



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SUÉLEM PESSANHA DE SOUZA

**CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS BASEADOS EM IMINAS:
ESTUDO DE PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS E ESTRUTURAIS**

Salvador

2022

SUÉLEM PESSANHA DE SOUZA

CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS BASEADOS EM IMINAS:
ESTUDO DE PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS E ESTRUTURAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. André Alexandre Vieira

Salvador-BA

2022




TERMO DE APROVAÇÃO

SUÉLEM PESSANHA DE SOUZA

"CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS BASEADOS EM IMINAS: ESTUDO DE
PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS E ESTRUTURAIIS"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ANDRÉ ALEXANDRE VIEIRA
Data: 23/02/2022 09:16:36-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. André Alexandre Vieira _____
Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Luiza Amim Mercante *Luiza Amim Mercante* _____
Doutorado em Química, Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Aloir Antônio Merlo *Aloir Antonio* _____
Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Salvador, 09 de fevereiro de 2022.



Emitido em 23/03/2022

TERMO DE AVALIAÇÃO Nº 10/2022 - IQUI (12.01.15)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado eletronicamente em 23/03/2022 08:36)

LUCIANA SANTOS DA SILVA

ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO

PPGQ (12.01.15.07)

Matrícula: 2048239

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufba.br/documentos/> informando seu número:
10, ano: **2022**, tipo: **TERMO DE AVALIAÇÃO**, data de emissão: **23/03/2022** e o código de verificação:
42b3d1ca10

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S729 Souza, Suélem Pessanha de
Cristais líquidos calamíticos baseados em iminas: estudos de propriedades mesomórficas e estruturais/ Suélem Pessanha de Souza. – Salvador, 2022.
76 f.

Orientador: Prof. Dr. André Alexandre Vieira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2022.

1. Cristais líquidos. 2. Química Orgânica. 3. Iminas. I. Vieira, André Alexandre. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 547

Esse trabalho é dedicado à minha família, por todo apoio

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dádiva de estar viva e todo caminho que me fez chegar até aqui.

Ao Professor André Vieira por toda orientação e ensino.

À minha família (Luan, meus pais e meu irmão) por todo amor, carinho, cuidado, compreensão, apoio durante minha vida e toda confiança em mim.

Aos meus amigos que em todo momento foram mais que amigos, foram irmãos.

SOUZA, Suélem Pessanha de. **Cristais líquidos calamíticos baseados em iminas:** Estudo de propriedades mesomórficas e estruturais. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

RESUMO

O presente trabalho investiga os tipos de mesofases que podem ser obtidas a partir da variação de grupos alquílicos (C7 a C14) no sistema benzoato de (*E*)-4-((fenilimino)metil)fenila. Oito iminas (7 IMIN a 14 IMIN) inéditas foram estudadas para determinação das faixas de temperatura de mesomorfismo, estabilidades térmicas e organizações estruturais. Todas as moléculas-alvo foram estudadas por técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e análise de termogravimetria (TGA), revelando que todos os compostos-alvo apresentaram alta estabilidade térmica (temperatura de decomposição acima de 280°C) e fases líquido-cristalinas característica de CL calamíticos. As texturas foram observadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento e as mesofases foram do tipo nemática e esmética C. Todos os compostos apresentaram mesofase nemática, e a mesofase esmética foi observada nos compostos 11 a 14 IMIN.

Palavras-chave: Cristal líquido; Enantiotrópicos; Iminas; Esmética; Nemática; Orgânica; Base de Schiff.

SOUZA, Suélem Pessanha de. **Calamitic liquid crystals based on imines: Study of mesomorphic and structural properties.** Dissertation (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

ABSTRACT

The present work investigates the types of mesophases that can be obtained from the variation of alkyl groups (C7 to C14) in the benzoate system of (E)-4-((phenylimino)methyl)phenyl. Eight new imines (7 IMIN to 14 IMIN) were studied to determine the mesomorphism temperature ranges, thermal stabilities and structural organizations. All target molecules were studied by differential scanning calorimetry (DSC), polarized light optical microscopy (MOLP) and thermogravimetry analysis (TGA) techniques, revealing that all target compounds showed high thermal stability (decomposition temperature above 280°C) and liquid-crystalline phases characteristic of calamitic LCs. The textures were observed both during heating and cooling and the mesophases were of the nematic and smectic type C. All compounds presented nematic mesophase, and mesothetic mesophase was observed in compounds 11 to 14 IMIN.

Keywords: Liquid crystal; Enantiotropics; Imines; Esmetics; Nematics; organic; Schiff base.

LISTA DE SIGLAS

BP – *Blue Phase* (Fase Azul)

CL - Cristal Líquido

Cr - Cristal

DRX - Difração de raios X

DSC - *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetria de varredura diferencial)

FETs - *Field Effect Transistors* (transistores de efeito de campo)

Iso - Líquido Isotrópico

LCDs - *Liquid Crystal Displays* (Monitores de Cristal Líquido)

MBBA - 4-metoxibenzilideno-4'-butilanilina

MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada

MRCFNC - Nanocatalisador de CdFe_2O_4

N - Nemática

N* - Nemática Quiral ou Colestérica

N_c - Nemática colunar

N_D - Nemática discótica

NLO – *Non-Linear Optics* (Óptica não linear)

OFETs - *Organic Field Effect Transistors* (transistores orgânicos de efeito de campo)

PBLG - poli- γ -benzil-L-glutamato

PSCs - Células solares fotovoltaicas

Sm - Esmética

SmA - Esmética A

SmB - Esmética B

SmC - Esmética C

SmC* - Esmética C quiral

S_N2 - Substituição nucleofílica bimolecular

T_{dec} – Temperatura de decomposição

TGA - *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Friedrich Reinitzer (1857–1927).....	14
Figura 2: Moléculas benzoato de colesterila e acetato de colesterila respectivamente	14
Figura 3: Otto Lehmann (1855-1922).....	15
Figura 4: Compostos oleato de amônio e p-azoxi-fenetol respectivamente.....	15
Figura 5: Representação genérica das moléculas azoxibenzoatos	16
Figura 6: Composto p-azoxianisol.....	16
Figura 7: Composto di-isobutilsilanodiol.....	17
Figura 8: Representação do composto poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG)	17
Figura 9 : Representação do composto p-azoxibenzeno	18
Figura 10: Representação da categorização de transição de fase de um CL calamítico aquiral.	20
Figura 11: Representação de uma molécula anfifílica.....	21
Figura 12: Representação de agregação bilamelar de compostos liotrópicos	22
Figura 13: Representação da fase hexagonal regular, sendo a região cinza da figura referente a um líquido polar.	23
Figura 14: Representação de um mesogênio calamíticos, tendo como base suas dimensões sobre um plano cartesiano.....	24
Figura 15: Representação genérica de uma molécula calamítica.	25
Figura 16: Representação da molécula base dos hexa-n-alcanoatos de benzendo sintetizadas por Chandrasekhar e colabores, que R varia cadeia carbônicas entre 4 e 9 carbonos.	26
Figura 17: Representação de um mesogênio discótico.....	26
Figura 18: Representação de polímeros líquido cristalinos de forma que: a) Poliméricos de cadeia principal calamítico e discótico respectivamente; b) Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral calamítico e discótico respectivamente.....	28
Figura 19: Representação de um elastômero.	28
Figura 20: Representação de uma molécula de núcleo dobrado, nela X e Y são grupos de ligação, Z é grupo lateral, R são os grupos flexíveis.	29
Figura 21: Representação da mesofase nemática onde n é o vetor diretor e Z, trata-se do eixo orientacional, das moléculas.....	31
Figura 22: Textura <i>Schlieren</i> de um filme nemático com defeitos pontuais na superfície.	32
Figura 23: Três representações de textura de mesofase nemática onde a) filme fino nemático sobre superfície isotrópica; b) e c) texturas nemáticas semelhantes a fios.	33
Figura 24: Reprodução da mesofase colestérica	34
Figura 25: Representação de texturas características de mesofases colestéricas: a) semelhante a estria oleosa; b) semelhante a leque; c) textura semelhante a impressão digital.	35
Figura 26: Representação das mesofases esmétricas A e C respectivamente.	36
Figura 27: Representação vista superior de uma camada das fases SmA e SmB, respectivamente.	36
Figura 28: Representação de mesofase esmétrica: a) textura cônica focal de um cristal líquido esmétrico A aquiral; b) textura típica de mesofase SmA em forma de leque; c) textura de <i>Schlieren</i>	37
Figura 29: Representação dos arranjos mais comuns de redes colunas bidimensionais que são as retangulares, as hexagonais e espinhas de peixe.	38
Figura 30: Representação de mesofase colunar: a) textura colunar hexagonal; b) textura esferulítica; e c) textura colunar retangular.	39

Figura 31: Representação genérica do grupo funcional azometina.....	40
Figura 32: molécula 4-metoxibenzilideno-4'-butilanilina (MBBA).....	40
Figura 33: Esquema de síntese utilizado por Hagar e Raffah e comportamento mesomórfico da série (aquecimento)	41
Figura 34: Esquema de síntese utilizado por Çaçlar e comportamento mesomórfico da série (resfriamento).	42
Figura 35: Esquema de síntese de Hagar e colaboradores e comportamento mesomórfico da série (aquecimento).	44
Figura 36: Esquema de síntese de Lee e Cheng e comportamento mesomórfico da série (aquecimento).....	44
Figura 37: Representação das moléculas-alvo	46
Figura 38: Representação genérica de uma carbinolamina	48
Figura 39: Representação genérica de uma hidrazona e de uma oxima.....	48
Figura 40: representação genérica do clorosulfiito.....	51
Figura 41: Termogramas dos compostos sob atmosfera de nitrogênio (taxa: 10°C/min).....	54
Figura 42: Texturas observadas por MOLP da amostra 7 IMIN: cristal a 79°C no resfriamento; transição mesofase nemática-cristal a 84°C no resfriamento; nemática a 223°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase nemática 224°C no resfriamento.	55
Figura 43: Texturas observadas por MOLP da amostra 11 IMIN: cristal a 95°C no resfriamento; esmética a 100°C no resfriamento; esmética a 106°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase esmética 111°C no resfriamento.	56
Figura 44: Texturas observadas por MOLP da amostra 14 IMIN: cristal a 79°C no resfriamento; esmética a 96°C no resfriamento; transição mesofase nemática-mesofase esmética a 107°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase nemática 180°C no resfriamento.	57
Figura 45: DSC do composto 10 IMIN. Ciclo de aquecimento representado pela linha vermelha e resfriamento pela linha azul.	58
Figura 46: DSC dos compostos 07 IMIN, 08 IMIN e 09 IMIN. Ciclo de aquecimento representado por linhas vermelhas e resfriamento pelas linhas azuis.....	59
Figura 47: DSC do composto 13 IMIN.	61
Figura 48: DSC do composto 12 IMIN.	62
Figura 49: DSC do composto 14 IMIN.	63
Figura 50: Gráfico de barras para comparação entre as propriedades térmicas durante o resfriamento das moléculas IMIN.....	64
Figura 51: Representação esquemática do equipamento de raio-X para análise de cristais líquidos.	66
Figura 52: Fotos das amostras levadas ao raio-X.....	67
Figura 53: DRX do composto 12 IMIN a 97 °C.....	67
Figura 54: DRX de 13 IMIN a 95°C (cristal), 105°C(Esmética C) e 110°C (líquido isotrópico).	68

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Formação da imina	47
Esquema 2: Mecanismo de formação de iminas por meio da condensação de uma amina primária com um composto carbonílico.....	47
Esquema 3: Representação da formação de imina apresentada por Prasad et al.	49
Esquema 4: Representação da reação realizada por Zheng e colaboradores.	49
Esquema 5: representação da reação entre álcool benzílico e benzilamina, respectivamente.	50
Esquema 6: Representação da reação descrita em Gopalakrishnan et al., 2007.....	50
Esquema 7: Representação geral da formação dos composto 7 IMIN -14 IMIN.	50
Esquema 8: Formação do cloreto de ácido.....	51
Esquema 9: Mecanismo de síntese do cloreto de ácido	51
Esquema 10: Mecanismo da reação de esterificação	52
Esquema 11: mecanismo de alquilação do composto 6.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de transição e entalpias associadas aos compostos IMIN.....	60
Tabela 2: Parâmetros estruturais dos compostos 12 IMIN e 13 IMIN.....	69

SUMÁRIO

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
1.1. HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	14
1.2. O QUE SÃO CRISTAIS LÍQUIDOS?	19
1.3. TIPOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS	20
TERMOTRÓPICOS.....	23
1.3.1. Tipos de cristais líquidos termotrópicos	23
1.3.1.1. Cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	23
1.3.1.2. Cristais líquidos termotrópicos discóticos.....	25
1.3.1.3. Cristais líquidos termotrópicos poliméricos.....	27
1.3.1.4. Cristais líquidos termotrópicos dobrados.....	28
2. IDENTIFICAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS	30
2.1. MESOFASE NEMÁTICA	31
2.2. MESOFASE COLESTÉRICA.....	33
2.3. MESOFASE ESMÉTICA.....	35
2.4. MESOFASES COLUNARES	38
3. CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES.....	39
4. IMINAS E CRISTAIS LÍQUIDOS.....	39
4.1. IMINAS	39
4.2. IMINAS COMO CRISTAIS LIQUIDOS	41
5. OBJETIVOS	46
5.1. OBJETIVO GERAL.....	46
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1. ESTUDO DE SÍNTESE	47
6.2. ROTA SINTÉTICA NA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS IMIN	50
6.2.1. Preparação do aldeído	51
6.2.2 Formação da imina	52
6.2.3. Reação de alquilação.....	52
6.3. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	53
6.3.1. Análise termogravimétrica.....	53
6.3.2. Microscopia óptica de luz polarizada.....	54
6.3.3. Calorimetria diferencial de varredura.....	57
6.3.4. Difratomia de raio-X com variação de temperatura	64
7. CONCLUSÃO	70
8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	71
8.1. INSTRUMENTAÇÃO	71
8.1.1. Microscopia óptica de luz polarizada	71
8.1.2. Calorímetro diferencial de varredura e análise termogravimétrica	71
8.1.3. Difração de raios X	71

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Muitos livros e artigos relatam que os cristais líquidos¹ (CLs) foram descobertos em 1888 por Friedrich Reinitzer (figura 1), professor de botânica, o mesmo relatou que ao aquecer o composto benzoato de colesterila, figura 2, foi possível observar “dois pontos de fusão”. No primeiro ponto de fusão, p.f. 145,5°C, apesar de obter um sistema completamente fluido a amostra exibia aparência leitosa. Já no segundo p.f. (178,5°C) o sistema se tornou límpido, clarificado. Para o acetato de colesterila (figura 2) semelhanças foram observadas(GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013; STEGEMEYER, 1989).

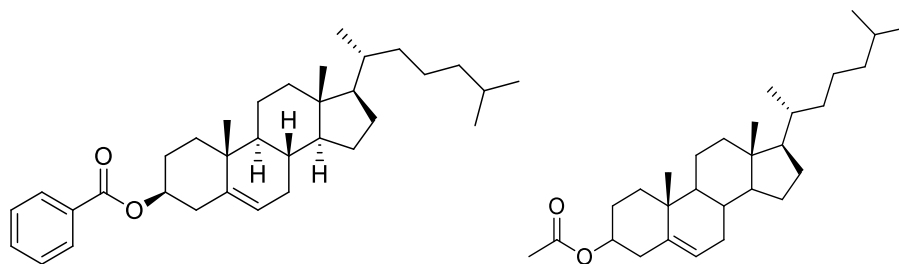
Figura 1: Friedrich Reinitzer (1857–1927)



Fonte: (KELKER, 1988)

Além do atípico fenômeno de apresentar “dois pontos de fusão”, em suas análises Reinitzer observou o espalhamento de luz no cristal líquido, e a reflexão seletiva da luz branca pelo material colestérico, o fenômeno das cores que até o momento só era observado em cristais(DIERKING, 2003; FIGUEIREDO NETO, 2005).

Figura 2: Moléculas benzoato de colesterila e acetato de colesterila respectivamente



¹Cristal líquido também podem ser chamados de compostos mesomórfico, mesogênios ou compostos mesogênicos(DEMUS et al., 1998; KHOO, 2007).

No intuito de entender mais sobre as substâncias e fenômenos observados, Reinitzer enviou o material para o físico Otto Lehmann, figura 3. A microscopia óptica de luz polarizada com sistema de aquecimento proporcionou uma observação mais apurada dos sistemas. Portanto diz-se que Reinitzer é o descobridor dos CLs termotrópicos, e o Otto como o fundador da pesquisa (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013; STEGEMEYER, 1989).

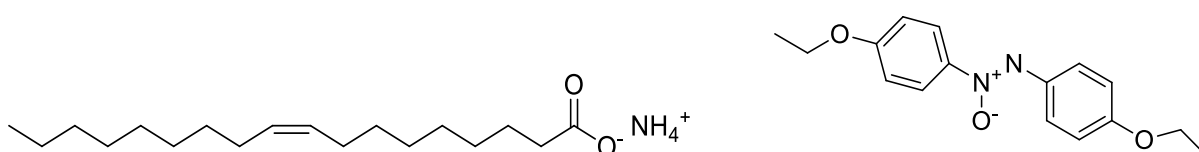
Figura 3: Otto Lehmann (1855-1922)



Fonte: (KELKER, 1988)

Na mesma época (1889), ao analisar outras substâncias (figura 4) como oleato de amônio e *p*-azoxi-fenetol durante o aquecimento, Otto Lehmann observou fenômenos semelhantes, no qual as substâncias exibiram ordem intermediária de longo alcance do sólido cristalino e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos. Chamou, assim, essas moléculas de “*fließende Kristalle*” que quer dizer cristais fluidos ou cristais líquidos (BECHTOLD, 2005; KELLY; O’NEILL, 2001).

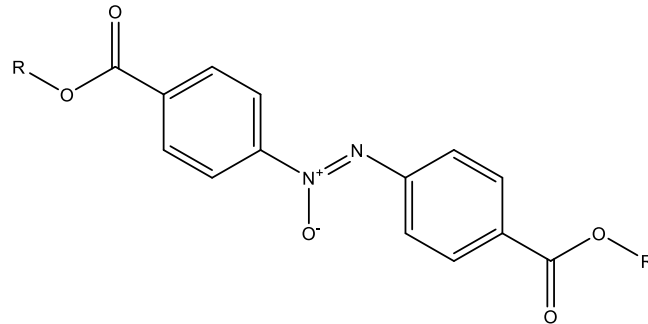
Figura 4: Compostos oleato de amônio e *p*-azoxi-fenetol respectivamente



Em 1906, uma série de cristais líquidos baseados no azoxibenzoato (figura 5) variando os substituintes foi criada por Daniel Vorlander. Além da síntese, ele propôs

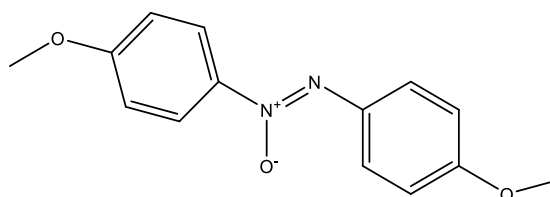
a correlação entre a estrutura molecular e a birrefringência² da fase líquido cristalina, sendo hoje referente a textura nemática (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

Figura 5: Representação genérica das moléculas azoxibenzoatos



Os materiais líquido cristalinos se mostraram como compostos orgânicos organizados, no entanto ao longo do tempo outras propriedades foram descobertas sobre esses materiais, como exemplo tem-se a resposta desse tipo de material ao campo magnético. A orientação líquido cristalina da molécula *p*-azoxianisol (figura 6) frente ao campo magnético, feita pelo mineralogista francês Charles-Victor em 1911, mostrou uma alta birrefringência em amostras orientadas de maneira uniforme e homogênea com maior espessura de camada que os outros estudos até então realizados. Isso impulsionou a investigação das propriedades anisotrópicas³ dos cristais líquidos(GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

Figura 6: Composto *p*-azoxianisol



Georges Friedel mineralogista e cristalógrafo francês teve grande importância na história dos CLs, consequência do seu artigo de revisão sobre os “estados mesomórficos da matéria”, publicado em 1922. Neste trabalho Friedel analisou 42 compostos líquido cristalinos e por meio das texturas em orientação homogênea e homeotrópicas. Misturas líquido cristalinas foram investigadas também, com base na

² Birrefringência é a propriedade óptica de alguns materiais anisotrópicos, que dividem a luz em dois feixes ortogonais que se propagam com velocidades diferentes no material(WINGE, 2001).

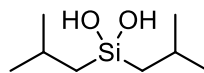
³ Anisotrópica é a espécie que sofre anisotropia. Anisotropia é condição de um corpo que há variação de propriedades com a variação de direção (WINGE, 2001).

utilização dos diagramas de fases(FIGUEIREDO NETO, 2005; GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

O físico russo Vsevolod Konstantinovich Freedericks em 1927, elaborou uma teoria que explicava a organização dos compostos mesogênicos em superfícies de campo magnéticos e elétricos e sua anisotropia resultante, frente a esses campos e a possibilidade de reorientação com aumento da força do campo. Essa teoria foi chamada de efeito Freedericksz ou limiar de Freedericksz e é aplicada hoje, por exemplo, em monitores de cristal líquido (LCDs)(GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

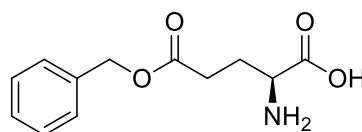
Em 1933 foi discutido por Lawrence diagramas de fases para diferentes misturas de sais derivados de ácidos graxos, analisando os diversos tipos de fases manifestas com a alteração de temperatura e/ou mudança do teor de água. Nesse período, houve a publicação do trabalho de Eaborn e Hartshorne baseado no *di*-isobutilsilanodiol, figura 7, que trouxe resultados curiosos para a linha de estudos da época, pois a forma dessa molécula não se assemelhava as estruturas moleculares tradicionais de cristais líquidos (DEMUS et al., 1998).

Figura 7: Composto *di*-isobutilsilanodiol



Descobriu-se, em 1944, mais uma característica desses materiais intrigantes, pelo mineralogista francês Pierre Chatelain, ele descobriu que é possível orientar os materiais líquido cristalinos por fricção. Estudos voltados a natureza dos CLs liotrópicos retornaram em 1950, por Elliott e Ambrose. Ao observarem birrefringência em poli- γ -benzil-*L*-glutamato (PBLG), figura 8, dissolvido em clorofórmio(BECHTOLD, 2005; GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

Figura 8: Representação do composto poli- γ -benzil-*L*-glutamato (PBLG)



A primeira aplicação patenteada de um cristal líquido colestérico foi como indicador de temperatura, em 1958. Ainda nessa década, Alfred Saupe realizou investigações espectroscópicas por ultravioleta em cristais líquidos. Mas só cerca de

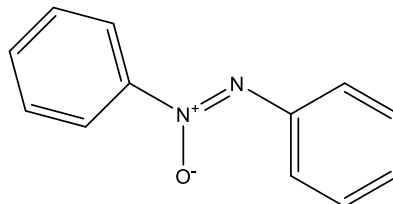
10 anos depois que o interesse pela luminescência desse tipo de material teve aplicação, quando os primeiros monitores de CLs foram construídos por George Heilmeyer utilizando base de Schiff com anisotropia dielétrica negativa (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

A partir dos anos 60, diversas áreas do conhecimento como química, engenharia elétrica, biologia, por exemplo, desenvolveram pesquisas em busca de novas aplicações para esses compostos tão versáteis. Além disso, nesse mesmo período, estudos visando a técnica de raios X para o conhecimento de fases líquido cristalinas foram intensificadas (DEMUS et al., 1998).

