



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

**EUNICE CERQUEIRA DE JESUS**

**EFEITO DE GRUPAMENTOS ÉSTER E CINAMATO NA OBTENÇÃO**  
**DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS**

Salvador

2022

EUNICE CERQUEIRA DE JESUS

EFEITO DE GRUPAMENTOS ÉSTER E CINAMATO NA OBTENÇÃO DE  
CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

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

2022



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



## TERMO DE APROVAÇÃO

EUNICE CERQUEIRA DE JESUS

“EFEITO DE GRUPAMENTOS ÉSTER E CINAMATO NA OBTENÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS”

Prof. Dr. Andre Alexandre Vieira

Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa  
Catarina (UFSC) Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro de Jesus

Doutorado em Bioquímica Vegetal e Biologia Molecular, Wageningen University  
(Holanda) Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



PATRICIA AKEMI TUZIMOTO  
Data: 13/01/2023 10:49:44-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Patricia Akemi Tuzimoto

Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa  
Catarina (UFSC) Instituto Federal de Santa Catarina

Salvador, 27 de maio de 2022.

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

J58 Jesus, Eunice Cerqueira de  
Efeito de grupamentos éster e cinamato na obtenção de Cristais líquidos termotrópicos/ Eunice Cerqueira de Jesus. – Salvador, 2022.

117 f.

Orientador: Prof. Dr. André Alexandre Vieira

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

1. Química. 2. Química Orgânica. 3. Síntese Orgânica. 5. Texturas. I. Vieira, André Alexandre. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 547

*Dedico este trabalho aquele que me deu a  
vida: Deus*

*“Os teus olhos viram o meu corpo ainda  
informe, e no teu livro todas estas coisas foram  
escritas; as quais iam sendo dia a dia  
formadas, quando nem ainda uma delas havia”  
Salmos 139:16*

## AGRADECIMENTOS

A Deus porque sem Ele não teria sentido desfrutar dessa conquista, pela oportunidade de vida, por nunca me abandonar e demonstrar tanto amor, cuidado e sua paternidade. Por estar sempre presente em minha vida nos momentos de vitória aos dias de ruína, sendo meu tudo, por isso a Ele entrego toda a glória por esta realização!

Agradecimento em especial a minha mãe Edna, por ser meu melhor exemplo de resistência e luta, por acreditar nos meus sonhos e viver parte deles comigo. Apesar da sua ausência física, desde a graduação eu reaprendi a seguir confiando na vida como ela sempre me ensinou. Nada foi fácil até aqui sem suas palavras de orientação, mas ela sempre será minha maior motivação a cada novo desafio e receberá meus máximos agradecimentos.

À minha família pelo apoio, incentivo e por valorizar a educação como elemento de transformação social e aos amigos de perto e de longe por acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Professor Dr. André Alexandre Vieira, por ter me aceitado no grupo de pesquisa como estudante de iniciação científica, por inúmeras ocasiões de ensinamentos práticos na bancada do laboratório, pela capacidade de ressignificar o sentido de orientação, apesar de algumas de nossas divergências, e sobretudo, por todo apoio e instrução ao longo deste trabalho. Tenho enorme admiração pela sua didática em sala de aula e por isso, antes de buscar um orientador eu escolhi ter um professor que acrescentasse saberes a minha formação.

Ao Professor Dr. Paulo Roberto Ribeiro de Jesus a quem eu admiro enquanto docente desde a disciplina QUIA44 (graduação), quando ele me ensinou a pensar o mecanismo que regia cada reação que executávamos no laboratório, por me mostrar durante a disciplina de Estereoquímica que ela excedia o conceito de *R* e *S* e por reafirmar meu desejo em ensinar Química Orgânica dada tamanha representatividade da sua figura docente.

A Professora Dr<sup>a</sup> Patrícia Akemi Tuzimoto por ter aceitado ser examinadora da minha banca contribuindo com a minha trajetória acadêmica, através das correções do trabalho escrito e dos conhecimentos compartilhados ao longo da arguição.

