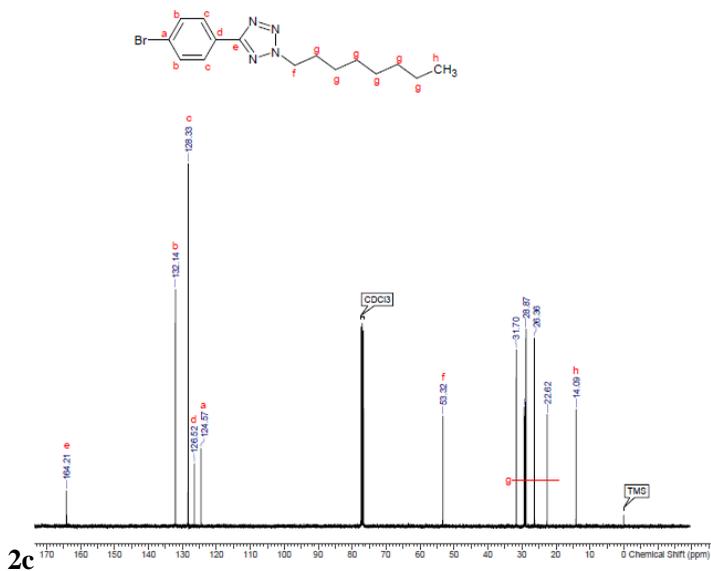
ANEXO B – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **2c**

Figura 52 - Espectro de RMN de ^1H do composto **2c**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

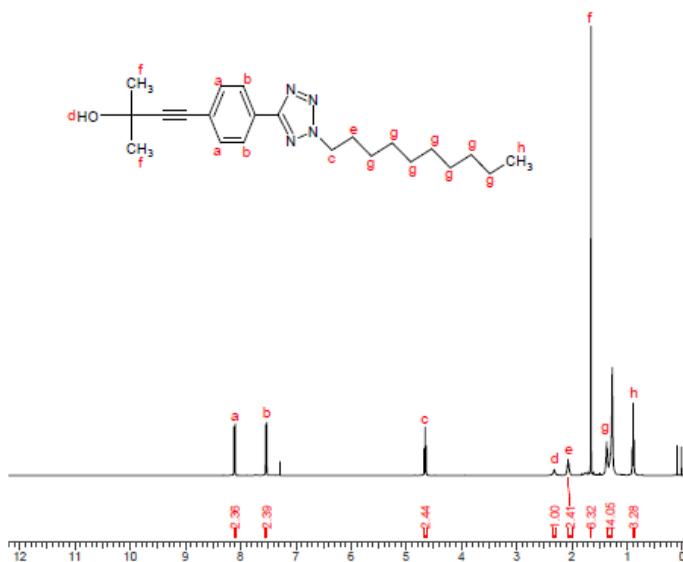
Figura 53 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto



Fonte: (O AUTOR, 2020)

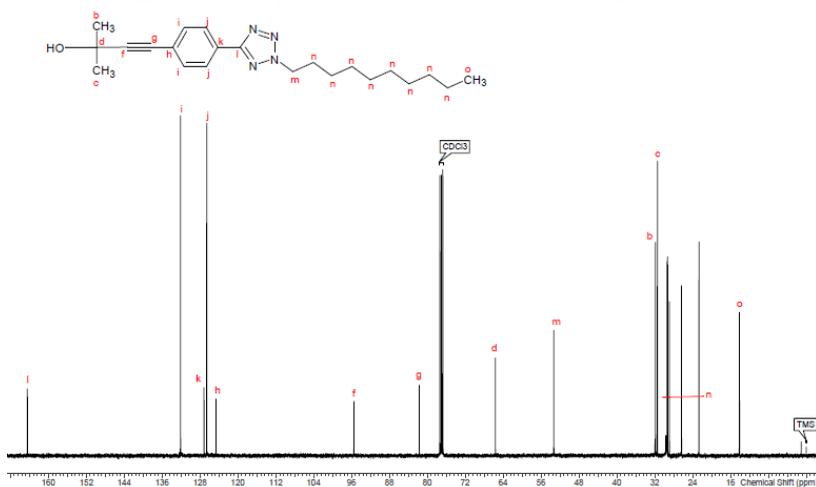
ANEXO C – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **3b**