O período do fim da década de 60 e início dos anos 70 foi marcado pelo uso dos CLs em dispositivos de tela plana, e por consequência desenvolvimento de novas moléculas que apresentassem efeitos eletro-ópticos e se mostrassem exibidores de qualidade. Além disso, nesse período também ocorre a descoberta das fases líquido cristalinas cujas moléculas apresentavam forma discótica (DEMUS et al., 1998; KELLY; O'NEILL, 2001; SCHADT, 1997).

O desenvolvimento de TV tela plana já havia sido questionada em 1971, contudo a primeira aplicação dos CLs em monitores foi em uso de calculadoras de bolso em 1973. Esses monitores foram confeccionados com *p*-azoxibenzenos (figura 9). Os anos 70 também foi marcado pela descoberta de materiais que apresentavam mesofase à temperatura ambiente, intensificando, assim, as aplicações tecnológicas. Em 1977, por meio do trabalho de Chandrasekhar e colaboradores houve a confirmação da possibilidade de utilizar mesogênios termotrópicos discóticos na aplicação tecnológica (CHANDRASEKHAR; SADASHIVA; SURESH, 1977; DEMUS et al., 1998).

Figura 9: Representação do composto *p*-azoxibenzeno



Para os polímeros líquido cristalinos tanto de cadeia principal quanto de cadeia lateral, os primeiros trabalhos estão ligados a Blumstein e Finkelmann (BLUMSTEIN; VILASAGAR, 1981; FINKELMANN, 1987). Os polímeros de cadeia principal podem formar fibras e moldes de alta resistência à tração, já os de cadeia lateral são

aplicados em componentes ópticos, como aprimorador de *displays* (DEMUS et al., 1998).

Os cristais líquidos de núcleo dobrados, apesar de já haver relatos sobre esse tipo de material anos atrás, foi no trabalho de Niori *et al.* em 1996, novos cristais líquidos chamados de banana foram sintetizados e que apesar de serem aquirais exibiram comutação ferroelétrica, descoberta esta que estimulou o estudo desses materiais (KUMAR, 2011; NIORI et al., 1996).

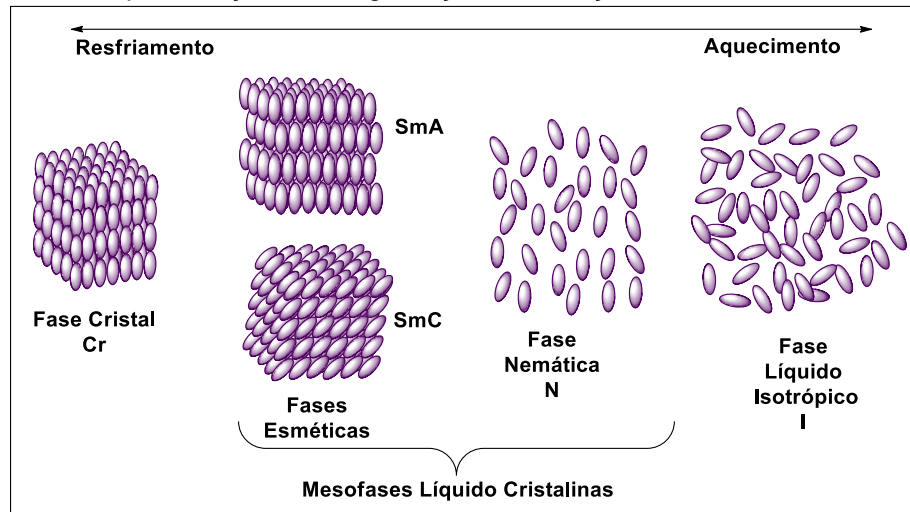
1.2. O QUE SÃO CRISTAIS LÍQUIDOS?

Em poucas palavras conceituar um cristal líquido seria dizer que é um tipo de substância que, em condições adequadas de temperatura, pressão e/ou concentração, pode exibir mesofase. Por sua vez, mesofase é uma palavra de origem grega proposta pelo cristalógrafo francês Georges Friedel, que tem por significando “entre fases” ou “fase intermediária” (figura 10) (DEMUS et al., 1998; DIERKING, 2003; FIGUEIREDO NETO, 2005; FORMARIZ et al., 2005).

O estado mesomórfico, ou estado líquido cristalino, é o estado da matéria no qual o grau de disposição molecular é intermediário entre a ordem dos sólidos cristalinos, a chamada ordem tridimensional perfeita, e a ausência de ordem de longo alcance. Essa desordem é associada ao estado líquido isotrópico⁴, estado gasoso e aos sólidos amorfos. Pode-se considerar que os CLs são fluidos anisotrópicos ordenados, e diferentemente dos fluidos comuns, suas propriedades físicas dependem da orientação molecular em relação ao eixo diretor molecular (**n**) (DEMUS et al., 1998; KHOO, 2007; LASCHAT et al., 2007).

⁴ Isotrópico é o material que apresenta isotropia. Isotropia é a condição oposta a anisotropia, ou seja, ao longo de todo o material as propriedades físicas são as mesmas (WINGE, 2001).

Figura 10: Representação da categorização de transição de fase de um CL calamítico aquiral.



Fonte: Adaptado de H. CHEN, 2011.

Alguns autores afirmam que compostos mesomórficos apresentam natureza dupla, ou seja, materiais em que os estados líquido e sólido cristalino coexistem. Do estado físico líquido os CLs apresentam algumas características como: a fluidez; não suportam o cisalhamento, formação de gotas e coalescência. Já do estado cristalino os mesógenos apresentam a ordem molecular, a anisotropia magnética, óptica e elétrica (ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; KHOO, 2007).

A importância da organização nos cristais líquidos está relacionada com suas propriedades, pois diferentes arranjos e distribuições moleculares formam mesofases distintas. Além do ordenamento das partículas, a anisotropia estrutural das moléculas é fundamental para expressão de suas propriedades. Usualmente os cristais líquidos são construídos baseando-se em sistemas aromáticos, contudo, muitos são constituídos por heterocíclicos, organometálicos, sais orgânicos ou ácidos graxos (ANDRIENKO, 2018; KHOO, 2007).

Há uma outra forma de classificação dos materiais mesogênicos que está relacionada com a forma estrutural, ou seja, se a molécula é alongada ou curvada por exemplo, essas expressões de forma estrutural geram tipos de mesofase específicas (ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; FIGUEIREDO NETO, 2005; HALLER, 1975).

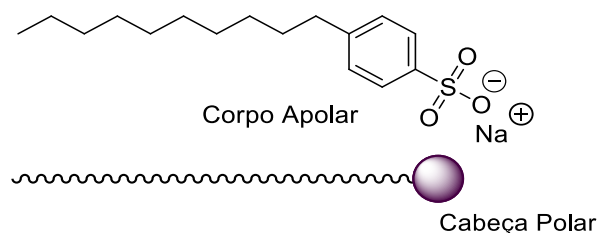
1.3. TIPOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são divididos em dois grandes grupos, os termotrópicos e os liotrópicos. Os termotrópicos, como o nome sugere, suas mesofases são observadas com o aquecimento e/ou resfriamento do material. Sabe-se também que a pressão pode exercer influência sobre esse tipo de CL. Os Liotrópicos por sua vez,

a mesofase pode ser observada em solução onde geralmente o solvente é a água, sendo influenciado pela concentração dos constituintes da solução. No entanto há registros de um tipo de material que pode exibir mesofases termotrópicas e liotrópicas também, e esses são chamados de materiais anfotrópicos. Esses podem apresentar estruturas moleculares anfílicas singulares semelhante aos lipídios (BECHTOLD, 2005; CHARVOLIN; TARDIEU, 1978; DIERKING, 2003; HALLER, 1975; KHOO, 2007).

Para os cristais líquidos liotrópicos as mesofases são formadas em misturas de dois ou mais constituintes. Quando o sistema for binário um constituinte é o composto anfílico⁵ (figura 11) e o outro constituinte é o solvente, sendo esse um líquido isotrópico. Além da concentração dos constituintes outros fatores que podem influenciar na formação e transições das mesofases é a temperatura e pressão (BECHTOLD, 2005; DEMUS et al., 1998; DIERKING, 2003; FORMARIZ et al., 2005).

Figura 11: Representação de uma molécula anfílica



Fonte: Adaptado de Demus et al., 1998.

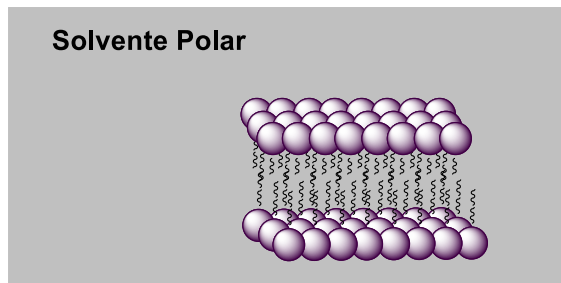
Os compostos liotrópicos são caracterizados por sua auto agregação, formando estruturas supramoleculares⁶, que nesse caso são chamadas de *micelas*. As *micelas* são aglomerações de moléculas anfílicas em um solvente. Essas aglomerações dependem da polaridade do solvente pois a região da molécula que interage com o solvente é a de polaridade semelhante ao solvente. De forma que se o solvente do

⁵ Os mesogênios anfílicos são moléculas constituídas por duas partes, uma caracterizada como hidrofílica e outra como hidrofóbica (DEMUS et al., 1998).

⁶ Supramoleculares são entidades compostas por grande número de subunidades podendo ser moléculas, ou íons, ou até mesmo átomos unidos(as) sem que haja formação de ligação covalente, ou seja, a formação desse tipo de entidade pode ocorrer por ligação de hidrogênio, ou coordenação metálica, ou por exemplo interações iônicas. Sendo que as características dessas estruturas supramoleculares podem apresentar características que as subunidades isoladas não apresentam. Os sistemas supramoleculares são divididos em dois tipos: compostos de macrociclo, cuja formação estrutural ocorre por meio de estruturas cíclicas; e sistemas com auto-agregação molecular, que por exemplo pode ser representado pelas micelas. No caso de supramoléculas construídas através de ligação de hidrogênio, é possível observar estruturas mais definidas e de interações com direção altamente definida (AKUTAGAWA; HASEGAWA; NAKAMURA, 2001; DAS; GHOSH, 2014; DE MORAES; CASELI, 2017).

sistema for polar, a região polar da molécula interage com o solvente reclusando a região apolar no interior da micela, como pode ser visto na figura 12. A utilização de um solvente apolar nesse tipo de sistema pode gerar um resultado inverso, ou seja, ocorre a formação de uma *micela* inversa cuja região apolar interage com o solvente apolar. A auto-organização desses materiais, seletividade (principalmente ligações de hidrogênio) e propriedades distintas das estruturas supramoleculares podem ser os responsáveis pela existência da vida humana (BECHTOLD, 2005; FIGUEIREDO NETO, 2005; PERCEC, 1997).

Figura 12: Representação de agregação bilamelar de compostos liotrópicos

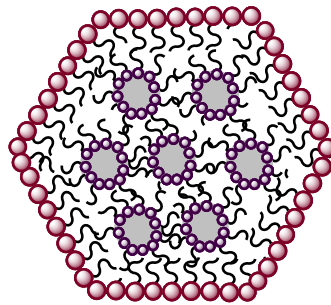


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os CLs liotrópicos não apresentam grande aplicação na área de tecnologia, pois a mesofase observada geralmente apresenta baixa anisotropia dielétrica e diamagnética e baixa birrefringência, além disso a evaporação do solvente promove a mudança de fase, por esses fatores os liotrópicos são menos investigados que os termotrópicos. No entanto, os mesógenos liotrópicos são de extrema importância para a indústria petrolífera, alimentícia e de detergente, pois para esses setores é essencial entender o funcionamento do sistema anfifílico/óleo/água e atuação das micelas (BECHTOLD, 2005; DEMUS et al., 1998).

Há vários tipos de mesofases que um cristal líquido liotrópico pode exibir, ao depender da estrutura do mesogênio e simetria esses materiais podem ser cúbicos micelares, hexagonais (figura 13), cúbicos bicontínuo, lamelares, cúbicos bicontínuo reverso, cúbicos micelares reverso (FORMARIZ et al., 2005; GLATTER, 2018).

Figura 13: Representação da fase hexagonal regular, sendo a região cinza da figura referente a um líquido polar.



Fonte: Adaptado de GUO et al., 2010

TERMOTRÓPICOS

O foco de desenvolvimento deste trabalho são os cristais líquidos termotrópicos, suas estruturas e características serão descritos a seguir. Os compostos termotrópicos são amplamente estudados e utilizados em aparatos tecnológicos devido a suas propriedades ópticas, sendo assim, são materiais de extrema utilidade na fabricação de dispositivos eletrônicos e de visores, como também, sensores de temperatura e pressão, por exemplo (BECHTOLD, 2005; KHOO, 2007).

Os cristais líquidos termotrópicos manifestam suas mesofases na transição sólido-líquido isotrópico ou também pela mudança de temperatura de uma mesofase estável termodinamicamente. Caso as mesofases líquido cristalinas sejam vistas somente após o resfriamento da fase líquidas isotrópicas, são chamadas de monotrópicas. Quando material é capaz de apresentar mesomorfismo no resfriamento e no aquecimento do sólido cristalino, chama-se o cristal líquido de enantiotrópico (DEMUS et al., 1998; PHILIP, 2018).

1.3.1. Tipos de cristais líquidos termotrópicos

Da mesma forma que os compostos liotrópicos apresentam estrutura molecular específica, os compostos termotrópicos apresentam formato estrutural singulares podendo ser compostos alongados, em forma de disco ou até mesmo polímeros. O formato estrutural da molécula de CL influencia diretamente o tipo de organização que será obtida na mesofase.

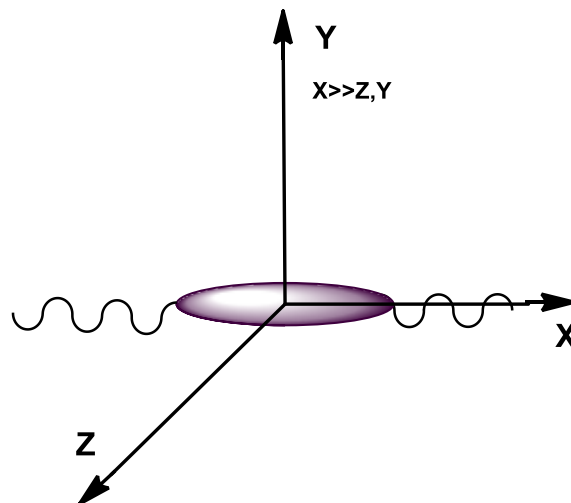
1.3.1.1. Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Os compostos mesomórficos do tipo calamítico são moléculas alongadas em apenas uma direção de modo que o comprimento é maior que a espessura/largura,

tendo assim, forma estrutural semelhante as ripas ou bastões. De forma geral, esses são os mesogênios comumente usados como cristais líquidos termotrópicos e por consequência é a forma molecular mais estudada dos cristais líquidos (DEMUS et al., 1998; KUMAR, 2011).

Os mesógenos em forma de bastão apresentam uma região rígida composta por dois ou mais anéis unidos por um grupo de ligação ou diretamente ligados. E além da região rígida, eles apresentam grupos flexíveis nas extremidades, caracterizada geralmente por cadeias terminais alquílicas ou alcóxi, como representado na figura 14 (ELY et al., 2007; KUMAR, 2011).

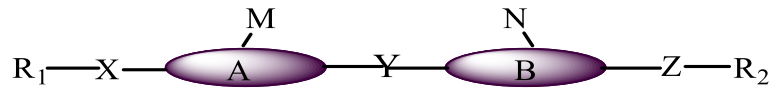
Figura 14: Representação de um mesogênio calamítico, tendo como base suas dimensões sobre um plano cartesiano



Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura 15 é uma representação genérica da estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico. Compostos calamíticos são formados por: grupos A e B que são os grupos rígidos da molécula, representam unidades de sistemas de anéis e são geralmente representados por benzeno, naftaleno, bifenil, etc; os grupos R_1 e R_2 são porções terminais, ou seja, é a região flexível, como cadeias alquila (normal ou ramificada) ou alcóxis; os grupos Y, X e Z são referentes a grupos de ligação que unem as porções A e B; os grupos M e N, por sua vez, podem ser considerados substituintes laterais de anéis aromáticos, por exemplo, que são geralmente usados para aumentar polaridade ou estabilidade (DEMUS et al., 1998; DIERKING, 2003; KHOO, 2007; KUMAR, 2011; PHILIP, 2018).

Figura 15: Representação genérica de uma molécula calamítica.



Fonte: KUMAR, 2011

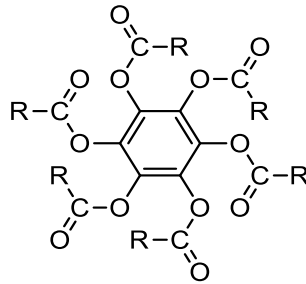
Devido a sua anisotropia estrutural, os CLs calamíticos podem exibir vários tipos de mesofase. Caso as moléculas sejam aquirais podem exibir dois tipos de mesofases a fase nemática e as fases esmélicas. Caso as moléculas sejam quirais exibem fase colestérica no lugar de mesofase nemática. Além da anisometria, as moléculas calamíticas apresentam anisotropia nas suas propriedades físicas, isso significa que analisando as propriedades em paralelo ou perpendicular ao vetor diretor, as propriedades vistas são distintas(DIERKING, 2003; KELLY; O'NEILL, 2001; KUMAR, 2011; PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999).

De modo geral os termotrópicos calamíticos são usados em diversos tipos de materiais e nem todos estão relacionados a materiais tecnológicos. Suas aplicações podem envolver: monitores diversos como os de cristais líquidos (LCD); biossensores; quimiossensores; área médica óptica; área elétrica; sondas; transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs); etc(BENEVIDES et al., 2019; DA SILVA et al., 2019; H. CHEN, 2011).

1.3.1.2. Cristais líquidos termotrópicos discóticos

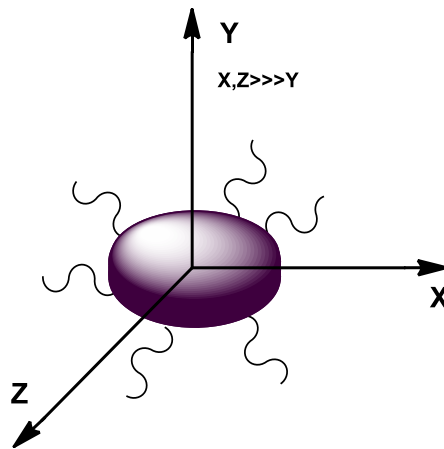
A série de hexa-*n*-alcanoatos de benzeno, figura 16, produzida por Chandrasekhar e colabores em 1977, foi estudada e analisada termodinamicamente por raios X e estudos ópticos. Nesse contexto, constataram que os mesomórficos discóticos podem apresentar mesofase distintas dos compostos mesomórficos calamíticos. Exemplificando as moléculas se auto-organizam em pilhas, chamadas de colunas, e essa resultante ainda pode orientar-se com outras colunas em um arranjo hexagonal(CHANDRASEKHAR; SADASHIVA; SURESH, 1977; KUMAR, 2011).

Figura 16: Representação da molécula base dos hexa-*n*-alcanoatos de benzendo sintetizadas por Chandrasekhar e colabores, que R varia cadeia carbônicas entre 4 e 9 carbonos.



A estrutura molecular de um cristal líquido discótico como sugerida pelo nome, apresenta forma semelhante a um disco, tendo largura e comprimento maiores que a espessura, como representado na figura 17. São moléculas de forma relativamente planas que podem ser divididas em região central rígida, chamada de núcleo, e região periférica que é composta, comumente, por seis grupos finais flexíveis, pode haver ou não grupos de ligação (DEMUS et al., 1998; DIERKING, 2003).

Figura 17: Representação de um mesogênio discótico



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os mesomórficos em forma de discos exibem comumente as mesofases nemáticas e colunares, sendo a colunar uma fase característica e não exclusiva dos discóticos, já que mesogênios curvados e até mesmo os liotrópicos também podem exibir. A fase nemática para os discóticos ocorrem de duas maneiras, ao falar da formação da mesofase diretamente pela ordem dos discos tem-se a nemática discótica (N_D), já quando as colunas formadas pelos discóticos se comportam como bastões tem-se a chamada nemática colunar (N_C). Além da fase nemática, as colunas podem se agrupar e gerar matrizes retangulares ou hexagonais, por

exemplo(KUMAR, 2011; LASCHAT et al., 2007; PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999; PHILIP, 2018).

Apesar dos mesogênicos calamíticos serem grandes contribuintes do desenvolvimento de materiais eletrônicos, há um crescente investimento no desenvolvimento eletrônico e tecnológico adaptados para os materiais líquido cristalinos discóticos com as propriedades desejadas. Esses são comumente utilizados em filmes de compensação. Nas últimas décadas, os compostos líquido cristalinos discóticos são aplicados em dispositivos optoeletrônicos como transistores de efeito de campo (FETs) ou células solares fotovoltaicas (PSCs)(H. CHEN, 2011; LI et al., 2016; WÖHRLE et al., 2016).

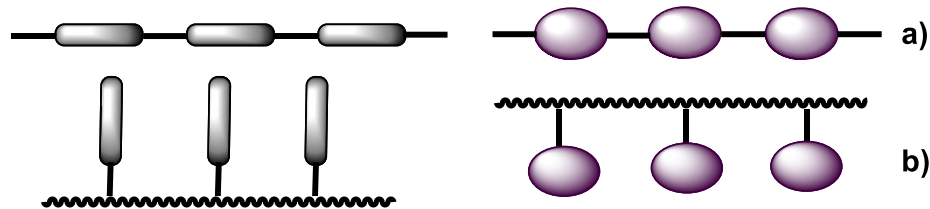
1.3.1.3. Cristais líquidos termotrópicos poliméricos

Os polímeros tradicionalmente podem ser divididos em três grupos pelo grau de flexibilidade de modo que: o mais flexível é o tipo vinil; os intermediários são os polímeros Dupont Kevlar; e o de cadeia polipeptídica que é o de maior rigidez. No entanto isso é diferente para os mesogênios poliméricos. Esses não são classificados de acordo com as interações e sim, são distintos pela arquitetura deles(DAVID TANNER; FITZGERALD; PHILLIPS, 1988; KHOO, 2007).

Os CLs poliméricos podem ser classificados como: poliméricos de cadeia principal, nesses os monômeros são compostos mesogênicos (figura 18a); poliméricos de cadeia lateral, onde os mesogênios estão lateralmente ligados a cadeia principal (figura 18b); ou podem também ser elastômeros⁷ (figura 19) líquido cristalino(DEMUS et al., 1998; KHOO, 2007).