Agradeço a UFBA pela garantia do ensino público e de qualidade, por me oportunizar conhecer os integrantes da família 114/507 e os achegados, com os quais construímos uma sincera amizade ao longo desses anos, compartilhamos finais de semana, momentos atrelados a muita comida e conhecimentos químicos que se tornaram essenciais para a minha formação.

Aos pesquisadores colaboradores da *Quaid-i-Azam University*.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de pesquisa.

*“Não importa o quão devagar você vá,  
desde que não pare” – Confúcio*

*“Cada um trabalha dentro do seu  
próprio fuso horário” - Sri Sri Ravi  
Shankar*

## RESUMO

Neste trabalho será apresentada uma série homóloga de oito (08) cristais líquidos derivados de ariloxicinamatos com ampla faixa de mesomorfismo. As moléculas investigadas nesse estudo foram sintetizadas a partir da reação de olefinação de Wittig, realizada pelos pesquisadores da Universidade *Quaid-i-Azam* no Paquistão. A caracterização ocorreu por técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , que demonstraram a eficácia das reações. Esses materiais foram projetados com arquitetura adequada a exibir propriedades líquido-cristalinas. Em nosso grupo, objetiva-se estudar a relação estrutura-propriedade dos compostos da série, e para isso, variou-se o tamanho da cadeia alcóxi terminal entre três e doze átomos de carbono, a fim de verificar sua influência nas propriedades mesomórficas dos compostos. As propriedades mesomórficas foram investigadas por técnicas de MOLP, DSC e DRX. Todas as moléculas exibiram por MOLP texturas características como resultado dos defeitos organizacionais da fase líquida-cristalina, sendo, portanto, possível comprovar a birrefringência dos materiais anisotrópicos analisados. Os diferentes arranjos estruturais revelaram o tipo de mesofase presente, sendo assim, a fase nemática foi confirmada pela textura do tipo *Schlieren* e a fase esméctica pelas texturas leque focal-cônica e *fan-shaped*. As temperaturas de transição das mesofases e as energias envolvidas nos processos foram determinadas por DSC, no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Esses experimentos confirmaram que todos os compostos da série exibiram uma ampla faixa de mesomorfismo entre 64 °C e 80 °C. O mesomorfismo das amostras se mostrou dependente do comprimento da cadeia alcóxi para a organização e a estabilidade da fase líquida-cristalina, onde cadeias carbônicas menores exibiram fase nemáticas, enquanto cadeias maiores apresentaram exclusivamente a fase esméctica. Foi possível observar que o aumento do comprimento da cadeia resultou no aparecimento de fases mais organizadas, assim como refletiu na redução dos pontos de fusão e clareamento dos compostos. A confirmação da organização molecular na mesofase se deu através da análise por DRX, que demonstrou sequências de interferências por meio dos picos de reflexão de Bragg ( $d_{001}$  e  $d_{002}$ ). A relação entre as difrações evidencia o empacotamento lamelar das moléculas, apontando para a presença de mesofase esméctica do tipo A, devido a inexistência de enovelamento, interdigitalização e inclinação das camadas. As temperaturas de decomposição ( $T_{\text{dec}}$ ) das amostras foram investigadas por TGA e os resultados denotaram que todos foram estáveis termicamente até 230 °C. Os valores de decomposição encontrados asseguram que não existe decomposição dos compostos durante o aquecimento e obtenção das mesofases.