Figura 54 - Espectro de RMN de ^1H do composto **3b**

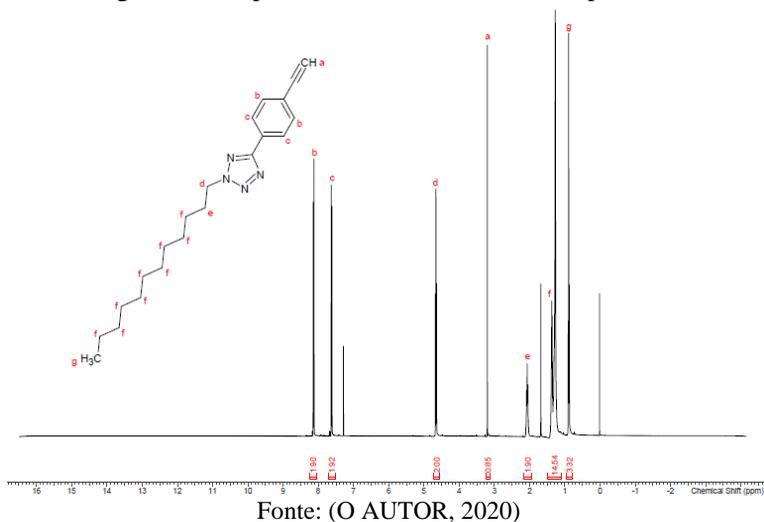
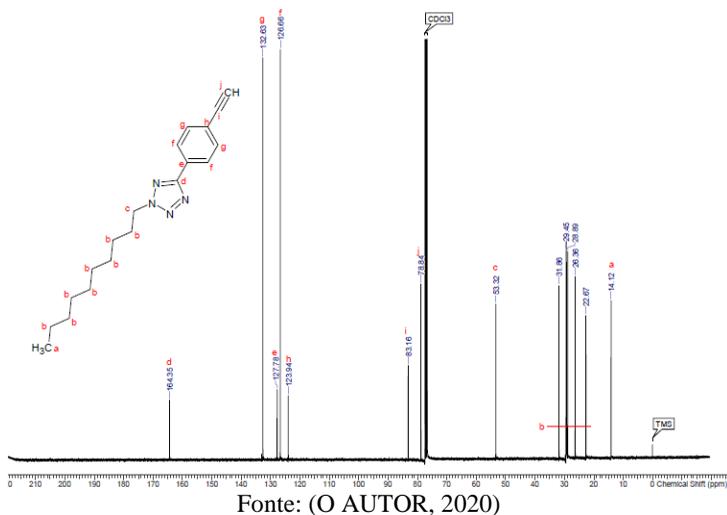


Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 55 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3b**

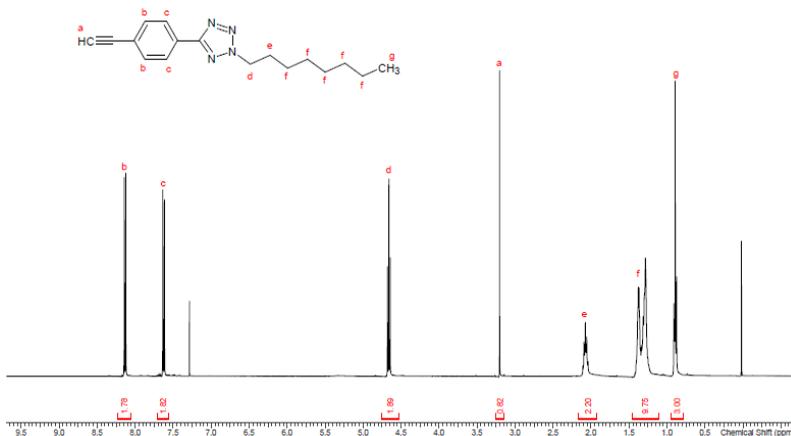


Fonte: (O AUTOR, 2020)