⁷ Os elastômeros são polímeros amorfos de cadeias moleculares muito longas e com curvas que apresentam alta flexibilidade a temperatura ambiente, ou seja, exibem uma extensibilidade grande e reversível à temperatura ambiente. Podem ser esticados de forma extensa e de modo intenso e retornando ao estado inicial. Os elastômeros apresentam organização intermediária entre moléculas longas e rede tridimensional. Além das características já citadas, esse tipo de polímero está sempre em movimento a temperatura ambiente, e o movimento é constante (GALSIN, 2019).

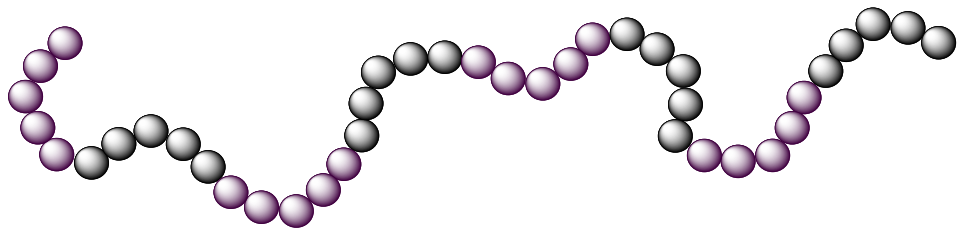
Figura 18: Representação de polímeros líquido cristalinos de forma que: a) Poliméricos de cadeia principal calamítico e discótico respectivamente; b) Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral calamítico e discótico respectivamente.



Fonte: Adaptado de GALSIN, 2019.

Além dos poliméricos mesogênicos, os polímeros comuns são bastante aplicados tecnologicamente auxiliando os cristais líquidos. Podem servir de superfícies orientadoras das mesofases, como por exemplo, as redes porosas de polímeros que servem como estabilizantes de sistemas nemáticos líquido cristalinos (DEMUS et al., 1998).

Figura 19: Representação de um elastômero.



Fonte: Adaptado de GALSIN, 2019.

Compostos mesogênicos poliméricos ou elastômeros são aplicados como: membranas de separação, materiais ópticos; lentes de contato bifocais; em holografia; etc (QADDOURA; BELFIELD, 2009).

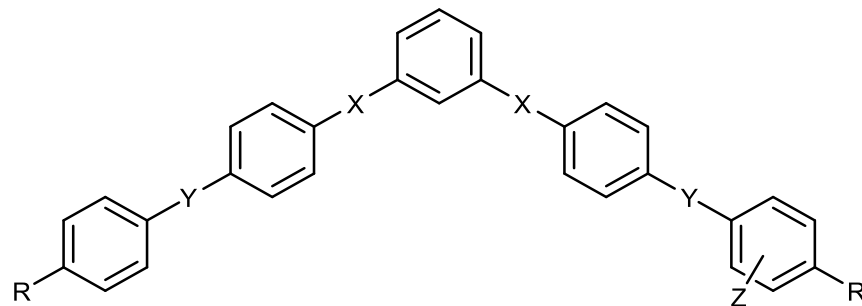
1.3.1.4. Cristais líquidos termotrópicos dobrados

A princípio os compostos de núcleo dobrados foram criados por meio de núcleos análogos calamíticos, sendo estes menos estáveis termicamente e exibiram, também com desfavorável formação de mesofases devido ao giro livre sobre seus próprios eixos moleculares. Contudo, hoje há diversos mesogênicos curvados que não apresentam análogos calamíticos (KUMAR, 2011).

Os mesomórficos curvados (figura 20) são divididos em dois subgrupos: os simétricos cujos grupos terminais flexíveis exibem cadeia carbônica de mesmo número de átomos; e os assimétricos cuja estrutura apresenta número desigual de

átomos de carbono ou diferentes grupos de ligação lateralmente, como possuir diferente número de anéis aromáticos nos braços das moléculas. Normalmente a estrutura de um composto líquido cristalino de núcleo dobrado apresenta três subunidades: um núcleo central angular, como derivados de naftaleno, 3-hidroxibenzaldeído, triazol, tiazol, 1,3,4-tiadiazol ou tiofeno; dois ou mais núcleos rígidos lineares, como anéis de 5 a 7 membros; e cadeias terminais, esses são grupos flexíveis semelhantes aos dos discóticos e calamíticos (KUMAR, 2011; SAHA et al., 2017).

Figura 20: Representação de uma molécula de núcleo dobrado, nela X e Y são grupos de ligação, Z é grupo lateral, R são os grupos flexíveis.



Os cristais líquidos de núcleos dobrados apesar da aquiralidade estrutural, formam domínios macroscópicos quirais, ou seja, geram estrutura supramoleculares quirais que permitem a obtenção de estados ferroelétricos com aplicação de um campo externo (BECHTOLD, 2005; KUMAR, 2011; SAHA et al., 2017).

Apesar dos mesomórficos curvados apresentarem mesofases nemáticas e esmétricas convencionais, com base nas texturas ópticas e diagramas de raios X, sabe-se que há várias mesofases características dos núcleos dobrados, chamadas de fases B, ao ponto de existir subfases e nem todas serem devidamente bem caracterizadas. Algumas mesofases de núcleos dobrados são consideradas de ordem colunar e outras de ordem lamelar. Suas características e propriedades permitem a essa classe de cristais líquidos aplicabilidade em óptica não linear (NLO) e fotocondutividade, por exemplo (DOMENICI; APIH; VERACINI, 2008; KUMAR, 2011; PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999).

2. IDENTIFICAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS

Por meio da microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), é possível observar a existência de mesofases dos compostos analisados. Considera-se que transições de fase ocorrem com a quebra da ordem de posição e/ou de orientação das moléculas, aumentando ou diminuindo o grau de liberdade. As propriedades ópticas de um material dependem da birrefringência dele. Diferentes organizações vão apresentar birrefringência singulares. Isso ocorre, pois, cada tipo de organização irá refletir e/ou refratar luz de forma diferente, modificando assim a mesofase exibida. Através disso, a classificação das mesofases é feita pela ordenação das moléculas que as constituem e de sua liberdade também (BECHTOLD, 2005; DEMUS et al., 1998).

De modo geral, é observado que estruturas moleculares diferentes e com interações intramoleculares distintas, resultam em organizações características, ou seja, diferentes mesofases. Além disso, a relação entre as forças de interações entre as moléculas e da temperatura do sistema, o cristal líquido pode exibir mais de um tipo de mesofase. De modo que sofre distintos fenômenos ópticos, as diferenças podem ser observadas por meio da análise em MOLP. De acordo com a classificação de Georges Friedel, os compostos calamíticos podem expressar as mesofases como nemáticas, esmétricas e colestéricas (BECHTOLD, 2005; SACKMANN, 1974; SACKMANN; DEMUS, 1966).

Da mesma forma que ocorre com sólidos cristalinos, defeitos topológicos aparecem quando há quebra de simetria contínua, ocorrem com os cristais líquidos pois são matérias que produzem defeitos de simetria com facilidade. Esses defeitos superficiais, nos materiais líquido cristalinos, podem ser gerados por meio do controle de condições de contorno, geometria de superficial e campos externos. Isso torna os compostos mesogênicos um excelente objeto de estudo de defeitos topológico e esta propriedade é facilmente observada opticamente. Por exemplo, para a mesofase nemática há dois tipos de defeitos topológico que podem ser manifestos tridimensionalmente, de forma estável, são os defeitos pontuais e os defeitos em linhas (ANDRIENKO, 2018).

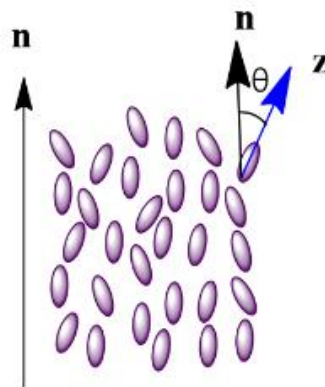
A difração de raios X (DRX) e Calorimetria de varredura diferencial (DSC) também são ferramentas fundamentais no estudo de cristais líquidos para confirmação da natureza das mesofases.

2.1. MESOFASE NEMÁTICA

Entre as mesofases identificadas, a nemática⁸(**N**) é a mais próxima dos líquidos isotrópicos, sendo esta mesofase a que melhor caracteriza os cristais líquidos como matéria cristalina fluida. Por apresentar menor viscosidade que as demais fases líquido cristalinas, a fase nemática mostra-se sensível aos campos elétricos externamente aplicados, tornando a fase nemática ideal para monitores de movimento rápido (ELY et al., 2007; H. CHEN, 2011; KHOO, 2007).

Para caracterizar como nemática as moléculas que a constituem devem apresentar ordem orientacional de longo alcance com eixos moleculares longos alinhados ao longo de uma direção preferida, sem que haja ordem de longo alcance nos pontos de centro de massa das moléculas constituintes. Ou seja, a direção preferencial de orientação é variável, como demonstrado na figura 21. Já a ordem posicional é de curto alcance, não apresentam, assim, ordem paralela perfeita(ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; DIERKING, 2003; PELZL; HAUSER, 1991).

Figura 21: Representação da mesofase nemática onde **n** é o vetor diretor e **Z**, trata-se do eixo orientacional, das moléculas.



Fonte: Adaptado de Dierking, 2003.

Para sistemas nemáticos, as moléculas podem girar em torno dos seus longos eixos sem arranjo preferencial. E por consequência, não há significância física no sinal do diretor **n**. Além disso, há distribuição angular θ ao longo do eixo diretor **n**. O diretor **n** é a direção local média do eixo molecular, e, a direção do eixo óptico do sistema. O vetor **Z**, no entanto é resultante da inclinação da molécula em relação ao eixo **n**(ANDRIENKO, 2018; DIERKING, 2003).

⁸ O nome nemático vem do grego e tem por significado textura semelhante a fios(PHILIP, 2018).

Para mesofases nemáticas serem opticamente uniaxiais significa que existe simetria rotacional em torno do eixo diretor \mathbf{n} . Mas ao falar da ordenação nemática biaxial, que pode ser observada em sistemas liotrópicos, neste tipo de mesofase há dois vetores diretores ortogonais \mathbf{n} e \mathbf{m} (DEMUS et al., 1998; KHOO, 2007).

Ao analisar um material que apresenta a fase nemática por microscópio óptico de luz polarizada é possível observar defeitos topológicos semelhantes a fios, esses são chamados de texturas características do tipo *Schlieren* ou “discrepância de linhas”. Essa textura é caracterizada por feixes escuros que surgem de um ponto, chamados de defeitos pontuais (figura 22), esse efeito é resultante da posição em paralelo do vetor diretor em relação ao polarizador e analisador. É possível observar, também, linhas escuras, essas são chamadas singularidades de linhas que conectam defeitos pontuais de feixes duplos ou quádruplos (ANDRIENKO, 2018; COWLING, 2014; PHILIP, 2018).

As cores da textura, no entanto, são chamadas de cores de Newton e a coloração depende da espessura da amostra. Os defeitos pontuais só ocorrem em pares, dois tipos de defeitos podem ser observados na figura 22: o primeiro defeito é caracterizado por ter feixes coloridos, sendo visto as cores amarela, azul e vermelho; já o segundo é menos colorido (ANDRIENKO, 2018).

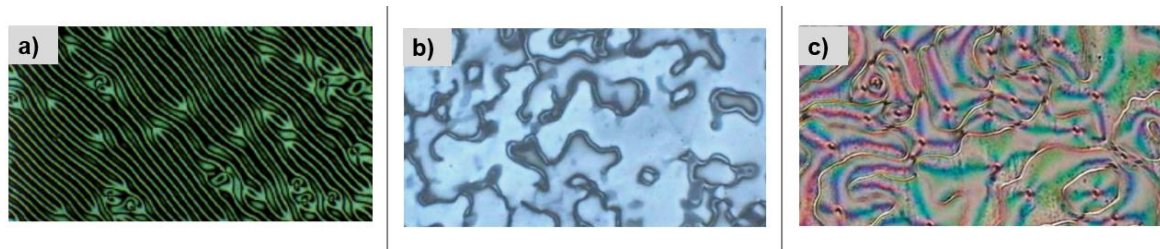
Figura 22: Textura *Schlieren* de um filme nemático com defeitos pontuais na superfície.



Fonte: ANDRIENKO, 2018

Outros exemplos de texturas características de mesofase nemática que podem ser observados por MOLP, estão demonstrados na figura 23.

Figura 23: Três representações de textura de mesofase nemática onde a) filme fino nemático sobre superfície isotrópica; b) e c) texturas nemáticas semelhantes a fios.



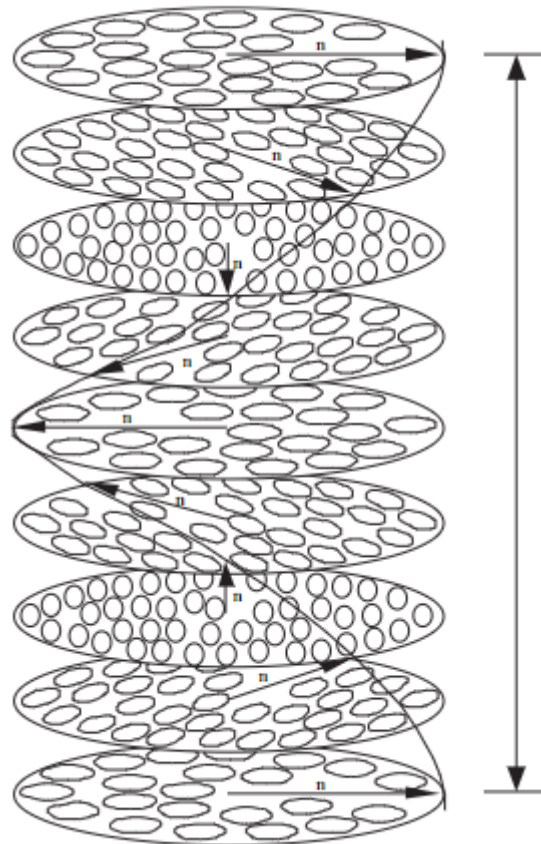
Fonte: (ANDRIENKO, 2018; DIERKING, 2003)

2.2. MESOFASE COLESTÉRICA

A mesofase colestérica (N^*) é considerada uma fase nemática formada por moléculas quirais. A semelhança da fase colestérica com a mesofase nemática pode ser percebida ao realizar a análise de MOLP, pois da mesma forma que para os nemáticos os N^* podem exibir textura semelhante a fios. O nome colestérico foi dado a esta mesofase pois os primeiros compostos que apresentaram essa mesofase foi o colesterol e seus derivados (ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; DIERKING, 2003).

Para os colestéricos há ordem orientacional de longo alcance, mas sem ordem posicional relacionada ao centro de massa das moléculas. Diferenciando da fase nemática, a distribuição do vetor diretor das moléculas seria semelhante a torção da mesofase nemática alinhada ao longo do eixo x em torno do eixo y, como pode ser visto na figura 24. Essa expressão torcida de mesofase é resultante da construção de camadas e a ordem orientacional das mesmas formando uma organização supramolecular helicoidal, já que o vetor diretor \mathbf{n} segue arranjo helicoidal. O empacotamento das moléculas quirais ocorre com o intuito de minimizar o impedimento estérico e aumentar as interações dipolo-dipolo entre as moléculas (ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; DIERKING, 2003; ELY et al., 2007; KHOO, 2007).

Figura 24: Reprodução da mesofase colestérica

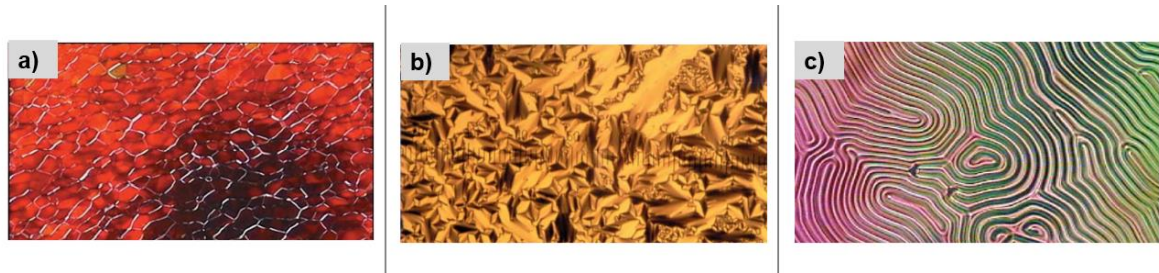


Fonte: KELLY; O'NEILL, 2001

Mesógenos quirais apresentam propriedades diferentes dos demais cristais líquidos, por exemplo, polarização espontânea ferroelétrica e reflexão seletiva da luz. Eles são frequentemente utilizados como sensores de temperatura, por serem sensíveis a mudança de temperatura podendo ser observada com a mudança de coloração do sistema. Podem ser aplicados em *microdisplays* ultrarrápidos, ou em detectores piroelétricos (BECHTOLD, 2005; ELY et al., 2007).

A identificação das mesofases colestéricas no MOLP pode ser um desafio, porque apresentam grande semelhança com mesofases nemáticas e esmélicas. Das texturas que são expressas pela mesofase colestérica, tem-se que a textura semelhante a estrias oleosas figura 25a, como antemão foi descrita por Otto Lehmann, essas estrias são feixes e são caracterizadas como defeitos em linhas. Além disso, as linhas podem engrossar ao passar do tempo por não se tratar de um sistema estático. Para materiais colestéricos de alta torção observa-se texturas como da figura 25b, tipo textura de leque. Esse tipo de textura apresenta aspecto semelhante ao de mesofase esmélica A (DIERKING, 2003).

Figura 25: Representação de texturas características de mesofases colestéricas: a) semelhante a estria oleosa; b) semelhante a leque; c) textura semelhante a impressão digital.



Fonte: (ANDRIENKO, 2018; DIERKING, 2003)

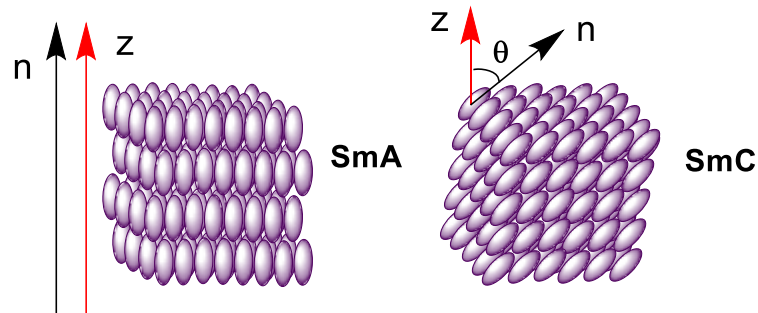
2.3. MESOFASE ESMÉTICA

Mesofases esméticas⁹ (Sm), diferenciam-se das fases nemáticas por apresentar ordem orientacional e posicional de forma a serem arranjadas em repetidas camadas com espaçamentos definidos. A organização das camadas é bem definida, ao ponto de que alterações como inclinação molecular em relação ao vetor diretor ou organizações dentro da própria camada podem resultar numa subclasse de esmética. Ou seja, para cada tipo de Sm existe um ângulo diferente entre o plano da camada e o eixo de simetria normal (BECHTOLD, 2005; GALSIN, 2019; H. CHEN, 2011; KHOO, 2007; PHILIP, 2018).

Devido as camadas, as mesofases esméticas são chamadas também de líquidos bidimensionais. Essas fases são nomeadas utilizando letras (A, B, C, D, ...K), de modo que as fases mais comuns registradas são esmética A, B, C e C*. Na mesofase esmética A (SmA) as moléculas estão aleatoriamente posicionadas em camadas e exibem ordem direcional em relação ao eixo normal (\mathbf{n}) das camadas, ou seja, o eixo de simetria das moléculas (\mathbf{Z}) coincide com o plano de camadas da fase (\mathbf{n}), como pode ser visto na figura 26. Uma característica importante sobre essa mesofase é a que apresenta maior semelhança com o sólido cristalino, ou seja, é mais organizada que a mesofase nemática (ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; CRISTIANO et al., 2014; DIERKING, 2003; KHOO, 2007).

⁹ A palavra esmética é originada do latim e significa sabão (PHILIP, 2018).

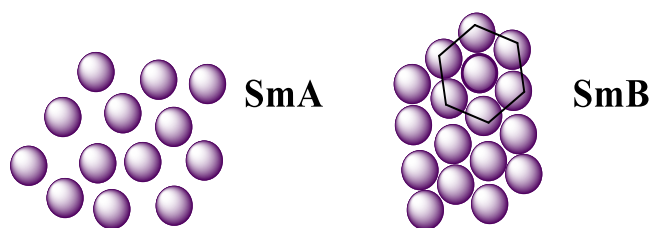
Figura 26: Representação das mesofases esméticas A e C respectivamente.



Fonte: Adapado de YANG; WU, 2015

Para uma fase SmC, o vetor diretor não é mais perpendicular ao plano das camadas, nesse caso o vetor é inclinado. Como pode ser visto na figura 26 a representação da mesofase SmC, mostra que o vetor diretor \mathbf{Z} é perpendicular as camadas, representando a orientação das camadas. Já o vetor \mathbf{n} , é resultante da inclinação das moléculas na camada, que gera um ângulo de inclinação θ . Na mesofase esmética B as moléculas dentro das camadas apresentam arranjo hexagonal. É possível haver transições entre as mesofases esméticas em função da temperatura do sistema. Por exemplo, ao diminuir a temperatura de um material o ordenamento das mesofases esméticas podem transitar de SmA para SmB(figura 27), ampliando a organização molecular à medida que a temperatura é reduzida(ANDRIENKO, 2018; BECHTOLD, 2005; KHOO, 2007; YANG; WU, 2015).

Figura 27: Representação vista superior de uma camada das fases SmA e SmB, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Andrienko,2018

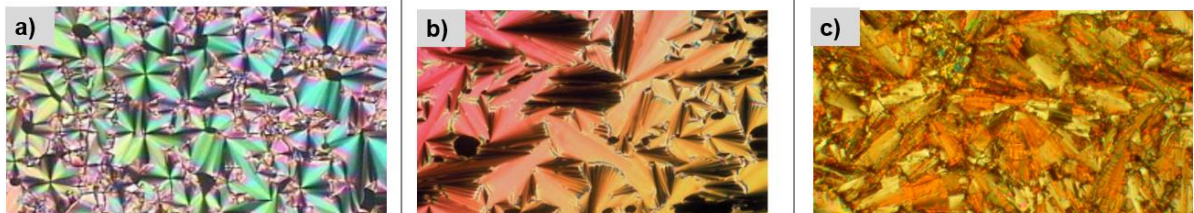
Outro tipo de mesofase é a esmética C quiral (SmC^*), diferentemente das demais fases, essa mesofase é composta de moléculas quirais. A organização dessas moléculas resulta em uma fase SmC torcida, ou seja, nesta fase o eixo de simetria sofre uma rotação em torno dele mesmo, se comparada uma camada com outra. É possível observar nesse tipo de material propriedades ferroelétrica e anti-ferroelétrica (BECHTOLD, 2005; KHOO, 2007).

A formação de camadas, que é característica da mesofase esmética, resulta em diversas texturas. Texturas essas que variam com a flexão e curvatura das camadas, na figura 28 é possível observar algumas das texturas características de mesofases esméticas que podem ser observadas por meio de MOLP. A textura da figura 28a é conhecida como focal cônica. Essa textura é resultante da distorção e curvatura das camadas dessa fase com o intuito de se manter o arranjo da mesofase ao colocar o substrato no vidro para análise (ANDRIENKO, 2018; COWLING, 2014).