**Palavras-chave:** Cristais líquidos; Ariloxicinamatos; Reação de Wittig; Mesofase; Texturas.



## ABSTRACT

In this work, a homologous series of eight (08) liquid crystals derived from aryloxycinnamates with a wide range of mesomorphism will be presented. The molecules investigated in this study were synthesized from the Wittig olefination reaction, carried out by researchers at Quaid-i-Azam University in Pakistan. The characterization was carried out by infrared spectroscopic techniques,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, which demonstrated the effectiveness of the reactions. These materials were designed with architecture suitable to exhibit liquid-crystalline properties. In our group, the objective was to study the structure-property relationship of the compounds of the series, and for that, the size of the terminal alkoxy chain was varied between three and twelve carbon atoms, to verify its influence on the mesomorphic properties of the compounds. Mesomorphic properties were investigated by MOLP, DSC, and XRD techniques. All molecules exhibited characteristic textures by MOLP as a result of the organizational defects of the liquid-crystalline phase, being, therefore, possible to prove the birefringence of the analyzed anisotropic materials. The different structural arrangements revealed the type of mesophase present, thus, the nematic phase was confirmed by the Schlieren-type texture and the smectic phase by the focal-conical and fan-shaped textures. The transition temperatures of the mesophases and the energies involved in the processes were determined by DSC, in the second heating and cooling cycle. These experiments confirmed that all compounds in the series exhibited a wide range of mesomorphism between 64 °C and 80 °C. The mesomorphism of the samples was shown to be dependent on the length of the alkoxy chain for the organization and stability of the liquid-crystalline phase, where smaller carbon chains exhibited the nematic phase, while larger chains presented exclusively the smectic phase. It was possible to observe that the increase in the chain length resulted in the appearance of more organized phases, as well as reflected in the reduction of melting points and lightening of the compounds. The confirmation of the molecular organization in the mesophase was made through XRD analysis, which showed interference sequences through the Bragg reflection peaks ( $d_{001}$  and  $d_{002}$ ). The relationship between the diffractions evidences the lamellar packing of the molecules, pointing to the presence of type A smectic mesophase, due to the inexistence of folding, interdigitalization, and inclination of the layers. The decomposition temperatures of the samples were investigated by TGA and the results denoted that all were thermally stable up to 230 °C. The decomposition values were found to ensure that there is no decomposition of the compounds during heating and obtaining the mesophases.

**Keywords:** Liquid crystals; Aryloxycinnamates; Wittig reaction; Mesophase; Textures.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Ar** - Gás argônio

**CL** - Cristal líquido

**CLT** - Cristal líquido termotrópico

**CLTC** - Cristal líquido termotrópico calamítico

**Col<sub>r</sub>** - Mesofase colunar

**Cr** - Cristal

**Cr-N** - Transição cristal-nemático

**Cr-SmA** - Transição cristal-esmética A

**CRT** - Tubo de raios catódicos

*d* - Distância entre os planos atômicos periódicos ou camadas

**DRX** - Difração de raios X

**DSC** - *Differential Scanning Calorimeter* (Calorimetria diferencial de varredura)

**H<sub>2</sub>** - Gás hidrogênio

**He** - Gás hélio

**HLCs** - Cristais líquidos híbridos

**HOMO** - *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital molecular ocupado de mais alta energia)

**Hz** – Hertz

**L (Å)** – Comprimento molecular em angstrom ( $10^{-10}$  m)

**LCD** - *Liquid Crystal Display*

**LUMO** - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital molecular desocupado de mais baixa energia)

**MOLP** - Microscopia óptica de luz polarizada

**n** - Eixo de simetria normal

**n** - Número inteiro que determina a ordem de difração

**nm** - Nanômetros

**N<sub>2</sub>** - Gás nitrogênio

**N** - Mesofase nemática

**N\*** - Mesofase nemática quiral ou colestérica

**N-I** - Transição nemático-isotrópico

**O<sub>2</sub>** - Gás oxigênio

**OLED** - *Organic Light-Emitting Diode*

**OPVs** - Células solares orgânicas

**ppm** - Partes por milhão

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  - Ressonância Magnética Nuclear de carbono