ANEXO E – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **4b**Figura 58 - Espectro de RMN de ^1H do composto **4b**Figura 59 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **4b**

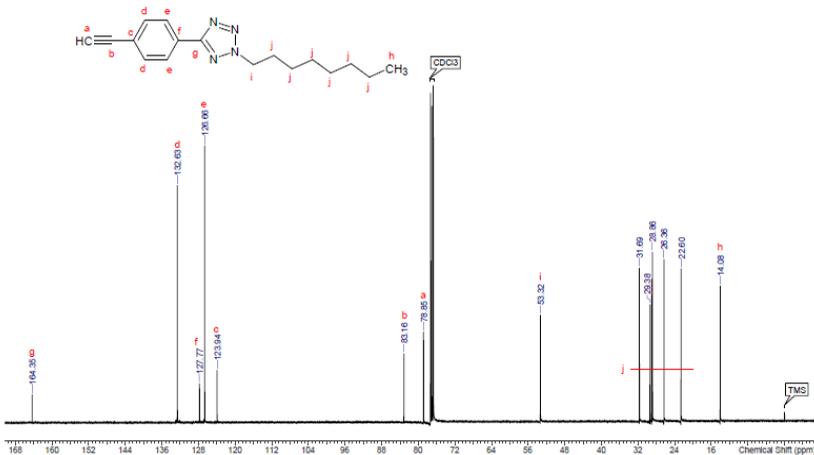
ANEXO F – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **4c**

Figura 60 - Espectro de RMN de ^1H do composto **4c**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

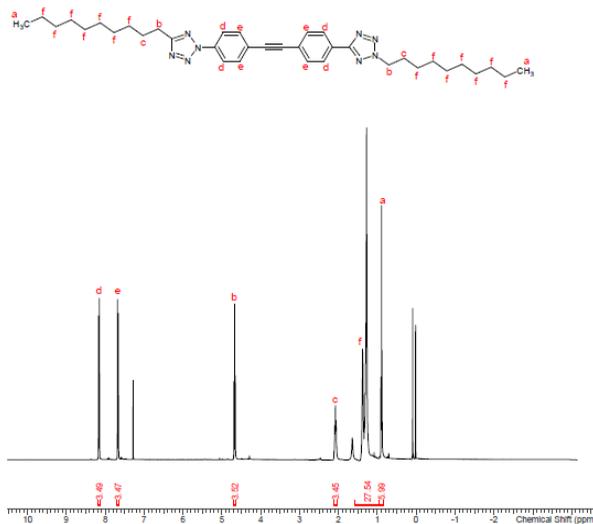
Figura 61 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **4c**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

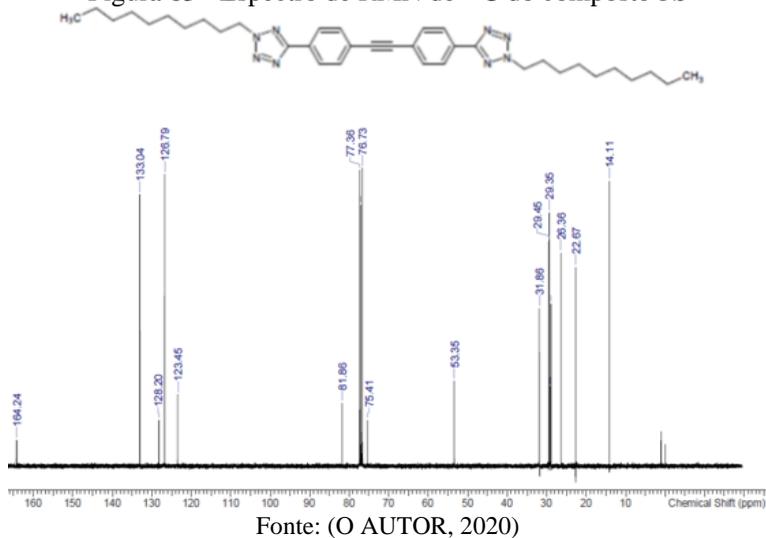
ANEXO G – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **5b**

Figura 62 - Espectro de RMN de ^1H do composto **5b**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