Como pode ser visto nessa textura, há diversos cones de modo que eles compartilham os vértices. A textura cônica apresenta aspecto semelhante a texturas de mesofase colunar, o que diferencia uma da outra ao analisar por MOLP é o aspecto da base do cone. De modo que para a mesofases colunares a base do cone é de aparência mais “lisa”, aparência de um cone perfeito”. Já na focal cônica é visto uma base com aparência “quebradiça” (COWLING, 2014).

Outra textura que é típica de mesofases esméticas é a textura do tipo leque quebrado (figura 28b e 28c), e como nome sugere a superfície tem um aspecto quebradiço (DIERKING, 2003).

Figura 28: Representação de mesofase esmética: a) textura cônica focal de um cristal líquido esmético A quiral; b) textura típica de mesofase SmA em forma de leque; c) textura de *Schlieren*.



Fonte: (ANDRIENKO, 2018; DIERKING, 2003; HAMRYSZAK; JANECEK; SCHAB-BALCERZAK, 2012)

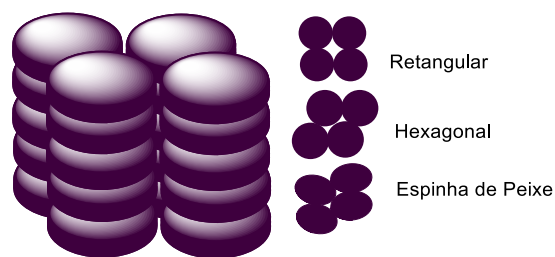
Em geral, as mesofases esméticas apresentam maior viscosidade que as fases nemáticas, isso também é resultado da maior semelhança com os sólidos. A viscosidade torna a resposta desse tipo de material pouco sensível aos campos externos. Em contrapartida, telas formadas pela mesofase esmética podem reter uma imagem na ausência desses campos externos. Com isso, este tipo de material líquido cristalino forma telas que consomem menor quantidade de energia, permitindo, assim, o uso eficiente em telas estáticas ou de movimento mais lento, como painéis de

publicidade, janelas de bloqueio de luz e geração de imagens e livros eletrônicos (H. CHEN, 2011).

2.4. MESOFASES COLUNARES

A mesofase colunar é a fase formada por meio do empilhamento de moléculas formando colunas. Diferente das mesofases expostas até agora, as colunares não podem ser manifestas por compostos calamíticos sejam eles quirais ou não. Esse tipo de manifestação de mesofase é comumente vista em compostos discóticos, mas não é exclusivo desse tipo de material. Além da formação de colunas, elas podem se rearranjar formando várias estruturas de forma que ao analisar as redes bidimensionais das mesofases é possível classificar como hexagonal, tetragonal, retangular e espinha de peixe(ANDRIENKO, 2018; DEMUS et al., 1998).

Figura 29: Representação dos arranjos mais comuns de redes colunas bidimensionais que são as retangulares, as hexagonais e espinhas de peixe.

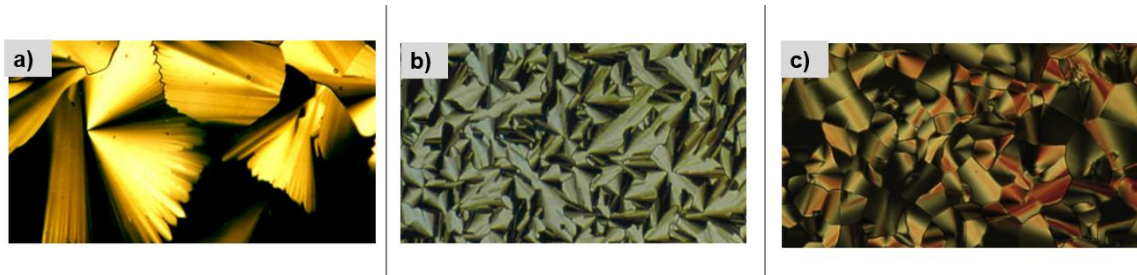


Fonte: Adaptado de Andrienko, 2018

De modo geral, a expressão das mesofases colunares são vistas como uma superfície de forma cônica como representado na fig.30a) e fig.30c) e regiões escuras chamadas de domínios homeotrópicos¹⁰, essas são as texturas de arranjo mais comuns de mesofases colunares. Contudo há outras texturas que compostos mesofases colunares podem apresentar, como pode ser observado em figura 30b), mas são mais raras que as colunares retangular e hexagonal(DIERKING, 2003; LIN; LAI, 2016; ROY; DE; MAJUMDAR, 2012)

¹⁰ Domínios homeotrópicos são regiões escuras na textura causada pelo alinhamento molecular de ancoragem perpendicular com o filme de análise (DIERKING, 2003).

Figura 30: Representação de mesofase colunar: a) textura colunar hexagonal; b) textura esferulítica; e c) textura colunar retangular.



Fonte:(ANDRIENKO, 2018; LIN; LAI, 2016; MAJUMDAR et al., 2007)

3. CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES

A microscopia óptica de luz polarizada por si só não é suficiente para caracterizar uma mesofase, usa-se, então a fim de uma boa caracterização o conjunto dos seguintes estudos: o estudo de calorimetria diferencial de varredura (DSC); e o estudo de difração de raios X(DRX), no qual o difratograma apresenta características distintas para diferentes tipos de organizações da matéria.

De maneira geral, utilizando o DSC obtém-se um termograma no qual observa-se o comportamento de transição de fases de uma amostra durante o aquecimento e resfriamento e as energias envolvidas no processo. Essas informações calorimétricas quantitativa podem ser obtidas de uma amostra por meio de uma rampa de temperatura linear(MENCZEL; PRIME, 2009).

Já a difração de raios X ocorre por meio do espalhamento dos raios no sistema, de modo que a ordem do sistema causa interferências no difratograma. No caso dos materiais líquido cristalinos, as mesofases mais organizadas podem ser distintas por meio da relação entre as primeiras reflexões. A relação obtida pelas mesofases segue a lei de Bragg de modo que é observado para mesofase o seguinte padrão: esmélicas lamelares $1:1/2:1/3:1/4\dots$; discóticas hexagonais $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/1\sqrt{7}\dots$; discóticas cúbicas $(1:1/\sqrt{2}:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}\dots)$ (MÜLLER-GOYMANN, 2004).

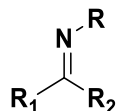
4. IMINAS E CRISTAIS LÍQUIDOS

4.1. IMINAS

As iminas, ou bases de Schiff, assim chamadas em homenagem a Hugo Schiff, foram sintetizadas pela primeira vez em 1864. Esse tipo de composto é caracterizado por apresentar em sua estrutura o grupo funcional azometina (figura 31) de modo que

R_2 e R_1 é algum tipo de cadeia carbônica e R pode ser ou não hidrogênio (ROCHA et al., 2017).

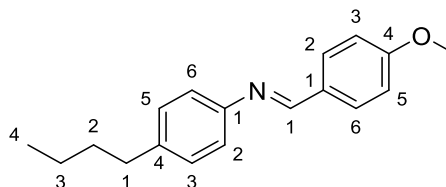
Figura 31: Representação genérica do grupo funcional azometina.



Derivados da azometina apresentam alta atividade biológica, podendo atuar como: antifúngicos; anti-inflamatórias; ação sinérgica sobre inseticidas; antivirais; regulador de crescimento vegetal; atividades antitumorais; e corantes biológicos. Contudo, as aplicações das iminas vão além das atuações biológicas, podem ser usadas como inibidores de corrosão, como catalisadores para redução de oxigênio na formação de complexo com ferro. De modo geral, muitos relatos sobre as atividades de iminas estão atrelados a formação de complexos (KUMAR; DHAR; SAXENA, 2009; ROCHA et al., 2017).

A utilidade das iminas permeia diversas áreas da química, catalise, bioquímica, fotoquímica etc. Naturalmente, iminas também são grupos importantes para a construção de cristais líquidos. Desde o primeiro registro de compostos mesogênicos derivados de base de Schiff, em 1969 com o composto 4-metoxibenzilideno-4'-butilanilina (MBBA), o interesse nesse tipo de material vem crescendo. O CL de MBBA (figura 32) despertou grande atenção devido a obtenção de mesofase nemática à temperatura ambiente. Nos últimos anos foi relatado que cristais líquidos com azometina como núcleo mesogênico são responsáveis também por impulsionar a formação de mesofases esmétricas (NAFEE et al., 2020).

Figura 32: molécula 4-metoxibenzilideno-4'-butilanilina (MBBA).



Para os cristais líquidos calamíticos, a azometina comumente aparece como o conector entre dois centros rígidos, essa ligação mantém a linearidade da molécula e rigidez, devido a planaridade da dupla ligação. No entanto, os benefícios que o grupo funcional azometina pode trazer ao esqueleto da molécula vai além, e pode incluir também o aumento da polaridade na molécula, a elevação da estabilidade térmica e

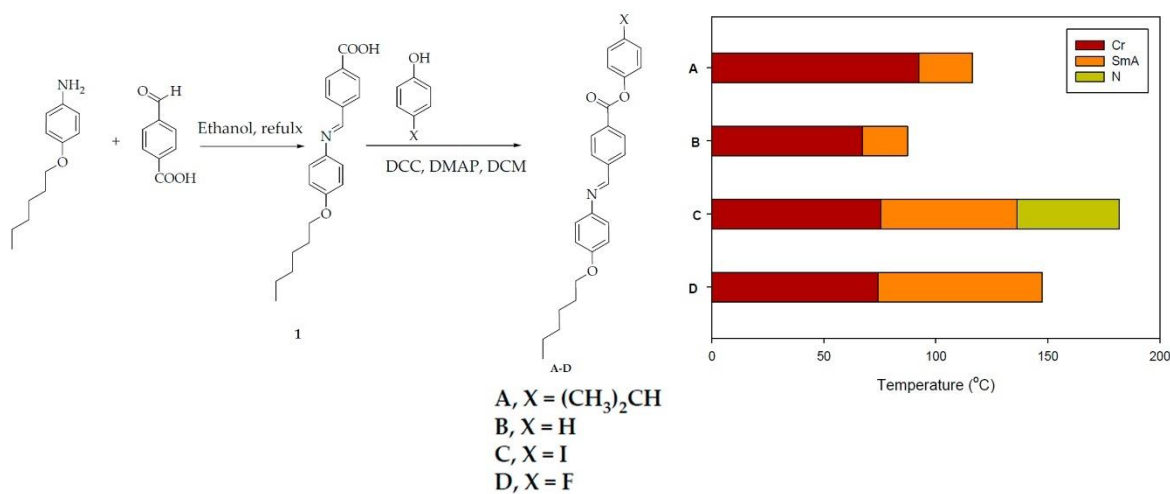
permitir a fotoisomerização (HAGAR; AHMED; SAAD, 2019; SELVARASU; KANNAN, 2016).

Dentro desse contexto foram selecionados alguns trabalhos recentes na literatura que relatam a síntese e estudo das propriedades térmicas de CLs baseados em iminas. Esses trabalhos podem ajudar na investigação das propriedades térmicas de nossos materiais.

4.2. IMINAS COMO CRISTAIS LIQUIDOS

Hagar e Raffah prepararam e caracterizaram uma série de base/ésteres de Schiff substituídos para investigar o efeito de halogênios terminais na estabilidade da mesofases (figura 33). Anteriormente, os autores já haviam estudado a influência das cadeias alcóxi terminais e escolheram a cadeia C6 como a mais promissora para essa continuação (HAGAR et al., 2019).

Figura 33: Esquema de síntese utilizado por Hagar e Raffah e comportamento mesomórfico da série (aquecimento).



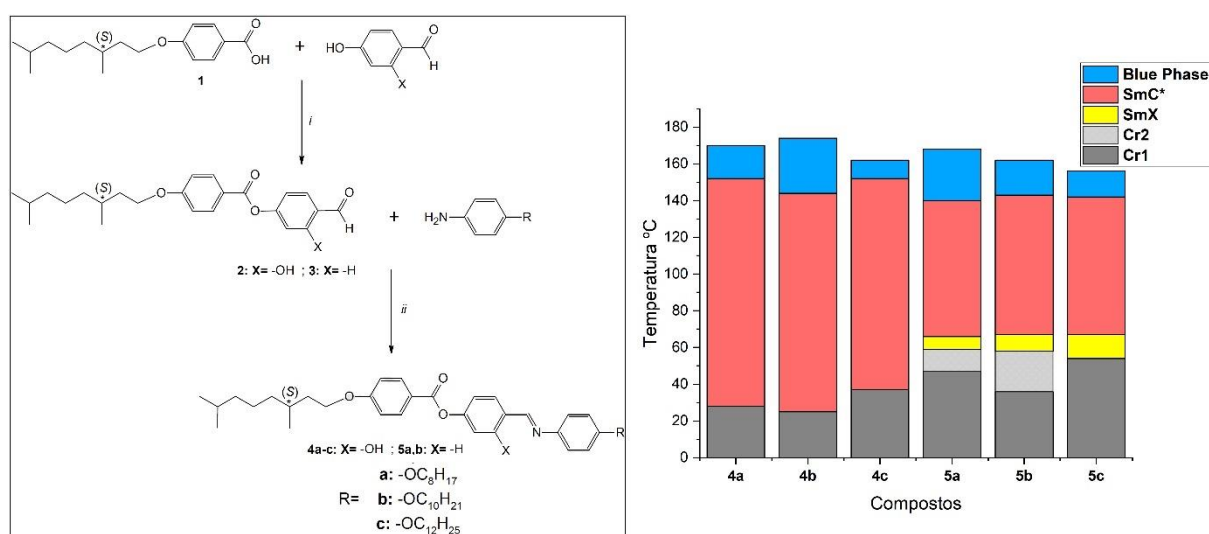
Todos os compostos preparados por Hagar foram CLCs enantiotrópicos com comportamento esmetogênico, exibindo basicamente fase esméica A (SmA). O “composto C” (X = I) foi o único dimórfico e apresentou SmA e N. Percebeu-se que o momento dipolar da porção rígida das moléculas afeta o tipo e a estabilidade da mesofase, que é dependente do substituinte polar terminal e do efeito estérico. Os halogênios na posição terminal mostraram forte influência no comportamento mesomórfico das bases de Schiff (HAGAR et al., 2019).

O composto halogenado C(X = I) é dimórfico, com maior estabilidade termonemática (182 °C) e estabilidade SmA (136 °C). Enquanto o derivado com fluoro “D” é esmetogênico monomórfico com ampla faixa de SmA ($\Delta T = 73$ °C). Este resultado mostrou que a associação molecular dos compostos bastonetes e, conseqüentemente, sua estabilidade mesofásica depende das interações intermoleculares e que diferem de acordo com os grupos terminais. Os substituintes terminais (X) podem ser ordenados de acordo com sua capacidade de aumentar o alcance e a estabilidade da mesofase: I > F > CH(CH₃)₂ > H(HAGAR et al., 2019).

A interação competitiva entre a agregação intermolecular fim-a-fim e a interação paralela lado-lado desempenha um papel importante no tipo e estabilidade da mesofase. O desenvolvimento preferencial de mesofases esmétricas nessa série indica a predominância de atrações laterais em base/ésteres de Schiff halogenados(HAGAR et al., 2019).

Çağlar e colaboradores sintetizaram uma série de novos compostos em forma de bastões baseados em imina. As moléculas apresentaram um núcleo molecular de três anéis benzênicos ligados pelo grupo azometina, bem como grupos éster e terminados com uma unidade quiral (S)-3,7-dimetiloctiloxi em uma extremidade. Na outra extremidade as moléculas apresentaram porção alcóxi usando grupos n-octiloxi/deciloxi/dodeciloxi para revelar o efeito do comprimento da cadeia no comportamento da mesofase (figura 34)(ÇAĞLAR et al., 2020).

Figura 34: Esquema de síntese utilizado por Çağlar e comportamento mesomórfico da série (resfriamento).



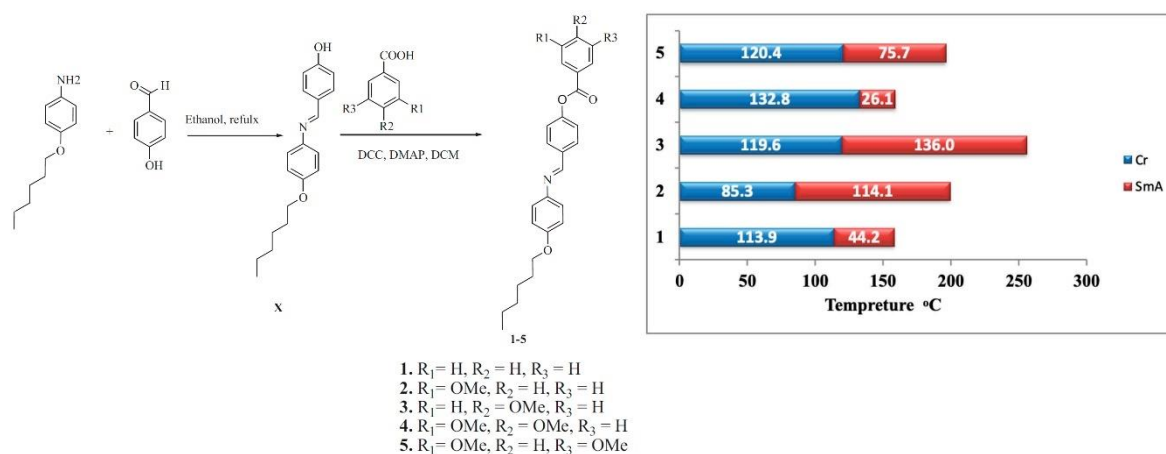
Os novos bastonetes foram divididos em dois grupos, os compostos 4a-c (núcleo salicilaldimina) e 5a-c (base de Schiff) cujas diferenças estão no anel aromático entre o grupo éster e o azometina. Todos os compostos mostraram comportamento de polimorfismo, apresentaram comportamento colestérico (N^*), bem como esmético quiral (SmC^*), mesofase esmética não identificada (SmX) e apresentaram uma fase chamada fase azul (BP), no entanto a mesofase N^* só foi observada por DSC durante aquecimento (ÇAĞLAR et al., 2020).

As amostras 4a-c durante o resfriamento no DSC não apresentaram mesofase SmX , já os compostos 5a-c apresentaram. Pode-se inferir que o grupo hidroxila que é substituinte no anel aromático dos compostos 4 não foram favoráveis para formação da mesofase, contudo aumentou a estabilidade da mesofase SmC^* frente aos compostos 5.

As moléculas 4a-c foram as que apresentaram menores ponto de fusão, de modo que o 4b apresentou menor valor ($T=25^\circ C$). O Composto 4b apresentou, também, maior ponto de clarificação. Para os compostos 5, foi observado maior variedade de transições, sendo observada transição cristal-cristal e surgimento da mesofase SmX . Além disso, para esses compostos foi observado com o aumento da cadeia carbônica a diminuição da temperatura de clarificação. O composto 5c apresentou menor ponto de clarificação. A faixa de mesomorfismo de 4b é a maior ($\Delta T=149^\circ C$) e 5c a menor ($\Delta T=102^\circ C$) (ÇAĞLAR et al., 2020).

Hagar e colaboradores, sintetizaram uma série de 5 compostos baseados em azometina/éster de três anéis, o objetivo do trabalho foi analisar como 4'-(4"-hexiloxifenilazometina fenil)benzoato e seus derivados substituídos por metoxi se comportam de forma mesomórfica. Os resultados das análises mostraram que todos os compostos apresentaram monomorfismo esmético enantiotrópico, e de modo geral, apresentaram ampla faixa de mesomorfismo (figura 35) (HAGAR; AHMED; AOUAD, 2020).

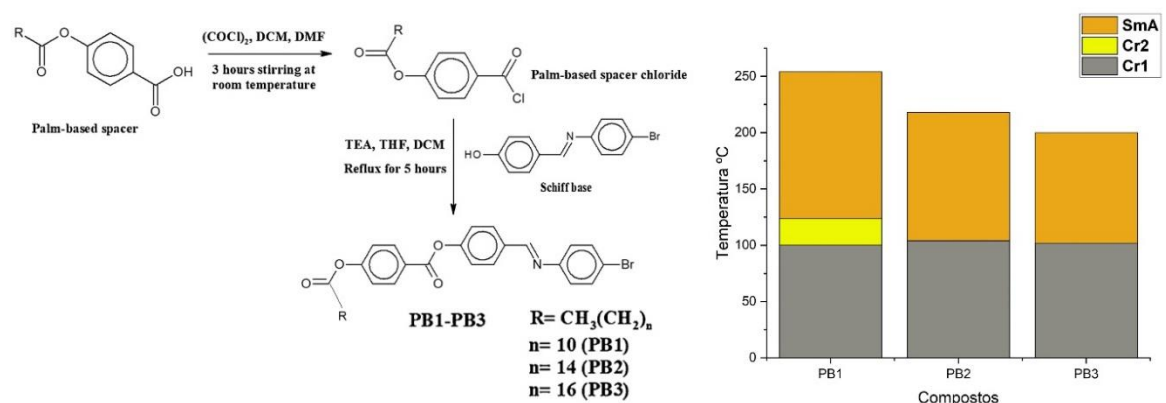
Figura 35: Esquema de síntese de Hagar e colaboradores e comportamento mesomórfico da série (aquecimento).



Os compostos 3 e 2, que possuem apenas um substituinte metoxi, são os compostos de maior faixa de mesomorfismo $\Delta T=136^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T=114^{\circ}\text{C}$ respectivamente. E a amostra 4, apresentou menor faixa de mesomorfismo ($\Delta T=26^{\circ}\text{C}$). Os compostos 4 e 5, que possuem dois substituintes metoxi apresentam maior ponto de fusão, que pode ser justificada pela maior polaridade da molécula. Os resultados mostraram que a posição e o número de substituintes metoxi afetam na mesofase exibida, sendo que o momento dipolo afeta a estabilidade térmica da fase SmA (HAGAR; AHMED; AOUAD, 2020).

Lee e Cheng trazem cristais líquidos baseados nos seguintes ácidos graxos de palma: ácido láurico, ácido palmítico e ácido esteárico. Os CLs gerados foram: PB1 (LC à base de láurico), PB2 (LC à base de palmítico) e PB3 (LC à base de esteárico) foram sintetizados e a presença de cristalinidade líquida foi ainda verificada (figura 36) (LEE; SALLEH; CHENG, 2021).

Figura 36: Esquema de síntese de Lee e Cheng e comportamento mesomórfico da série (aquecimento).



Foi observado por MOLP textura atribuída a SmA para todos os compostos, e houve confirmação via WAXD. Durante o aquecimento por análise de DSC o composto PB3 entrou em decomposição, dessa forma o gráfico de barras foi montado com os resultados no aquecimento.

A serie mostrou que o aumento da cadeia carbônica levou a diminuição do ponto de clarificação e diminuição da faixa de mesomorfismo. Pode-se dizer que o copilado de grupos funcionais éster, imina e halogênio como grupo terminal) proporcionou boa organização e estabilidade térmica, ao ponto de todos os compostos apresentarem fase esméctica altamente organizada (SmA).