**RMN de  $^1\text{H}$**  - Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

**RMN de  $^{31}\text{P}$**  - Ressonância Magnética Nuclear de fósforo

**Sm** - Mesofase esmética

**SmA** - Mesofase esmética A

**SmC** - Mesofase esmética C

**SmCP<sub>A</sub>** - mesofase lamelar

**SmA-N** - Transição esmética A-nemático

**SmA-Cr** - Transição esmética A-cristal

**SmA-I** - Transição esmética A-isotrópico

**S<sub>N</sub>2**- Substituição nucleofílica bimolecular

**TGA** - Análise termogravimétrica

**TN** - Fases nemáticas torcidas

**T<sub>dec.</sub> (°C)** - Temperatura de decomposição em graus Celsius

**T (°C)** - Temperatura em graus Celsius

**T<sub>c</sub>** - Temperatura de transição de fase nemática-isotrópica

**UV-vis** - Ultravioleta e visível

**Z** - Plano das camadas

**Å** - Angstrom ( $10^{-10}$  m)

**$\epsilon$**  - Absortividade molar

**$\theta$**  - Ângulo de incidência (ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento)

**$\delta$**  - Deslocamento químico

**$\lambda$**  - Comprimento de onda

**$\lambda_{\text{max}}$**  - Comprimento de onda de absorção máxima

**$^2J_{\text{H,P}}$**  - Constante de acoplamento hidrogênio-fósforo a duas ligações

**$^3J_{\text{H,H}}$**  - Constante de acoplamento hidrogênio- hidrogênio a três ligações

**$\Delta\text{H}$**  - Variação de entalpia

**$\Delta\text{S}$**  - Variação de entropia

**$\Delta\text{T}$**  - Faixa de mesomorfismo

**$\Delta\text{T}_{\text{N}}$**  - Faixa da mesofase nemática

**$\Delta\text{T}_{\text{SmA}}$**  - Faixa da mesofase esmética A

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Sequência reacional para a preparação de 4-ariloxicinamatos de metila ( <b>4a-h</b> ). Condições reacionais: (i) tolueno, 40 °C; (ii) NaOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , t.a.....	59
<b>Esquema 2.</b> Mecanismo de formação do Sal de Wittig.....	61
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo de condensação do Sal de Wittig para formação dos alcenos ( <b>4a-h</b> ) .....	62

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura do Benzoato de Colesterila.....	20
<b>Figura 2.</b> Estrutura do oleato de amônio <b>(a)</b> e o p-azoxi-fenetol <b>(b)</b> .....	20
<b>Figura 3.</b> Representação gráfica da anisometria molecular necessária para o surgimento de propriedades líquido-cristalinas.....	23
<b>Figura 4.</b> Estrutura molecular de um cristal líquido típico.....	24
<b>Figura 5.</b> Representação de uma molécula anfifílica.....	25
<b>Figura 6.</b> Estruturas Poliméricas .....	27
<b>Figura 7.</b> Arranjo molecular dos estados sólido, líquido e líquido-cristalino em função da temperatura.....	28
<b>Figura 8.</b> Representação de uma molécula com anisometria de bastão .....	30
<b>Figura 9.</b> Representação gráfica para cristais líquidos calamíticos, onde $x \gg y$ e $z$ .....	30
<b>Figura 10.</b> Representação de uma molécula com anisometria de disco .....	31
<b>Figura 11.</b> Representação gráfica para cristais líquidos discóticos, onde $y \ll x$ e $z$ .....	32
<b>Figura 12.</b> Representação de uma molécula com anisometria de banana .....	33
<b>Figura 13.</b> Diferentes representações para moléculas no formato de banana. Empacotamento molecular em uma mesofase lamelar (SmCPA) e em uma mesofase colunar (Colr).....	33
<b>Figura 14.</b> Arranjo molecular <b>a)</b> estado sólido cristalino <b>b)</b> mesofase esmética A <b>c)</b> mesofase esmética C .....	35
<b>Figura 15.</b> Arranjo molecular <b>a)</b> mesofase nemática <b>b)</b> estado líquido isotrópico .....	36
<b>Figura 16.</b> Macroestrutura helicoidal da mesofase colestérica.....	38
<b>Figura 17.</b> <b>(a)</b> Estrutura típica do Cinamato e <b>(b)</b> dos compostos finais estudados.....	39
<b>Figura 18.</b> Esquema sintético proposto por Muhammad e colaboradores (2016).....	40
<b>Figura 19.</b> Comportamento mesomórfico da série proposta por Muhammad e colaboradores (2016) no resfriamento .....	41
<b>Figura 20.</b> Esquema sintético proposto por Muhammad e colaboradores (2017).....	42
<b>Figura 21.</b> Esquema sintético proposto por Tabassum e colaboradores (2021).....	44
<b>Figura 22.</b> Fotomicrografias da transição SmA-SmC do composto <b>6g</b> no resfriamento: <b>(a)</b> SmA a 66 °C, <b>(b)</b> SmA a 54 °C, <b>(c)</b> SmC a 50 °C e <b>(d)</b> SmC a 48 °C .....	45
<b>Figura 23.</b> Comportamento mesomórfico da série proposta por Tabassum e colaboradores (2021) no resfriamento .....	46
<b>Figura 24.</b> Compostos finais sintetizados por Koshti e colaboradores (2022).....	47