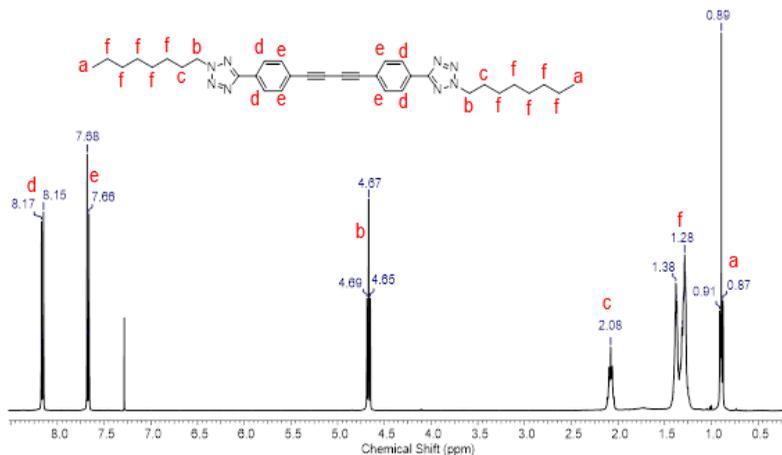
Figura 63 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **5b**



Fonte: (O AUTOR, 2020)

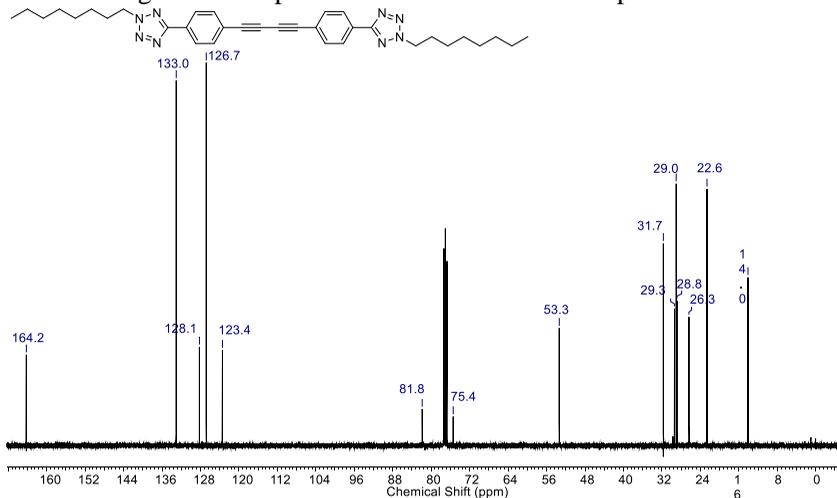
ANEXO H – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **5c**

Figura 64 - Espectro de RMN de ^1H do composto **5c**

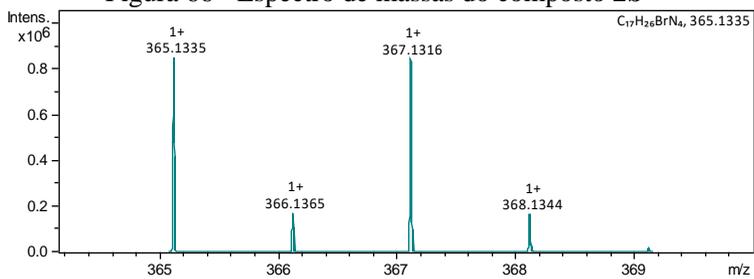


Fonte: (O AUTOR, 2020)

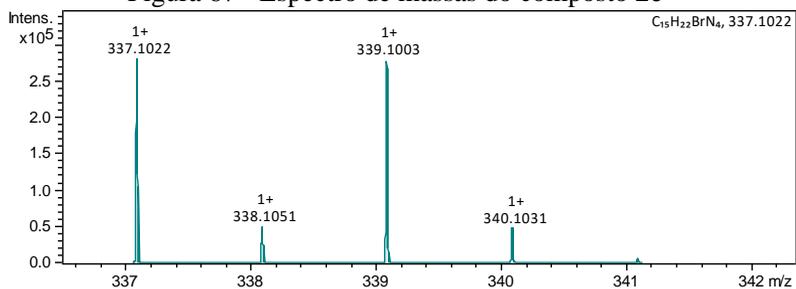
Figura 65 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto **5c**