Os PBCLs apresentaram alta temperatura de decomposição, o valor médio foi superior a 300°C. Durante o processo de aquecimento, o DSC mostrou que PB1 apresentou alta temperatura de clarificação e alta temperatura de fusão, além disso, foi o composto que apresentou maior faixa de mesomorfismo($\Delta T=129,86^{\circ}\text{C}$). O composto PB3, por sua vez foi o que apresentou menor faixa de mesomorfismo($\Delta T=98,06^{\circ}\text{C}$) e menores temperatura de fusão e clarificação (LEE; SALLEH; CHENG, 2021).

Com base em todos esses artigos científicos, levando em consideração as propriedades e características dos materiais mesogênicos baseados na azometina que este trabalho de dissertação foi realizado.

5. OBJETIVOS

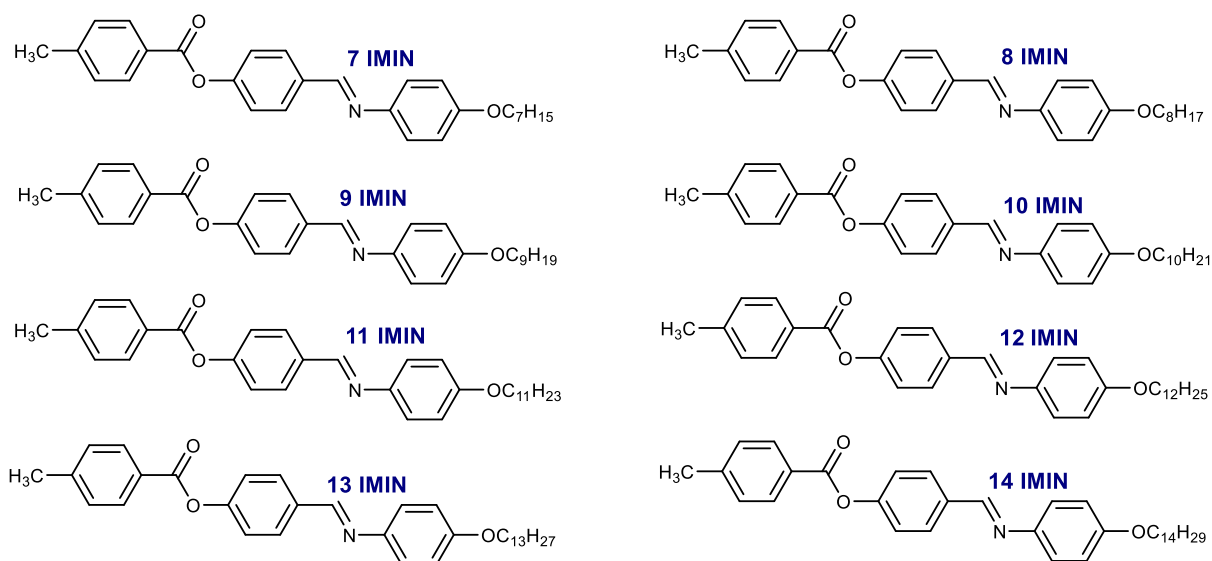
5.1. OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo a análise sintética de compostos imina-ésteres, chamada de série IMIN, e a determinação das suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a análise retrossintética de compostos da série IMIN (figura 37).
- Realizar o estudo de Análise Termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade térmica dos compostos;
- Realizar o estudo das propriedades térmicas das moléculas-alvo para verificar a existência de mesofases por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios X (DRX);

Figura 37: Representação das moléculas-alvo



Fonte: Elaborado pelo autor.

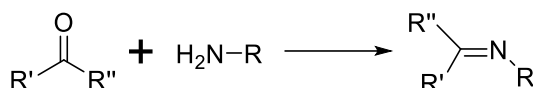
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ESTUDO DE SÍNTESE

As amostras da série IMIN não foram sintetizadas no Grupo de Síntese de Materiais Moleculares Funcionais do Instituto de Química da UFBA. Esses compostos foram preparados e caracterizados pelo grupo do Professor Shahid Hameed da Quaid-i-Azam University no Paquistão. Contudo, acreditamos que seja relevante apresentar a rota sintética empregada pelos colaboradores paquistaneses.

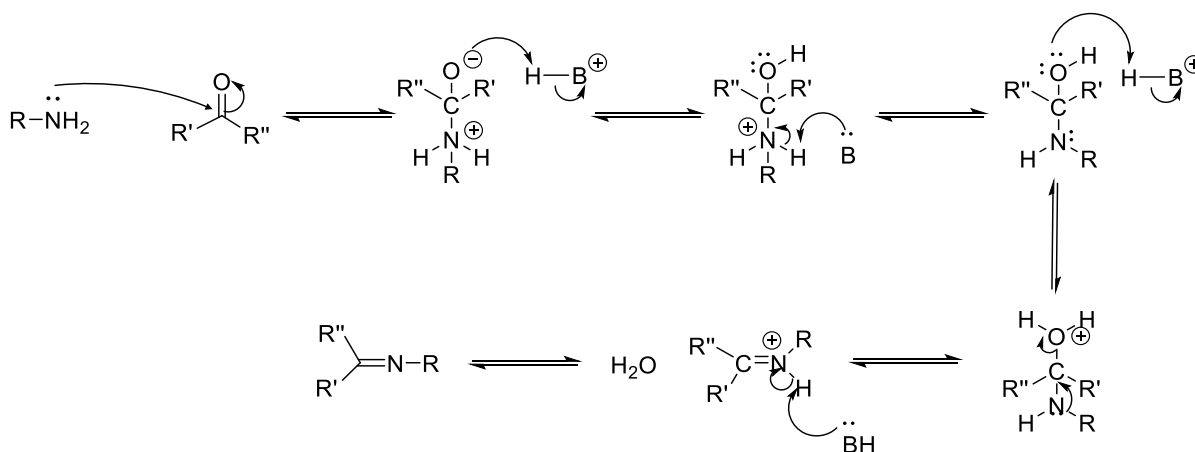
Em geral, as iminas são formadas por meio da reação de condensação entre amina primária com um aldeído ou uma cetona sob condições específicas, geralmente com catálise ácida, com isolamento do produto para não ocorrer hidrólise (esquema 1) (DA SILVA et al., 2011; NAFEE et al., 2020).

Esquema 1: Formação da imina



O mecanismo estabelecido para essa condensação pode ser visto no esquema 2 a seguir, e pode ser descrito basicamente da seguinte forma: primeiramente ocorre o ataque do nucleófilo ao eletrófilo, sendo nesse caso respectivamente amina primária e o carbono da carbonila; em seguida ocorre a protonação do oxigênio; posterior protonação da hidroxila formada; eliminação de água; e por fim desprotonação para formar a azometina (HU; JAZANI; OH, 2021).

Esquema 2: Mecanismo de formação de iminas por meio da condensação de uma amina primária com um composto carbonílico.



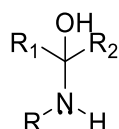
Fonte: Adaptado de CIACCIA; DI STEFANO, 2015 e HU; JAZANI; OH, 2021

Algumas considerações são importantes sobre esse mecanismo. A primeira é que a reação deve ser catalisada com ácido, contudo, com pH do sistema próximo a

5. Isso deve ser respeitado para que não haja a protonação do nitrogênio o que afetaria na reatividade da reação. A quantidade de ácido no sistema deve ser suficiente para que haja eliminação de água na molécula para formação do produto (CIACCIA; DI STEFANO, 2015; HU; JAZANI; OH, 2021).

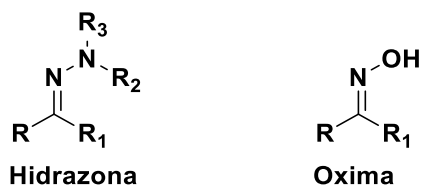
Outro fator que pode auxiliar no funcionamento do mecanismo dessa reação é o uso de aminas aromáticas, essas podem aumentar a estabilidade da imina correspondente. O ataque do nitrogênio ao grupo carbonila leva a formação de um intermediário neutro tetraédrico, chamado de carbinolamina (figura 38)(CIACCIA; DI STEFANO, 2015; HU; JAZANI; OH, 2021).

Figura 38: Representação genérica de uma carbinolamina



Para ocorrer eliminação de água do sistema e assim o rendimento da reação não seja afetado pelo processo de hidrólise, comumente é utilizado peneiras moleculares ou destilação azeotrópica com *dean-stark*. Há também como aumentar a estabilidade das iminas por meio de alterações estruturais das moléculas, como por exemplo, pode-se evitar hidrólise com o uso de substituintes eletronegativos como nitrogênio e oxigênio, formando respectivamente oximas e hidrazonas (figura 39). No entanto há registro de que oximas são mais estáveis que as hidrazonas devido à melhor resistência à protonação causada pelo efeito indutivo mais acentuado do oxigênio frente ao nitrogênio(HU; JAZANI; OH, 2021).

Figura 39: Representação genérica de uma hidrazona e de uma oxima.

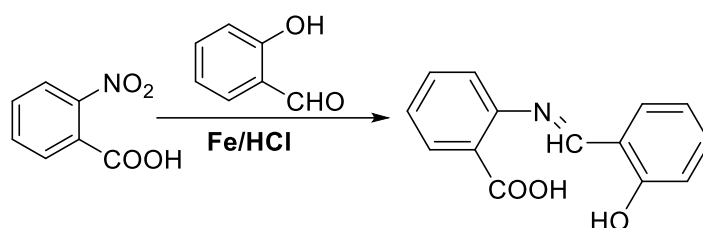


Hoje na literatura existem diversas metodologias e sistemas sendo utilizados para preparo de iminas. A eficiência dos métodos depende de que os compostos carbonílicos sejam altamente eletrofílicos e aminas fortemente nucleofílicas. Como exemplo de metodologia tem-se o uso de ácidos de Lewis como ativantes do grupo carbonila. Mas há metodologias mais limpas desenvolvidas para formação do grupo funcional azometina, por meio do uso de irradiação por microondas, esse processo

evita o uso excessivo de solvente e não é necessário realizar remoção de água (DA SILVA et al., 2011; ZHENG et al., 2009). Com o intuito de exemplificar algumas das metodologias de se obter a formação de iminas foram selecionados os trabalhos a seguir.

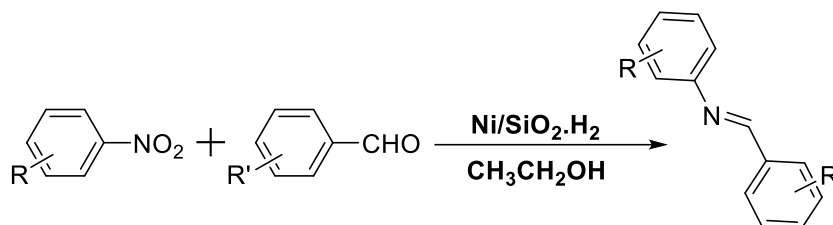
Prasad e colaboradores, sintetizaram iminas através da reação entre ácido 2-nitrobenzóico, salicilaldeído catalisada por pó de ferro em solução de EtOH-H₂O e ácido clorídrico diluído, metodologia previamente estudada por Korich (esquema 3). O rendimento da reação foi de 63% (PRASAD; RAO; PRASAD, 2014).

Esquema 3: Representação da formação de imina apresentada por Prasad *et al.*



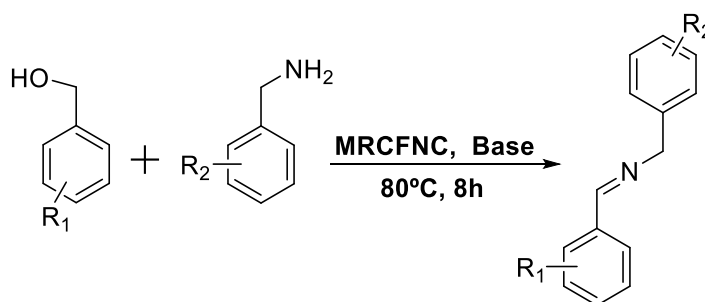
Zheng e colaboradores realizaram a síntese de iminas utilizando nitro aromáticos e aldeídos, contudo, utilizaram como catalisador Ni/SiO₂ (esquema 4). A conversão média dos nitrobenzenos ficou próximo de 99% (ZHENG et al., 2009).

Esquema 4: Representação da reação realizada por Zheng e colaboradores.



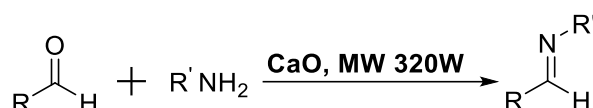
Ch e colaboradores sintetizaram bases de Schiff utilizando um nanocatalisador de CdFe₂O₄ (MRCFNC), esses catalisadores são de síntese rápida por micro-ondas (VASANTHI et al., 2012). Juntamente com o catalisador foi usado a amina aromática benzilamina, o álcool benzílico e em meio básico (KOH), como representado no esquema 5. O catalisador age oxidando do álcool em aldeído para que a reação de condensação ocorra. A reação ocorreu sem a utilização de solventes, o rendimento médio da reação foi de 86% (CH et al., 2021).

Esquema 5: Representação da reação entre álcool benzílico e benzilamina, respectivamente.



Gopalakrishnan e colaboradores preparam iminas utilizando forno de microondas. O processo de irradiação durou 70 s e como reagente utilizaram anilina, benzaldeído e CaO (esquema 6). O rendimento para essa metodologia foi de 95% (GOPALAKRISHNAN et al., 2007).

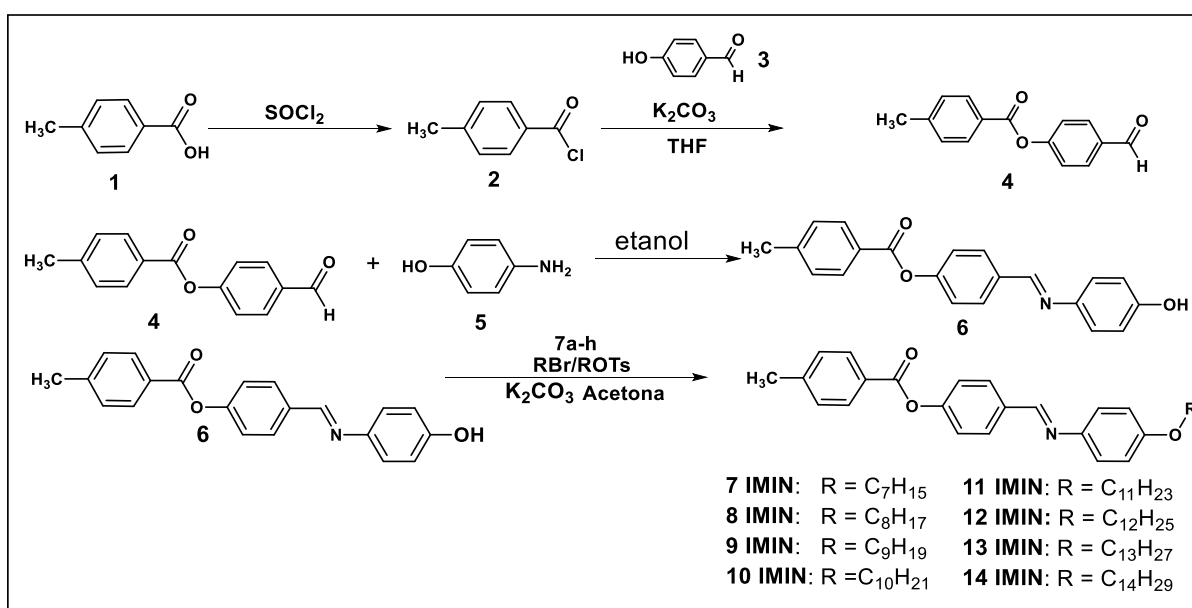
Esquema 6: Representação da reação descrita em Gopalakrishnan *et al.*, 2007



6.2. ROTA SINTÉTICA NA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS IMIN

A rota sintética utilizadas para obtenção das moléculas alvo desse trabalho está representada no esquema 7. A formação das iminas nesse caso pode ser dividida em 3 etapas: a preparação do aldeído (4); formação da imina (6); e reação de alquilação (7 IMIN-14 IMIN).

Esquema 7: Representação geral da formação dos composto 7 IMIN -14 IMIN.

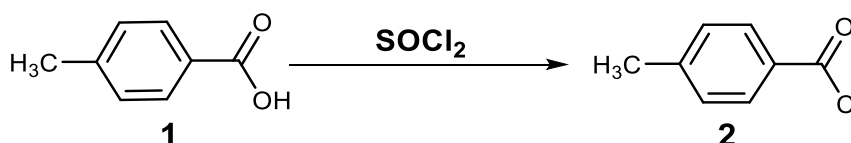


6.2.1. Preparação do aldeído

A etapa de preparação 4-formilfenil 4-metilbenzoato (4) é dividida em duas partes, a primeira é a formação do cloreto de 4-metilbenzoíla (molécula 2) e a segunda é a reação de esterificação.

A formação do cloreto de ácido (esquema 8), é considerada uma reação de substituição nucleofílica em grupamento acila (MCMURRY, 2005).

Esquema 8: Formação do cloreto de ácido



O mecanismo dessa reação ocorre como demonstrado no esquema 9. Primeiro oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico ataca o cloreto de tionila (SOCl_2), e assim é convertido em um composto intermediário chamado de clorosulfito (figura 40). Em seguida, o cloreto ataca o carbono da carbonila formando um intermediário tetraédrico carregado. E assim, com a restituição da insaturação da carbonila, ocorre a formação de SO_2 e cloreto (MCMURRY, 2005).

Esquema 9: Mecanismo de síntese do cloreto de ácido

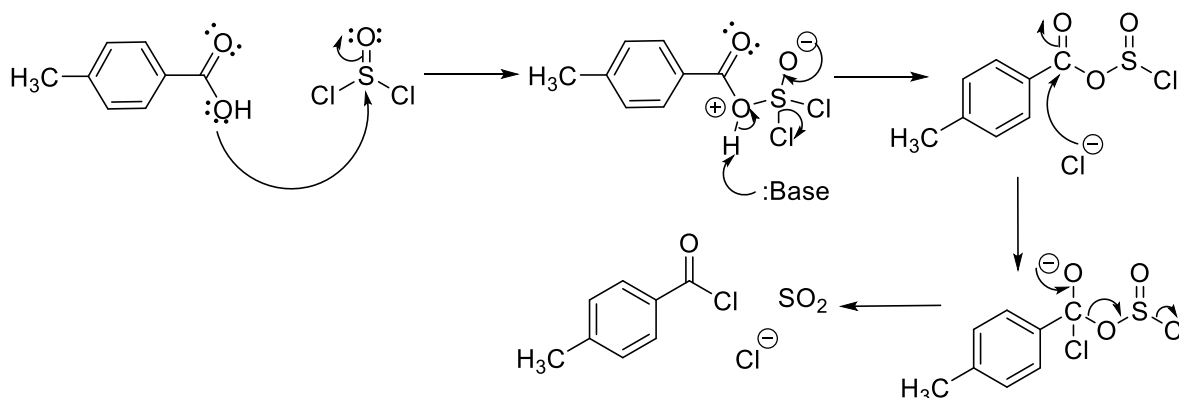
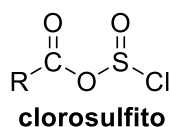


Figura 40: Representação genérica do clorosulfito

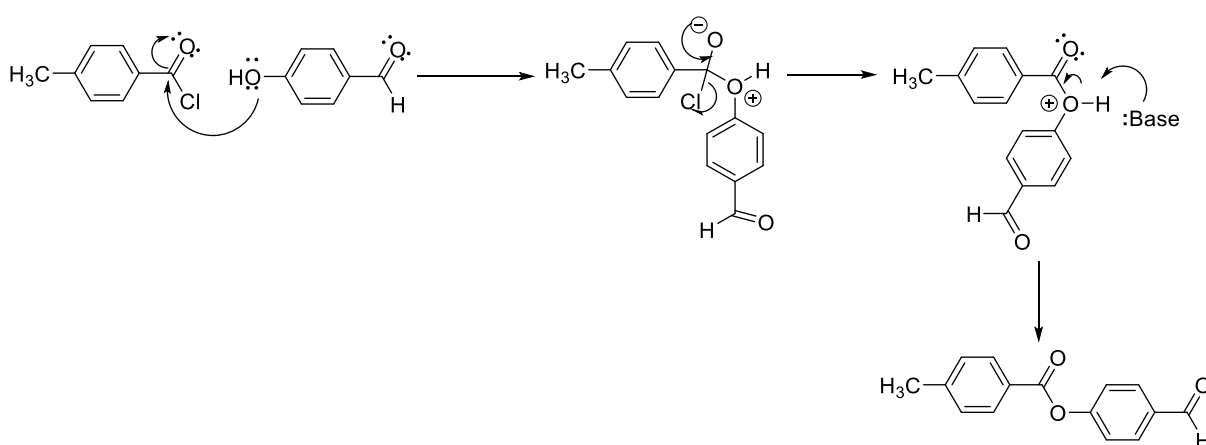


Depois da síntese do cloreto de ácido, o composto 2 é isolado para remover todo resquício de SO_2 para seguir na etapa de esterificação. Essa etapa acontece a partir da reação do composto 2 com o fenol 4-hidroxibenzaldeído (3) em meio básico

(K_2CO_3), para que haja remoção do ácido clorídrico do meio reacional, como representado no esquema 7.

Como demonstrado no mecanismo a seguir (esquema 10), o fenol atua como nucleófilo e por consequência a carbonila atua como eletrófilo. Dessa forma, o oxigênio da hidroxila do fenol ataca o carbono da carbonila, formando um intermediário tetraédrico carregado. Em seguida, ao restituir a dupla ligação da carbonila, o cloreto é extraído da molécula por se tratar de um bom grupo abandonador (MCMURRY, 2005).

Esquema 10: Mecanismo da reação de esterificação



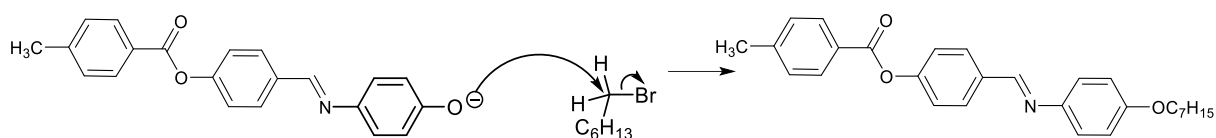
6.2.2 Formação da imina

A formação da imina, (E)-4-(((4-hidroxifenil)imino)metil)fenil4-metilbenzoato, ocorre pela condensação de 4-formilfenil 4-metilbenzoato com 4-aminofenol, em etanol (esquema 7). O mecanismo segue o mesmo padrão do esquema 2.

6.2.3. Reação de alquilação

Após isolar o composto 6, ele foi submetido reação de alquilação pelos haletos de alquila que variam entre 7 e 14 carbonos, em acetona, a fim de obter as moléculas-alvo.

O mecanismo dessa reação, esquema 11, é o de uma reação de Substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Como é visto no esquema, a reação inicia quando o oxigênio desprotonado do composto 6 ataca o brometo de alquila, processo que ocorre devido o meio básico reacional. O ataque do oxigênio, leva a saída do ânion brometo por ser um bom grupo abandonador (MCMURRY, 2005).

Esquema 11: mecanismo de alquilação do composto 6

Após o processo de síntese, as moléculas foram submetidas a análise térmica a fim de verificar o comportamento mesomórfico da série.