<b>Figura 25.</b> Comportamento de fase das séries <b>VI<sub>n</sub></b> (esquerda) e <b>VII<sub>n</sub></b> (direita) proposta por Koshti e colaboradores (2022).....	47
<b>Figura 26.</b> Esquema sintético proposto por Al-Mutabagani e colaboradores (2021).....	48
<b>Figura 27.</b> Comportamento mesomórfico para a série proposta por Al-Mutabagani e colaboradores (2021) no aquecimento.....	49
<b>Figura 28.</b> Esquema sintético proposto por Selvarasu e Kannan (2017).....	50
<b>Figura 29.</b> Fotomicrografias do composto <b>6d</b> : (a) Textura nemática no aquecimento a 247,5 °C; (b) Textura <i>Schlieren</i> de nemática no aquecimento a 258°C; (c) Textura <i>Schlieren</i> que coalesceram de pequenas gotículas no resfriamento 262,4 °C; (d) Textura <i>broken fan-shaped</i> da fase esmética C no resfriamento a 196 °C .....	51
<b>Figura 30.</b> Comportamento mesomórfico das séries <b>I</b> e <b>II</b> proposta por Selvarasu e Kannan (2017) no resfriamento .....	52
<b>Figura 31.</b> Compostos finais sintetizados por Da Rosa e colaboradores (2016).....	52
<b>Figura 32.</b> Comportamento mesomórfico da série ( <b>12a-d</b> ) proposta por Da Rosa e colaboradores (2016) no resfriamento.....	54
<b>Figura 33.</b> Compostos finais sintetizados por Kashyap e colaboradores (2019).....	54
<b>Figura 34.</b> Comportamento mesomórfico das séries <b>1</b> (esquerda) e <b>2</b> (direita) proposta por Kashyap e colaboradores (2019) no aquecimento.....	55
<b>Figura 35.</b> Compostos finais estudados <b>4a-h</b> .....	57
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto final <b>4a</b> .....	64
<b>Figura 37.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do composto final <b>4a</b> .....	66
<b>Figura 38.</b> Termogramas dos compostos finais ( <b>4a-h</b> ) sob atmosfera de nitrogênio (taxa de aquecimento: 10 °C/min).....	70
<b>Figura 39.</b> Fotomicrografias de texturas de mesofases (a) esmética A textura <i>fan-shaped</i> ; (b) esmética A textura focal cônica; (c) esmética C textura <i>broken fan-shaped</i> ; (d) nemática textura <i>Schlieren</i> ; (e) nemática textura semelhante a fios; (f) colestérica textura de impressão digital .....	72
<b>Figura 40.</b> Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de MOLP .....	73
<b>Figura 41.</b> Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto <b>4b</b> : (a) Fase cristal a 83 °C; (b) Mesofase nemática na forma estriada típica de textura <i>Schlieren</i> a 150 °C; (c) Transição isotrópico-nemático a 151 °C com formação da textura <i>Schlieren</i> .....	74
<b>Figura 42.</b> Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto <b>4d</b> : (a) Fase cristal a 60 °C; (b) Mesofase esmética A com textura em	