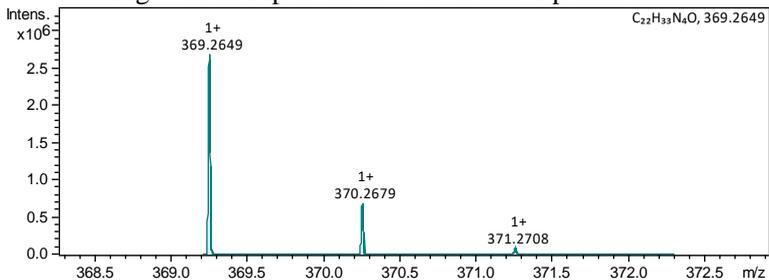
Fonte: (O AUTOR, 2020)

ANEXO I – Espectros de massas dos compostos 2b e 2c**Figura 66 - Espectro de massas do composto 2b**

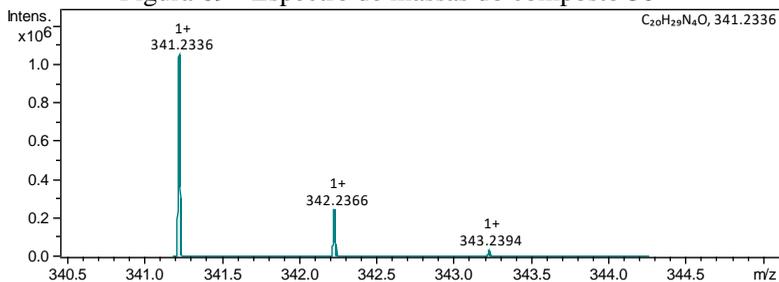
Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 67 - Espectro de massas do composto 2c

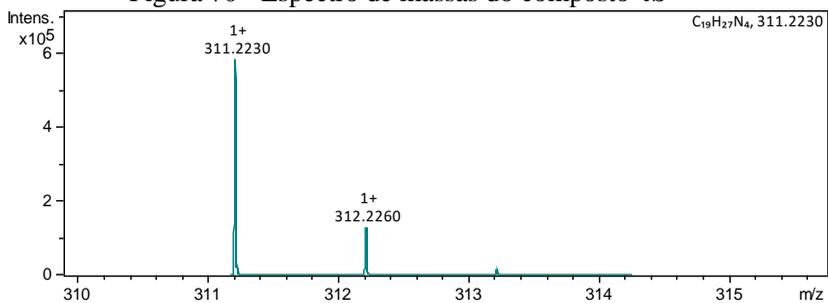
Fonte: (O AUTOR, 2020)

ANEXO J – Espectros de massas dos compostos **3b** e **3c**Figura 68 - Espectro de massas do composto **3b**

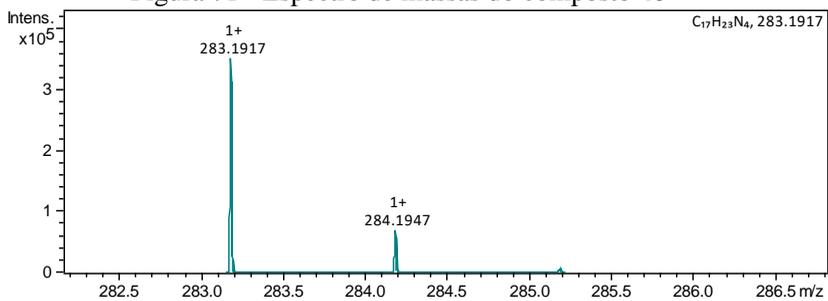
Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 69 - Espectro de massas do composto **3c**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

ANEXO K – Espectros de massas dos compostos **4b** e **4c**Figura 70 - Espectro de massas do composto **4b**

Fonte: (O AUTOR, 2020)

Figura 71 - Espectro de massas do composto **4c**

Fonte: (O AUTOR, 2020)