6.3. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

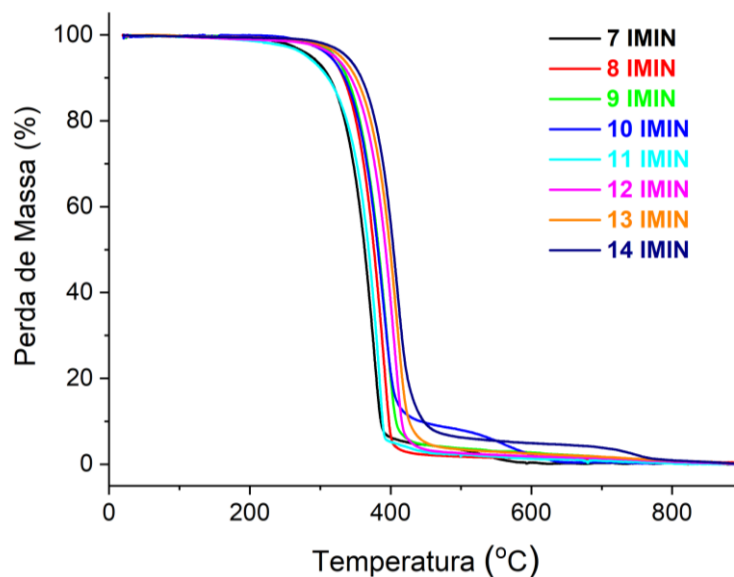
O estudo das propriedades térmicas para os compostos IMIN ocorreu por calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), análise termogravimétrica (TGA) e difratometria de raio-X (DRX). Por meio dessas análises buscou-se determinar as temperaturas de decomposição dos materiais, temperaturas de transição de fase, energias envolvidas, texturas características e a organização molecular dentro das fases líquido-cristalinas.

6.3.1. Análise termogravimétrica

Inicialmente, as moléculas da série imina-éster foram submetidas a análise termogravimétrica com o intuito de analisar a estabilidade térmica dos compostos. A análise térmica ocorreu aquecendo os materiais de 40°C ATÉ 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio. De modo geral, as moléculas apresentaram alta estabilidade térmica com temperaturas de decomposição (T_{Dec}) médias superiores a 280°C. A alta T_{Dec} também foi vista no trabalho de Lee e colaboradores, as moléculas sintetizadas forma de cadeia carbônica longa e tiveram temperatura de decomposição superiores a 300°C (LEE; SALLEH; CHENG, 2021).

O composto que apresentou maior estabilidade diante do aquecimento foi o 14 IMIN, que exibiu temperatura de decomposição de 337°C. Os compostos que apresentaram menor estabilidade térmica foram o 7 IMIN ($T_{Dec} = 281^\circ\text{C}$) e o 11 IMIN ($T_{Dec} = 281^\circ\text{C}$). As T_{Dec} foram tomadas padronizando a perda 5% de massa da amostra. A figura 41 apresenta as análises de TGA realizadas para essa série.

Figura 41: Termogramas dos compostos sob atmosfera de nitrogênio (taxa: 10°C/min).



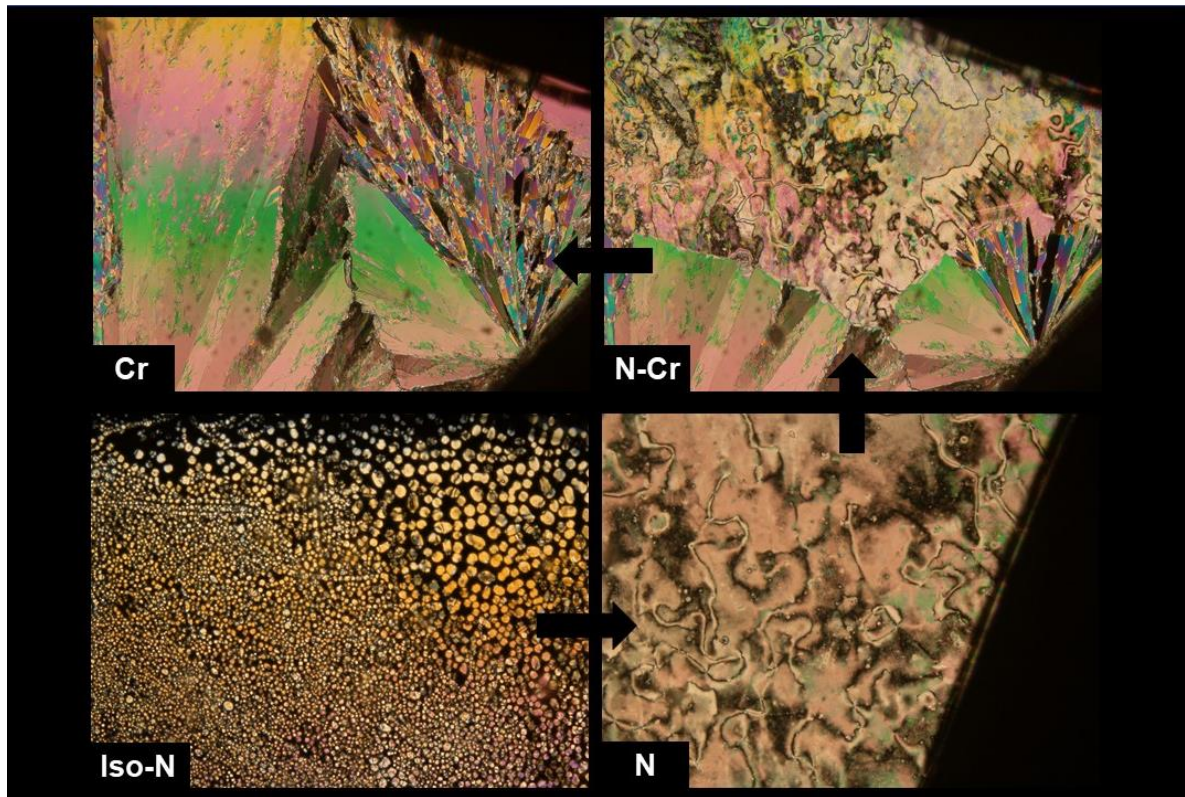
6.3.2. Microscopia óptica de luz polarizada

Após verificar as temperaturas de decomposição de cada amostra IMIN, as amostras foram analisadas por meio de MOLP com variação de temperatura. Conhecer as T_{dec} de cada molécula previamente impede que decomposição do material seja confundida com qualquer tipo de mesofase. Como resultado das análises em MOLP, todas as amostras apresentaram a formação de texturas típicas de compostos líquido-cristalinos calamíticos. Os compostos 7 IMIN, 8 IMIN, 9 IMIN e 10 IMIN apresentaram texturas identificadas como fases nemáticas, tanto no aquecimento como no resfriamento. Esse tipo de comportamento é denominado de enantiotrópico. A presença exclusiva de mesofase nemática parece ser resultante dos menores comprimentos das cadeias alquílicas.

As texturas nemáticas foram caracterizadas como do tipo *Schlieren*, essa classificação é feita devido a aparência estriada da textura, como representado na figura 42. Além das estrias, pode-se observar pequenos defeitos pontuais de onde saem feixes de linhas escuras como um “cata-vento”, comumente conhecida como “Cruz de Malta” MENDELEY CITATION PLACEHOLDER 1. Outro fator que pode ser observado por MOLP é a transição no resfriamento entre líquido isotrópico e mesofase nemática que geralmente é caracterizada pela formação de pequenas gotículas.

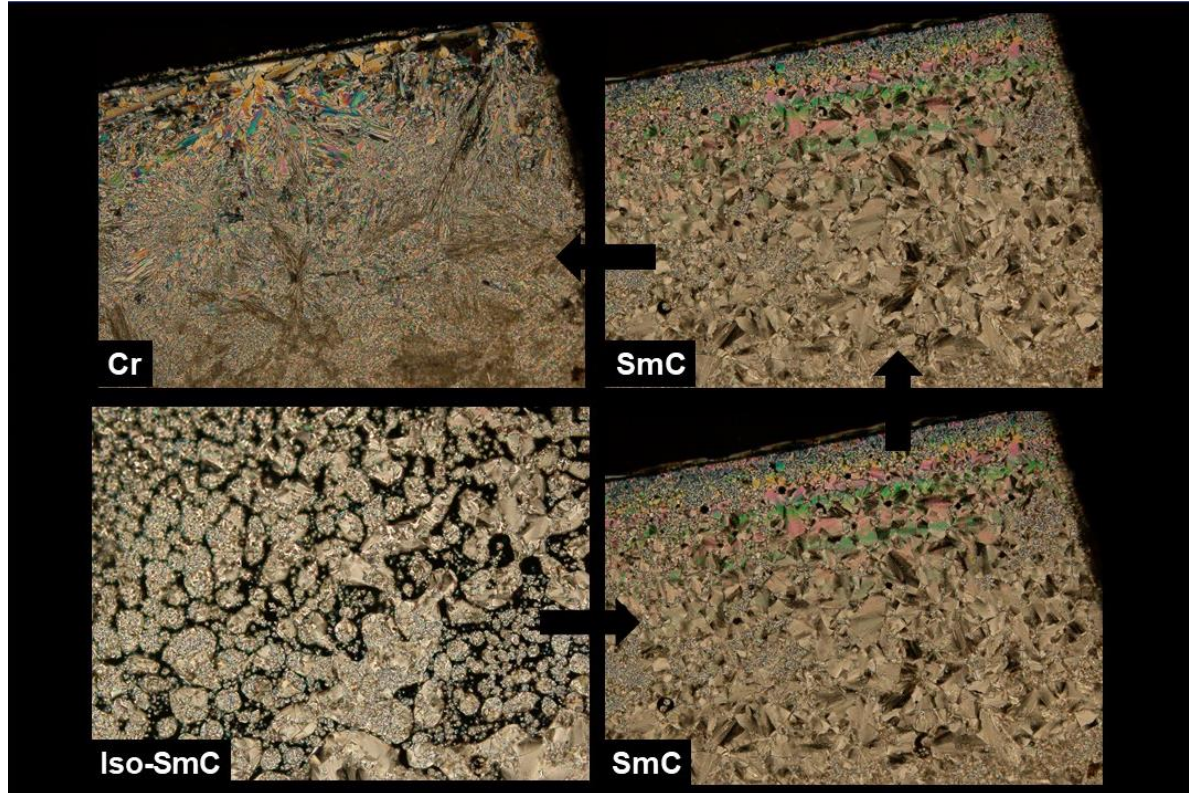
Com o intuito de demonstrar as observações realizadas no MOLP para esse grupo de moléculas, escolheu-se o composto 7 IMIN para ilustrar as transições entre as fases cristal, nemática e isotrópica (figura 42).

Figura 42: Texturas observadas por MOLP da amostra 7 IMIN: cristal a 79°C no resfriamento; transição mesofase nemática-cristal a 84°C no resfriamento; nemática a 223°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase nemática 224°C no resfriamento.



O composto 11 IMIN, com cadeia alquílica mais longa, por sua vez apresentou exclusivamente mesofase esméctica, (figura 43), com textura denominada de leque quebrado. Essa classificação é feita ao observar uma textura quebradiça, um pouco parecida com cones ou leques quebrados. O comportamento diferente do 11 IMIN, ao falar de mesofase, pode ser justificada pelo aumento da cadeia carbônica. O aumento da cadeia eleva a interação intermolecular, de modo que o alongamento da estrutura proporciona uma melhor organização das moléculas na mesofase. Da mesma forma que os compostos 7 IMIN-10 IMN, a mesofase esméctica foi observada tanto no resfriamento quanto no aquecimento, ou seja, comportamento enantiotrópico.

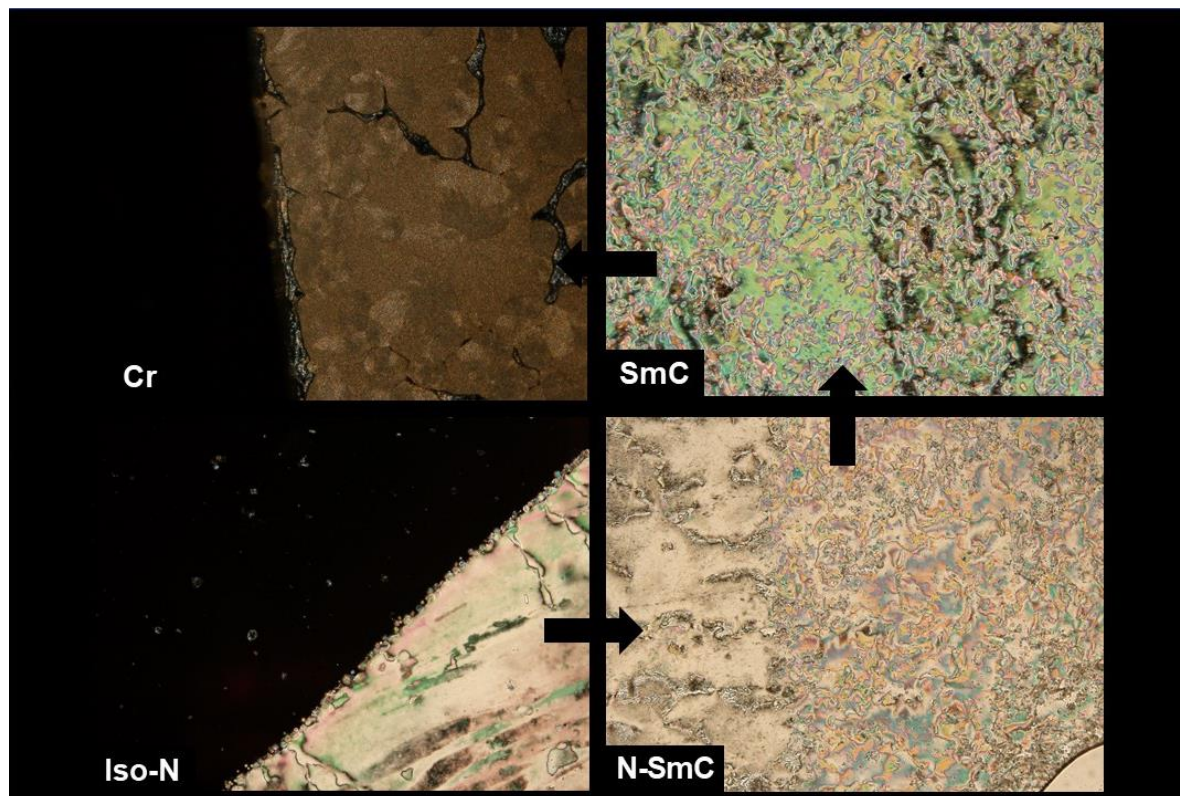
Figura 43: Texturas observadas por MOLP da amostra 11 IMIN: cristal a 95°C no resfriamento; esmética a 100°C no resfriamento; esmética a 106°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase esmética 111°C no resfriamento.



No caso dos compostos 12 IMIN a 14 IMIN, foi observado durante o aquecimento o surgimento da mesofase nemática e no resfriamento foi observado mesofase nemática e esmética. Na figura 44 está representada as texturas e transições de texturas que o composto IMIN 14, na transição isotrópico para a mesofase nemática é possível observar a formação de gotículas. Além disso, é visto a transição entre a mesofase nemática e a esmética, sendo todas as duas texturas do tipo *Schlieren* (DIERKING, 2003).

A textura esmética é caracterizada como *Schlieren* quando é observado um aspecto semelhante a estrias, mas sem apresentar os defeitos escuros dos feixes, como na mesofase esmética de *Schlieren*.

Figura 44: Texturas observadas por MOLP da amostra 14 IMIN: cristal a 79°C no resfriamento; esmética a 96°C no resfriamento; transição mesofase nemática-mesofase esmética a 107°C no resfriamento; e transição líquido isotrópico-mesofase nemática 180°C no resfriamento.



Observando que a série de imina-ésteres analisados por MOLP apresentaram texturas típicas de cristais líquidos calamíticos, as amostras foram analisadas também por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

6.3.3. Calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC foram realizadas para confirmação das temperaturas de transição observadas no MOLP e determinação das energias envolvidas nos processos. Os intervalos de temperatura utilizados no MOLP são reproduzidos nos ciclos de aquecimento e resfriamento de DSC, mas com a taxas de aquecimento/resfriamento controladas de 10°C/min.

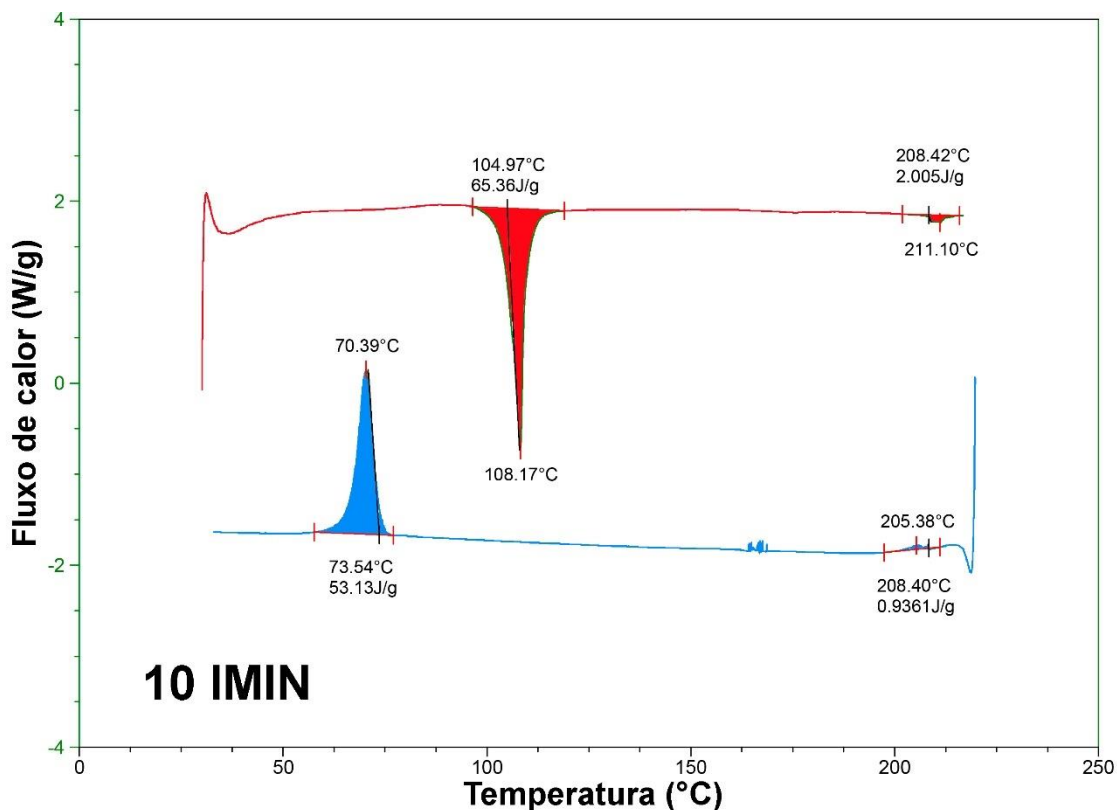
A figura 45 mostra a análise de DSC do composto 10 IMIN, nela pode ser visto aquecimento e o resfriamento no intervalo de 0° até 240°C. É possível observar a presença de 4 picos, dois na região inferior, região do resfriamento, e dois sinais na região superior, referente ao aquecimento. Durante o aquecimento da amostra 10 IMIN observa-se a formação de um sinal em 108°C que pelo alto valor de energia (30,8 kJ.mol⁻¹) a mudança é atribuída ao ponto de fusão da amostra, ou seja, é a

temperatura na qual ocorre a mudança de fase do sólido/cristal para mesofase nemática. Em seguida, prosseguindo o aquecimento, verifica-se um sinal de baixa energia ($0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) na temperatura de 211°C , esse sinal é atribuído ao ponto clareamento, ou seja, nesse caso é atribuída a transição mesofase-líquido isotrópico.

É possível fazer essa correlação pois, no caso do aquecimento, a absorção de energia necessária para desordenar uma mesofase nemática a fim de chegar ao líquido isotrópico é menor que a energia absorvida necessária para um composto ordenado como sólido/cristal se torne um líquido organizado.

Ao analisar o resfriamento da molécula 10 IMIN, observa-se que a transição líquido isotrópico-mesofase ocorreu a 205°C com um sinal de baixa energia ($0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). E o segundo sinal, esse de mais alta energia, é atribuído a formação do cristal, ou seja, temperatura de solidificação. Observando o resultado do DSC em que há formação de mesofase nos dois processos térmicos, confirma-se então, que o composto 10 IMIN é um cristal líquido enantiotrópico. Esse comportamento foi confirmado também para os compostos de 7-9 IMIN.

Figura 45: DSC do composto 10 IMIN. Ciclo de aquecimento representado pela linha vermelha e resfriamento pela linha azul.

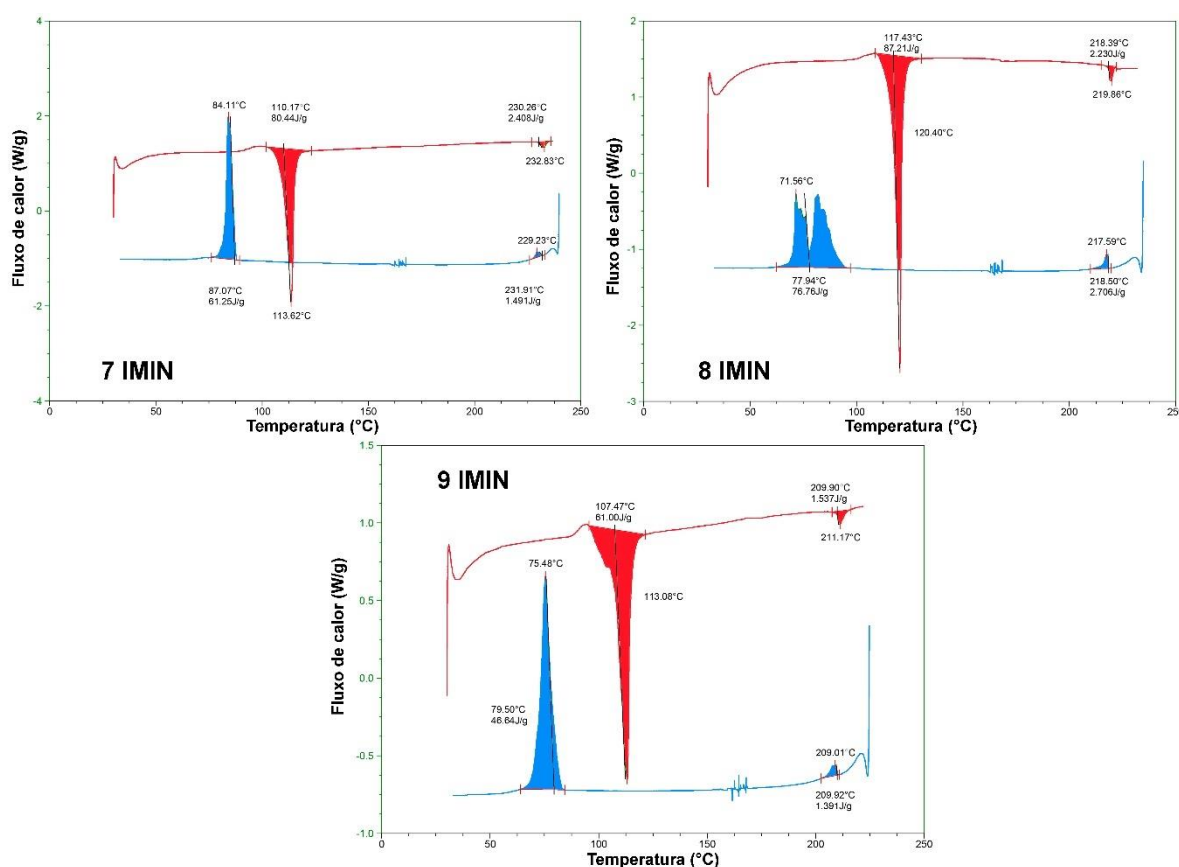


O composto 7 IMIN (figura 46) ao ser submetido ao aquecimento apresentou um termograma no qual é observado as seguintes transições: Cr-N em 114°C ($34,5$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e N-Iso em 233°C ($1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Durante o resfriamento, foram observadas as seguintes transições: Iso-N a 229°C ($0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e N-Iso a 84°C ($26,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A amostra 8 IMIN (figura 46) ao sofrer aquecimento apresentou um termograma no qual é observado as seguintes transições: Cr-N em 120°C ($38,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e N-Iso em 220°C ($1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). No resfriamento foi observado as transições: Iso-N em 218°C ($1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), N-Cr(I) em 78°C e Cr(I)-Cr (II) em 71°C (energia total $34,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O composto 8 IMIN foi o único que apresentou essa transição cristal(I)-cristal (II) tão intensa e significativa. O termograma para o composto 9 IMIN (figura 46) apresentou perfil similar ao 10 IMIN, mas com diferentes valores. As temperaturas e energias de transição são apresentadas na tabela 1.