formato de cone a 114 °C; (c) Mesofase nemática em forma estriada típica da textura <i>Schlieren</i> a 141 °C; (d) Transição isotrópico-nemático a 144 °C .....	75
<b>Figura 43.</b> Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto <b>4h</b> : (a) Transição esmética A-cristal a 64 °C; (b) Fase esmética A com domínios em formato de leque a 84 °C; (c) Transição isotrópica-esmética A com textura <i>fan-shaped</i> a 137 °C; (d) Fase líquida isotrópica a 140 °C .....	77
<b>Figura 44.</b> Representação de um termograma obtido por DSC.....	79
<b>Figura 45.</b> Gráfico de barras do comportamento térmico das mesofases dos compostos <b>4a-h</b> no resfriamento .....	81
<b>Figura 46.</b> Termogramas de DSC dos compostos <b>4a</b> e <b>4b</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.....	83
<b>Figura 47.</b> Representação estrutural dos compostos finais <b>4a</b> e <b>4b</b> .....	84
<b>Figura 48.</b> Termograma de DSC do composto <b>4c</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.....	86
<b>Figura 49.</b> Representação estrutural do composto final <b>4c</b> .....	86
<b>Figura 50.</b> Termogramas de DSC dos compostos <b>4d-g</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.....	88
<b>Figura 51.</b> Representação estrutural dos compostos finais <b>4d-g</b> .....	88
<b>Figura 52.</b> Termograma de DSC do composto <b>4h</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min.....	91
<b>Figura 53.</b> Representação estrutural do composto final <b>4h</b> .....	91
<b>Figura 54.</b> Representação do fenômeno de difração de raios X .....	93
<b>Figura 55.</b> Difratograma de raios X dos compostos finais <b>4c</b> (92 °C), <b>4e</b> (100 °C) e <b>4h</b> (100 °C) na mesofase esmética A no resfriamento .....	95
<b>Figura 56.</b> Espectro de absorção na região do UV-visível em solução de clorofórmio .....	98
<b>Figura 57.</b> Compostos finais ( <b>4a-h</b> ) estudados neste trabalho .....	99
<b>Figura 58.</b> Compostos finais ( <b>6a-h</b> ) estudados Tabassum e colaboradores (2021).....	99
<b>Figura 59.</b> Compostos finais ( <b>4a-n</b> ) estudados por Muhammad e colaboradores (2016) .....	100
<b>Figura 60.</b> Comportamento mesomórfico no resfriamento da série de Muhammad e colaboradores (2016) ( <b>4a-n</b> ) e da série estudada neste trabalho ( <b>4a-h</b> ) .....	101
<b>Figura 61.</b> Comportamento mesomórfico no resfriamento da série estudada neste trabalho ( <b>4a-h</b> ) e da série de Tabassum e colaboradores (2021) ( <b>6a-h</b> ) .....	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados de RMN de $^1\text{H}$ do composto final <b>4a</b> .....	64
<b>Tabela 2.</b> Dados de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto final <b>4a</b> .....	68
<b>Tabela 3.</b> Dados da análise termogravimétrica dos compostos finais ( <b>4a-h</b> ) .....	70
<b>Tabela 4.</b> Temperaturas de transição, de decomposição e entalpias de transições para 4-ariloxicinamatos de metila ( <b>4a-h</b> ).....	80
<b>Tabela 5.</b> Características da camada da mesofase esméctica A dos compostos <b>4c-h</b> .....	94