Figura 46: DSC dos compostos 07 IMIN, 08 IMIN e 09 IMIN. Ciclo de aquecimento representado por linhas vermelhas e resfriamento pelas linhas azuis.



A tabela 1 reúne todos os resultados das análises de DSC e MOLP.

Tabela 1: Temperaturas de transição e entalpias associadas aos compostos IMIN.

Compostos	Transição	T/°C, aquecimento (KJ/Mol) ^a	T/°C, Resfriamento (KJ/Mol) ^a	T _{dec} /°C ^c
7 IMIN	Cr-N	114 (34,5)	84 (26,3)	281
	N-Iso	233 (1,0)	229 (0,7)	
8 IMIN	Cr-N	120 (38,7)	78 (34,0)	320
	N-Iso	220 (1,0)	218 (1,2)	
9 IMIN	Cr-N	113 (28,0)	76 (21,3)	329
	N-Iso	211(0,7)	209 (0,6)	
10 IMIN	Cr-N	108 (30,8)	70 (25,1)	314
	N-Iso	211 (0,9)	205 (0,5)	
11 IMIN	Cr-SmC	108 (--)	95 (--)	281
	SmC-Iso	118 (--)	112 (--)	
12 IMIN	Cr-N (SmC-Cr) ^b	109 (47,9)	73 (35,8)	320
	(N-SmC) ^b	---	94 (0,5)	
	N-Iso	197 (1,0)	194 (1,2)	
13 IMIN	Cr-N (SmC-Cr) ^b	114 (45,1)	82 (40,9)	329
	(N-SmC) ^b	---	97 (0,4)	
	N-Iso	190 (0,8)	186 (0,7)	
14 IMIN	Cr-N (SmC-Cr) ^b	110 (39,0)	80 (37,8)	337
	(N-SmC) ^b	---	106 (0,6)	
	N-Iso	183 (0,7)	180 (1,3)	

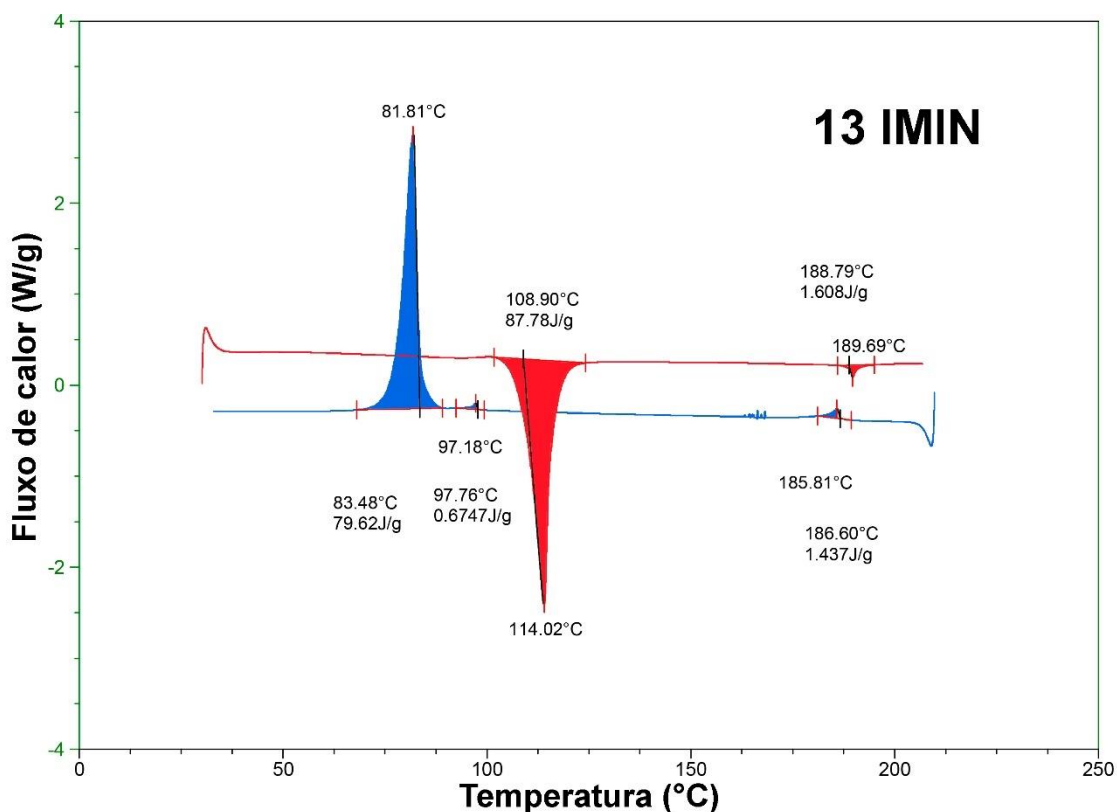
^a Temperaturas e energias determinadas a partir de DSC, taxa de 10 °C/min sobre nitrogênio; ^b observado apenas no resfriamento. ^c Determinado por TGA decomposição sob atmosfera de nitrogênio (10°C/min) para perda de perda 5% de massa do composto. Cr = Cristal, N = Nemático, SmC = Esmético C, Iso = Líquido Isotrópico.

O termograma do composto 13 IMIN apresentou um comportamento diferente dos DSCs anteriores, pois exibiu um gráfico com 5 sinais significantes, sendo dois atribuído ao aquecimento (linha vermelha superior) e três ao resfriamento (linha azul inferior) (Figura 47). No aquecimento do composto 13 IMIN, observa-se um pico em 114°C atribuído à fusão da amostra devido à alta energia (45,1 kJ.mol⁻¹). E o outro

pico, na temperatura de 190°C (0,8 kJ.mol⁻¹) atribuído a transição mesofase nemática-líquido isotrópico.

No ciclo de resfriamento da amostra observa-se a transição do líquido isotrópico-mesofase nemática em 186°C, com energia relativamente baixa de 0,7 kJ.mol⁻¹. O segundo pico, com menor energia (0,4 kJ.mol⁻¹) é característico das transições entre mesofases N-SmC. O menor valor de energia se justifica pelo material apresentar uma certa organização na fase nemática, sendo assim, uma transição para outra fase também CL envolve uma pequena modificação estrutural, ou seja, uma baixa quantidade de energia. Continuando o ciclo de resfriamento da amostra um pico de alta energia, 40,9 kJ/mol, caracteriza a temperatura de solidificação em 82°C. A análise de DSC comprovou a existência das mesofases N e SmC durante o ciclo de aquecimento e resfriamento e caracterizou a amostra 13 IMIN como CL monotrópico em relação à fase SmC, ou seja, essa fase é observada somente no resfriamento.

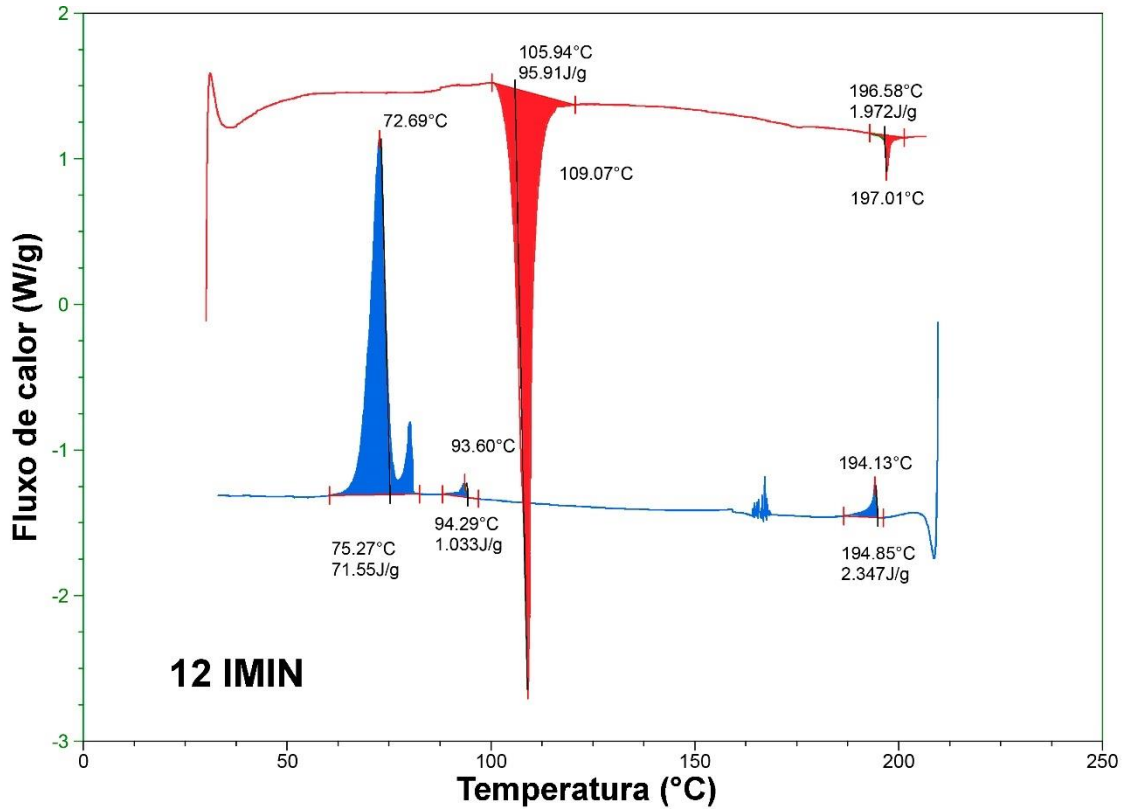
Figura 47: DSC do composto 13 IMIN.



Da mesma forma, os compostos 12 e 14 apresentaram comportamento semelhante, sendo todos monotrópicos em relação à fase SmC, como pode ser visto respectivamente na figura 48 e na figura 49.

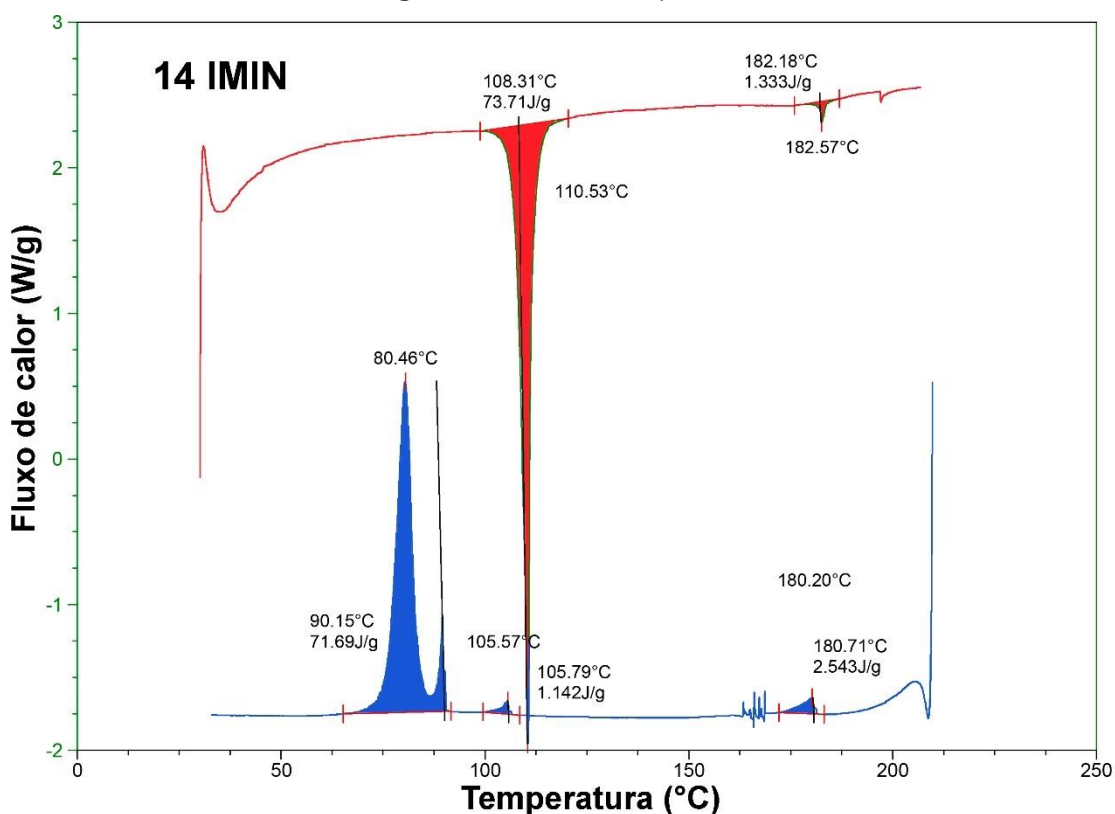
Para o composto 12 IMIN, no aquecimento foi observado a transição Cr-N em 109°C de alta energia (47,9 kJ.mol⁻¹) e transição N-Iso em 197°C (1,0 kJ.mol⁻¹). E no resfriamento foi observado as transições a seguir: Iso-N a 194 °C (1,2 kJ.mol⁻¹); N-SmC a 94°C (0,5 kJ.mol⁻¹); e SmC-Cr a 73°C (35,8 kJ.mol⁻¹).

Figura 48: DSC do composto 12 IMIN.



No caso do composto 14 foi observado no aquecimento as seguintes transições: Cr-N em 110°C (39,0 kJ.mol⁻¹); e N-Iso em 183°C (0,7 kJ.mol⁻¹). E no resfriamento foi observado as transições a seguir: Iso-N a 180°C (1,3 kJ.mol⁻¹); N-SmC a 106 °C (0,6 kJ.mol⁻¹); e SmC-Cr a 80°C (37,8 kJ.mol⁻¹).

Figura 49: DSC do composto 14 IMIN.



Após a obtenção do termograma de DSC para o composto 11 IMIN o arquivo foi corrompido e não foi possível obter a análise. O composto 11 IMIN foi a amostra com menor quantidade de massa recebida e não foi possível repetir a análise. As temperaturas indicadas na **tabela 1** foram obtidas integralmente via MOLP, por esse motivo não foram apresentadas as entalpias envolvidas nas transições.

Depois de realizadas todas as análises de DSC e TGA para a série de imina-ésteres é possível realizar algumas considerações sobre a influência das cadeias alquílicas no comportamento térmico. Para facilitar a discussão dos dados térmicos plotamos a figura 50 com os tipos de mesofases e intervalos de temperaturas para IMIN durante o resfriamento.

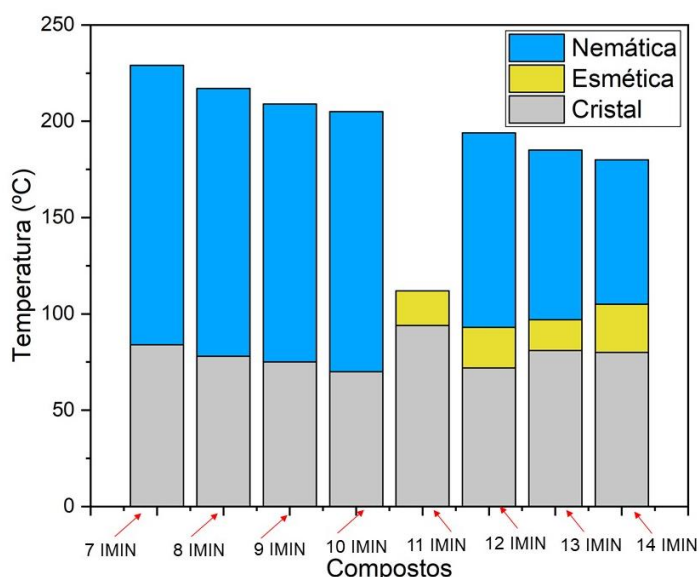
Primeiramente, constata-se que o aumento das cadeias alquílicas levou a diminuição da faixa de mesomorfismo. Como exemplo é possível comparar através da figura 50 a faixa de mesofase para o composto 7 IMIN ($\Delta T = 145^\circ\text{C}$) e para 14 IMIN ($\Delta T = 99^\circ\text{C}$). O composto 7 IMIN apresenta maior faixa de mesomorfismo do que 14 IMIN, mesmo esse apresentando duas mesofases durante o resfriamento. Além disso, foi observado que cadeias longas (a partir de C11) a mesofase esméctica C foi manifesta. O trabalho Lee e colaboradores, quanto o trabalho de Hagar, mostraram que

compostos líquido cristalinos calamíticos baseados no sistema imina-ésteres, com um grupo alcoxi em uma lateral e na outra halogênio, manifestaram mesofase esmética A (HAGAR et al., 2019; LEE; SALLEH; CHENG, 2021).

Também é possível observar no gráfico de barras, que com exceção do composto 11 IMIN, o aumento da cadeia alquílica levou a diminuição do ponto de clareamento das espécies, sendo que para o composto 8 IMIN o clareamento foi a $T=218^{\circ}\text{C}$ e para o 13 IMIN foi em $T=186^{\circ}\text{C}$. Outra constatação que pode ser feita é que a faixa de mesomorfismo atribuída a mesofase nemática é espressivamente maior que a faixa atribuída a mesofase esmética, sendo a faixa média respectivamente $\Delta T=108^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$. E essa mesofase, semelhante a fios, persiste nos compostos de cadeia carbônica alongada, ou seja, $C > 12$.

Para cadeia carbônica >13 é observado uma característica interessante, apesar da diminuição da temperatura de clareamento continuar, as temperaturas de fusão não modificam. Ou seja, caso a cadeia carbônica continuasse crescendo não haveria alteração significativa na temperatura de fusão.

Figura 50: Gráfico de barras para comparação entre as propriedades térmicas durante o resfriamento das moléculas IMIN.



6.3.4. Difractometria de raio-X com variação de temperatura

A difração de raio-X com temperatura variada é uma técnica que traz informações importantes relacionadas à organização molecular na mesofase, ajudando a esclarecer dúvidas que não podem ser respondidas a partir do MOLP ou DSC.

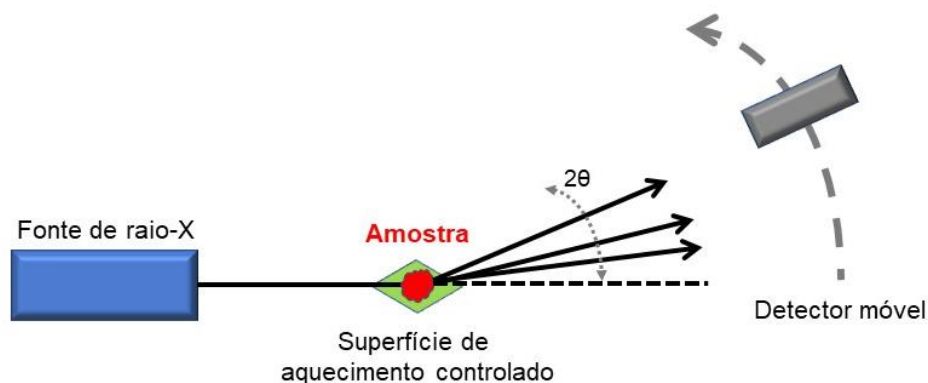
A técnica de raio-X aplicada para cristais líquidos utiliza a mesma teoria que compostos cristalinos, onde a lei de Bragg é fundamental. A lei de Bragg afirma que quando um cristal é irradiado por um feixe de raio-X, o feixe sofre difração, sendo que o ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-x e da distância periódica entre os planos atômicos do material. Esta lei é apresentada na equação 1, onde: n é um número inteiro determinando a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raio-X; d é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 1})$$

No caso de cristais líquidos, devido a organização molecular presente na mesofase também existe uma periodicidade que permite a utilização da técnica de raio-X. Contudo, diferentemente dos cristais, onde a técnica se baseia na distância entre os planos atômicos periódicos, nos cristais líquidos é baseada na distância entre os planos moleculares de uma mesofase esméctica, por exemplo. Neste trabalho foram investigados cristais líquidos calamíticos, por esse motivo a discussão será voltada para este tipo de CL.

A figura 51 ilustra o experimento de difração, onde a amostra é colocada em uma placa de aquecimento e recebe a incidência de um feixe de raio-X. Enquanto a amostra é bombardeada, o detector se movimenta com o objetivo intuito de medir a intensidade de radiação difratada nos diferentes ângulos. Na sequência, o gráfico de intensidade versus 2θ é analisado (onde 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado), podendo-se obter informações sobre a organização molecular da amostra (sólido, cristal líquido ou líquido).

Figura 51: Representação esquemática do equipamento de raio-X para análise de cristais líquidos.

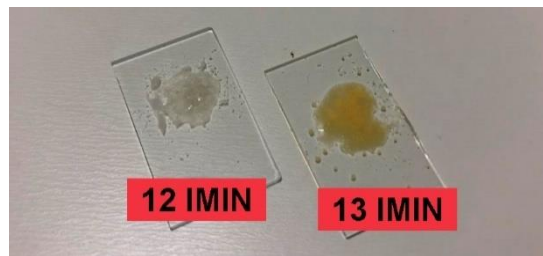


Fonte: Elaborada pelo autor.

A interpretação dos difratogramas inicia-se pela identificação dos picos existentes, as posições dos picos fornecem informações sobre o tipo de organização. No caso dos cristais líquidos, existe uma relação geométrica entre os picos, a relação geométrica varia conforme o tipo de mesofase. Para as fases esmélicas são observadas reflexões, nas regiões de baixo ângulo ($2\theta \sim 3^\circ$), com razões de 1, 2, 3, etc, em relação ao primeiro máximo, indicando uma organização em camadas. Além disso, as posições na região de baixo ângulo estão relacionadas às distâncias entre os planos moleculares, ou seja, o espaçamento entre as camadas das fases lamelares.

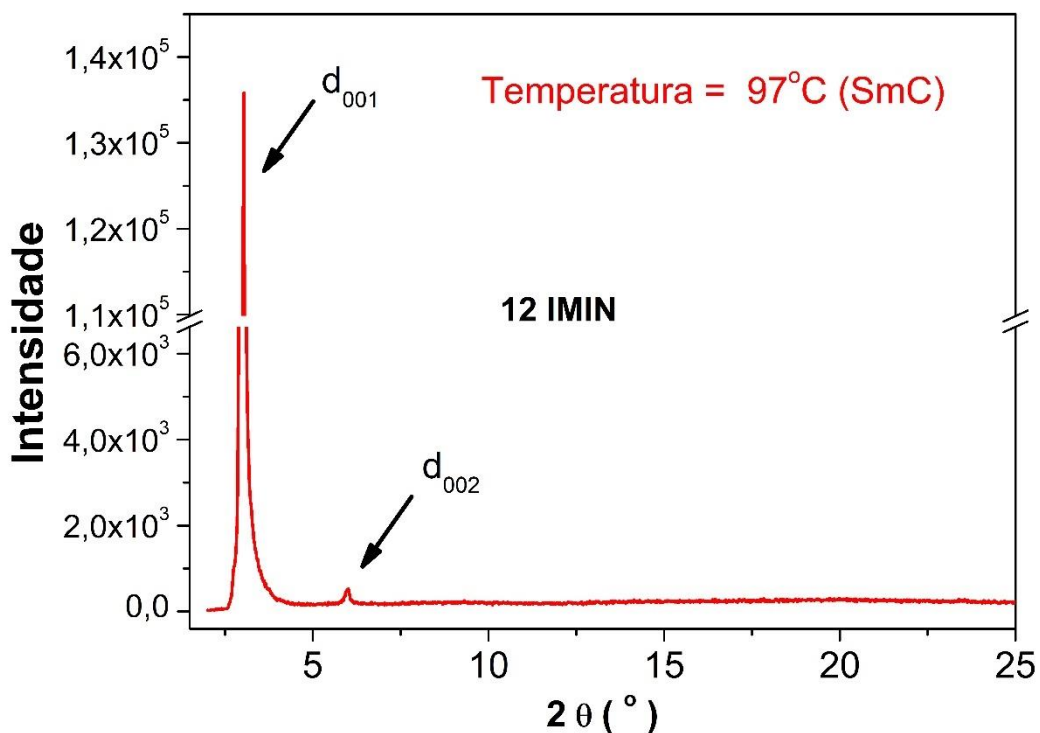
Sendo assim, a fim de confirmar a identidade das mesofases esmélicas, os compostos IMIN foram submetidos a análises de difração de raios X (DRX) com variação de temperatura. Infelizmente, os compostos 11 IMIN e 14 IMIN não apresentaram massa suficiente para realização das análises. Dessa forma, as amostras 12 IMIN e 13 IMIN foram submetidas a DRX em diferentes temperaturas (figura 52). Para garantir a melhor qualidade dos difratogramas as análises foram realizadas levando o material até a fase isotrópica e resfriando lentamente a amostra, ou seja, todas as análises de raio-X foram tomadas no resfriamento.

Figura 52: Fotos das amostras levadas ao raio-X.



A figura 53 apresenta a análise de raio-X obtida para o composto 12 IMIN exclusivamente na temperatura de 97°C. O difratograma apresenta um pico intenso na região de baixo ângulo referente ao espaçamento entre as camadas da fase esmética ($d_{001} = 29,1 \text{ \AA}$) e outro pico de baixa intensidade ($d_{002} = 14,7 \text{ \AA}$). A razão entre esses dois picos obedece a relação 1:2, confirmando a natureza da fase esmética C.

Figura 53: DRX do composto 12 IMIN a 97 °C.

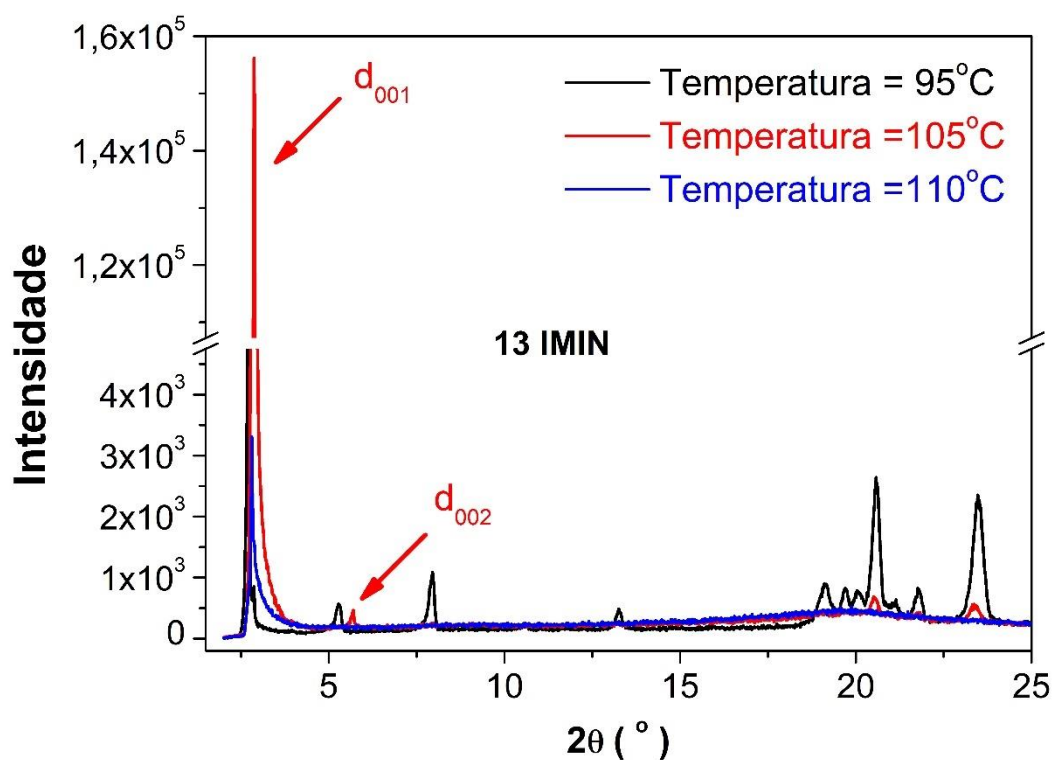


A figura 54 apresenta o difratograma do composto 13 IMIN em três temperaturas diferentes 95°C, 105°C e 110°C. Na temperatura de 95°C (linha preta) o difratograma apresenta diversos picos nas regiões de alto e baixo ângulo. A quantidade e intensidades de sinais não refletem o número esperado para um material cristal líquido esmético. Ao comparar esse resultado com as temperaturas de

transição obtidas em MOLP e DSC percebe-se que o 14 IMIN está na fase cristal. O estado cristalino encaixa com o perfil do difratograma em 95°C. Na temperatura de 105°C (linha vermelha) observa-se apenas dois picos, um pico intenso na região de baixo ângulo ($d_{001} = 30,5 \text{ \AA}$) e outro pico de baixa intensidade ($d_{002} = 15,5 \text{ \AA}$).

A razão entre esses dois picos obedece a relação 1:2, confirmando a mesofase SmC. Em 110°C (linha azul) o difratograma apresenta apenas um fraco sinal na região de baixo ângulo e menos intenso que as outras análises, esse perfil pode ser atribuído ao líquido isotrópico.

Figura 54: DRX de 13 IMIN a 95°C (cristal), 105°C(Esmética C) e 110°C (líquido isotrópico).



As difrações 001 e 002 identificadas nas mesofases esméticas (figura 53 e figura 54) estão reunidas na tabela 2. Os valores de comprimentos teóricos (L) estimados pelo ChemDraw para essas moléculas também estão reunidos na tabela abaixo.

Tabela 2: Parâmetros estruturais dos compostos 12 IMIN e 13 IMIN.

Composto	L (Å)	d₀₀₁ (Å)	d₀₀₂ (Å)	d₀₀₁ / L	d₀₀₁ / d₀₀₂
12 IMIN (Temp = 97°C)	30,8	29,1	14,7	0,94	1,98
12 IMIN (Temp = 100°C)	30,8	29,0	14,7	0,94	1,97
13 IMIN (Temp = 105°C)	31,7	30,5	15,5	0,96	1,97
13 IMIN (Temp = 107°C)	31,7	30,2	15,5	0,95	1,95

A análise por DRX foi realizada variando temperatura num pequeno intervalo para que, por meio desse método fosse confirmada a presença esméctica. Ao comparar os valores dos ângulos de difração dos compostos em análise, é possível observar que há uma razão de aproximadamente 2 entre d_{001} e d_{002} , de modo que esse resultado confirma a característica de estrutura lamelar (SmC), confirmando assim as análises térmicas anteriormente realizadas.

Outra informação que pode ser obtida a partir dos dados de raio-X é que a razão entre d_{001} e o comprimento esperado para a molécula. Ao comparar os valores observou-se que são menores que 1 para ambas as amostras. Isso significa que o comprimento das camadas é aproximadamente o próprio tamanho das moléculas, podendo constatar a inclinação das moléculas na camada, confirmando assim que trata-se de uma mesofase SmC.

7. CONCLUSÃO

Uma nova série baseada no composto Imina-éster (E)-4-(((4-hidroxifenil)imino)metil)fenil4-metilbenzoato foi preparada e as características mesomórficas da série foi avaliada.

Os compostos da série apresentaram temperatura de decomposição muito altas e com baixa variação entre elas apesar do aumento contínuo da cadeia carbônica. A temperatura média de decomposição entre as espécies foi de 313°C de modo que as análises feitas por DSC e MOLP estão fora da temperatura de decomposição das moléculas, o que permite confiabilidade as análises. Frente aos dados obtidos em TGA é possível afirmar que a temperatura de decomposição e o aumento da cadeia não possuem correlação, supõe-se assim que o valor da temperatura de decomposição está mais relacionado com as funções da molécula do que o tamanho da cadeia alquílica.

Os compostos apresentaram mesofases características de mesogênios calamíticos. As mesofases observadas foram texturas de *Schlieren* tanto esmética C quanto nemática, e também apresentaram mesofase esmética C do tipo leque quebrado. Todas as moléculas apresentaram comportamento enantiotrópico sendo que: para os compostos 7 IMIN- 10 IMIN apresentaram comportamento monotrópico nemático; o composto 11 IMIN monotrópico esmético; e os compostos 12-14 IMIN apresentaram comportamento monotrópico nemático durante o aquecimento e no resfriamento apresentaram mesofase nemática e esmética.

Cadeias alongadas (C>11) formaram fase organizada SmC. Isso pode ser justificado as interações entre as cadeias longas e os grupos funcionais ou anéis aromáticos facilitam maior organização no sistema. O estudo térmico mostrou, também que a construção de compostos calamíticos para cadeia carbônica lateral C>12 não apresentou vantagens em termos mesomórficos.

8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

8.1. INSTRUMENTAÇÃO

8.1.1. Microscopia óptica de luz polarizada

As texturas mesomórficas e as temperaturas de transições foram obtidas através do microscópio de luz polarizada Olympus BX50, acoplado a uma placa Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage com controlador de aquecimento, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As microfotografias foram determinadas por meio de uma câmara Olympus PM 30 acoplada ao microscópio.

8.1.2. Calorímetro diferencial de varredura e análise termogravimétrica

As análises de DSC e TGA foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas. Um calorímetro diferencial de varredura de marca Shimadzu equipado com um módulo DSC-50 foi utilizado para medidas de temperaturas de transição e de variação de entalpia de transição (ΔH). Gás nitrogênio ultra-puro foi utilizado com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As medidas de TGA foram realizadas em um aparelho da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50, utilizando gás nitrogênio ultra-puro com vazão de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

8.1.3. Difração de raios X

As experiências de DRX foram realizadas com o difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) usando o feixe linear monocromático Cu K α ($\lambda=1,5415 \text{ \AA}$), com tensão aplicada de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram preparadas por aquecimento e resfriamento de uma quantidade de pó em placas de vidro, resultando em um filme com aproximadamente 1,0 mm de espessura. As varreduras foram realizadas em modo contínuo de 2° a 30° (ângulo 2θ) em diferentes temperaturas, por resfriamento a partir do estado isotrópico.

9. REFERÊNCIA

- AKUTAGAWA, T.; HASEGAWA, T.; NAKAMURA, T. **Supramolecular aspects of organic conductors**. [s.l: s.n.]. v. 3
- ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, v. 267, p. 520–541, 2018.
- BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333–342, 2005.
- BENEVIDES, T. O. et al. Phase-dependent photoluminescence of non-symmetric 2,1,3-benzothiadiazole liquid crystals. **Dyes and Pigments**, v. 163, n. September 2018, p. 300–307, 2019.
- BLUMSTEIN, A.; VILASAGAR, S. NEMATIC AND CHOLESTERIC THERMOTROPIC AZOXY POLYESTERS WITH MODERATELY LOW TRANSITION TEMPERATURES. **Molecular crystals and liquid crystals**, v. 72, n. 1, p. 1–8, 1981.
- ÇAĞLAR, F. P. et al. Chiral polymorphism in new imine based rod-like liquid crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, 15 nov. 2020.
- CH, V. et al. One-pot synthesis of imines by direct coupling of alcohols and amines over magnetically recoverable CdFe₂O₄ nanocatalyst. **Materials Letters**, v. 302, 1 nov. 2021.
- CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. **Pramana**, v. 9, n. 5, p. 471–480, 1977.
- CHARVOLIN, J.; TARDIEU, A. **Lyotropic Liquid Crystals: Structures and Molecular Motions**. [s.l.] ACADEMIC PRESS, INC., 1978.
- CIACCIA, M.; DI STEFANO, S. **Mechanisms of imine exchange reactions in organic solvents** **Organic and Biomolecular Chemistry** Royal Society of Chemistry, , 21 jan. 2015.
- COWLING, S. J. Optical Microscopy Studies of Liquid Crystals. In: **Handbook of Liquid Crystals**. 2. ed. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2014. p. 1–38.
- CRISTIANO, R. et al. Síntese de cristais líquidos derivados do nitroazobenzeno: Uma proposta de síntese multi-etapas aplicada às aulas de química orgânica experimental. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 181–185, 2014.
- DA SILVA, C. M. et al. **Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities** **Journal of Advanced Research**, jan. 2011.
- DA SILVA, F. N. et al. Luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzoxadiazole: condutive heterocycle or poor cousin of benzothiadiazole? **Liquid Crystals**, v. 46, n. 11, p. 1707–1717, 2019.
- DAS, A.; GHOSH, S. Supramolecular assemblies by charge-transfer interactions between donor and acceptor chromophores. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 8, p. 2038–2054, 2014.

DAVID TANNER, B.; FITZGERALD, J. A.; PHILLIPS, B. R. **The Kevlar Story-an Advanced Materials Case Study High Performance Fibers High Impact Composites Rigid-Rod Polymers**. Hennig, Kunststoffe. [s.l: s.n.].

DE MORAES, M. L.; CASELI, L. **Supramolecular Systems**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.

DEMUS, D. et al. **Handbook of Liquid Crystals**. Weinheim: WILEY-VCH, 1998. v. 1

DIERKING, I. **Textures of Liquid Crystals**. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

DOMENICI, V.; APIH, T.; VERACINI, C. A. Molecular motions of banana-shaped liquid crystals studied by NMR spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 4, p. 1402–1406, 2008.

ELY, F. et al. Cristais Líquidos Colestéricos: A quiralidade revela as suas cores. **Quimica Nova Nova**, v. 30, n. 7, p. 1776–1779, 2007.

FIGUEIREDO NETO, A. M. Existem mais estados entre o sólido e o líquido. **REVISTA USP**, v. 66, p. 100–109, 2005.

FINKELMANN, H. Liquid Crystalline Polymers. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 26, p. 816–824, 1987.

FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 3, p. 301–313, 2005.

GALSIN, J. S. Amorphous Solids and Liquid Crystals. In: **Solid State Physics**. [s.l.] Elsevier Inc, 2019. p. 539–554.

GEELHAAR, T.; GRIESAR, K.; RECKMANN, B. 125 Years of Liquid Crystals--a Scientific Revolution in the Home. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 52, n. 34, p. 8798–8809, 2013.

GLATTER, O. Glasses, Liquid Crystals, and Gels. In: **Scattering Methods and their Application in Colloid and Interface Science**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 341–360.

GOPALAKRISHNAN, M. et al. **New environmentally-friendly solvent-free synthesis of imines using calcium oxide under microwave irradiation** *Res. Chem. Intermed.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.brill.nl/rci>.

H. CHEN, R. **Liquid Crystal Displays - Fundamental Physics and Technology**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2011.

HAGAR, M. et al. The synthesis of new thermal stable schiff base/ester liquid crystals: A computational, mesomorphic, and optical study. **Molecules**, v. 24, n. 17, 21 ago. 2019.

HAGAR, M.; AHMED, H. A.; AOUAD, M. R. Mesomorphic and DFT diversity of Schiff base derivatives bearing protruded methoxy groups. **Liquid Crystals**, v. 47, n. 14–15, p. 2222–2233, 2020.

HAGAR, M.; AHMED, H. A.; SAAD, G. R. Synthesis and mesophase behaviour of Schiff base/ester 4-(arylideneamino)phenyl-4"-alkoxy benzoates and their binary mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 266–273, 1 jan. 2019.

HALLER, I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 10, n. PART 2, p. 103–118, 1975.

HAMRYSZAK, L.; JANECEK, H.; SCHAB-BALCERZAK, E. New thermotropic symmetrical and unsymmetrical azomethine with azobenzene unit and fluorinated alkyl chain: Synthesis and characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 165, p. 12–20, jan. 2012.

HU, X.; JAZANI, A. M.; OH, J. K. **Recent advances in development of imine-based acid-degradable polymeric nanoassemblies for intracellular drug delivery** PolymerElsevier Ltd, , 16 set. 2021.

KELKER, H. Survey of the Early History of Liquid Crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics**, v. 165, n. 1, p. 1–43, 1988.

KELLY, S. M.; O'NEILL, M. **Liquid crystals for electro-optic applications**. [s.l.] Academic Press, 2001. v. 7

KHOO, I.-C. **Liquid Crystals**. [s.l: s.n.].

KUMAR, S. **Chemistry of Discotic Liquid Crystals**. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.

LASCHAT, S. et al. Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4832–4887, 2007.

LEE, W. N.; SALLEH, N. M.; CHENG, S. F. Synthesis and characterization of new Schiff base ester liquid crystals with fatty acids from palm oil as flexible alkyl chain. **Industrial Crops and Products**, v. 170, 15 out. 2021.

LI, Y. et al. Liquid crystal character controlled by complementary discotic molecules mixtures: Columnar stacking type and mesophase temperature range. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 3, p. 475–480, 1 mar. 2016.

LIN, K. T.; LAI, C. K. Phase crossover in columnar tris-(1,3,4-oxadiazoles) with pendant quinoxalines. **Tetrahedron**, v. 72, n. 47, p. 7579–7588, 2016.

MAJUMDAR, K. C. et al. A columnar mesophase from a disc-shaped molecule derived from triphenylamine: synthesis, mesomorphic behaviour and optical properties. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 36, p. 6330–6333, 3 set. 2007.

MCMURRY, J. **Quimica Organica - Combo**. 6a edição ed. [s.l: s.n.].

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS - Fundamentals and Applications. In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. (Eds.). . [s.l.] WILEY, 2009.

MÜLLER-GOYMANN, C. C. **Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and**

nanoparticles for topical administration *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, set. 2004.

NAFEE, S. S. et al. New two rings Schiff base liquid crystals; ball mill synthesis, mesomorphic, Hammett and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 299, 1 fev. 2020.

NIORI, T. et al. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. *MATERIALS CHEMISTRY COMMUNICATIONS*, v. 6, n. 7, p. 1231–1233, 1996.

PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. Banana-shaped compounds - A new field of liquid crystals. *Advanced Materials*, v. 11, n. 9, p. 707–724, 1999.

PELZL, G.; HAUSER, A. Birefringence and phase transitions in liquid crystals. *Phase Transitions*, v. 37, n. 1, p. 33–62, 1991.

PERCEC, V. Liquid crystals 100 years later. What are the new concepts used in the design of molecular, macromolecular and supramolecular liquid crystals? *Macromolecular Symposia*, v. 117, p. 267–273, 1997.

PHILIP, H.-M. Liquid Crystal Physics and Materials. *Encyclopedia of Modern Optics*, v. 3, p. 8–11, 2018.

PRASAD, A. V. G. S.; RAO, P. V.; PRASAD, P. S. S. **AMERICAN JOURNAL OF BIOLOGICAL AND PHARMACEUTICAL RESEARCH NOVEL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL STUDIES OF SCHIFF BASE METAL COMPLEXES OF NICKEL AND MANGANESE DERIVED FROM 2-NITRO BENZOIC ACID** *American Journal of Biological and Pharmaceutical Research*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.mcmed.us/journal/ajbpr>.

QADDOURA, M. A.; BELFIELD, K. D. Synthesis, characterization and texture observations of calamitic liquid crystalline compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 10, n. 11, p. 4772–4788, nov. 2009.

ROCHA, M. et al. Supramolecular self-assembly of a new multi-conformational Schiff base through hydrogen bonds: Crystal structure, spectroscopic and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1133, p. 24–36, 5 abr. 2017.

ROY, B.; DE, N.; MAJUMDAR, K. C. **Advances in metal-free heterocycle-based columnar liquid crystals** *Chemistry - A European Journal*, 12 nov. 2012.

SACKMANN, H. Thermodynamic Aspects Of Polymorphism In Liquid Crystals. *Pure and Applied Chemistry*, v. 38, n. 4, p. 505–527, 1974.

SACKMANN, H.; DEMUS, D. The Polymorphism of Liquid Crystals. *Molecular Crystals*, v. 2, n. January 2013, p. 81–102, 1966.

SAHA, S. K. et al. Hockey-stick-shaped mesogens based on 1,3,4-thiadiazole: synthesis, mesomorphism, photophysical and DFT studies. *Liquid Crystals*, v. 44, n. 14–15, p. 2203–2221, 2017.

SCHADT, M. Liquid Crystal Materials and Liquid Crystal Displays. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p. 305–379, 1997.

SELVARASU, C.; KANNAN, P. Effect of azo and ester linkages on rod shaped Schiff base liquid crystals and their photophysical investigations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 234–240, 5 dez. 2016.

STEGEMEYER, H. Centenary of the discovery of liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 5, n. 1, p. 5–6, 1989.

VASANTHI, V. et al. Microwave assisted combustion synthesis of CdFe 2O 4: Magnetic and electrical properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 13, p. 2100–2107, jul. 2012.

WINGE, M. ET. AL. **Glossário Geológico Ilustrado**. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/>>. Acesso em: 19 maio. 2020.

WÖHRLE, T. et al. Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139–1241, 2016.

YANG, D.-K.; WU, S.-T. (EDS.). Fundamentals of Liquid Crystal Devices. In: Second Edition ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

ZHENG, Y. et al. One pot synthesis of imines from aromatic nitro compounds with a novel Ni/SiO₂ magnetic catalyst. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 3–4, p. 465–474, 2009.