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 PANORAMA GERAL .....	17
1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS .....	18
1.3 HISTÓRICO .....	19
1.4 ESTRUTURAS LÍQUIDO-CRISTALINAS .....	21
1.5 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	25
<b>1.5.1 Cristais líquidos liotrópicos</b> .....	<b>25</b>
<b>1.5.2 Cristais líquidos poliméricos</b> .....	<b>26</b>
<b>1.5.3 Cristais líquidos termotrópicos</b> .....	<b>28</b>
1.5.3.1 Termotrópicos calamíticos .....	29
1.5.3.2 Termotrópicos discóticos.....	31
1.5.3.3 Termotrópicos curvados .....	33
1.6 MESOFASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS.....	34
<b>1.6.1 Mesofase esméctica</b> .....	<b>34</b>
<b>1.6.2 Mesofase nemática</b> .....	<b>36</b>
<b>1.6.3 Mesofase colestérica</b> .....	<b>37</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>39</b>
2.1 ESTRUTURAS LÍQUIDO-CRISTALINAS COM CINAMATOS .....	39
2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS COM CINAMATOS NA LITERATURA.....	40
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>57</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	57
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	57
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>58</b>
4.1 SÍNTESE CONVENCIONAL.....	58
<b>4.1.1 Mecanismo de formação do sal de Wittig</b> .....	<b>60</b>
<b>4.1.2 Mecanismo de condensação do sal de Wittig</b> .....	<b>61</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE <sup>1</sup> H E DE <sup>13</sup> C.....	63
4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	68
<b>4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.2 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)</b> .....	<b>71</b>
<b>4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</b> .....	<b>78</b>
<b>4.3.4 Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>92</b>

4.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS .....	96
4.5 ESTUDO COMPARATIVO COM CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE CINAMATOS DA LITERATURA .....	98
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>103</b>
<b>6. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>104</b>
6.1 MATERIAIS.....	104
6.2 INSTRUMENTAÇÃO .....	104
6.3 MÉTODO GERAL PARA A SÍNTESE DOS ALCENOS FINAIS .....	105
REFERÊNCIAS.....	111

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 PANORAMA GERAL

O termo “Cristal Líquido”, à primeira vista, pode remeter a um conceito intangível na compreensão dos indivíduos, permeando meramente o conhecimento de um determinado grupo científico, que se dedica ao estudo da sua síntese e fabricação de materiais com suas propriedades. No entanto, pensar em cristais líquidos na esfera de aplicações, com certeza aproxima a sociedade desses materiais, uma vez que, sua presença é palpável, por meio dos mais variados equipamentos tecnológicos que manipulamos no dia a dia, desde os *smartphones* às grandes telas de TV.

Nas últimas décadas, com o avanço da tecnologia, os cristais líquidos se fizeram ainda mais presentes no cotidiano das pessoas através das telas que se tornaram uma das principais interfaces entre o usuário e a máquina. Nesse contexto, materiais como as calculadoras foram as primeiras a sofrerem modificações desde a sua criação original até a inserção de telas de cristais líquidos. O mercado das TVs experimentou uma enorme revolução com a fase de transição dos televisores de tubo de raios catódicos (CRT) para a tecnologia de exibição LCD (*Liquid Crystal Display*) e essas telas de televisores já dispõem de uma tecnologia mais recente que substituiu o LCD por OLED (*Organic Light-Emitting Diode*).

Todas essas inovações tecnológicas exigem o uso de novos materiais com características específicas, que possam ser aplicadas nas mais diversas áreas da ciência, que sejam multifuncionais, que respondam as inovações dos sistemas e que atendam as soluções em tecnologia integrada, dentro desse cenário se encontram os cristais líquidos, importantes materiais dado à sua versatilidade. A química desses compostos recebeu a devida atenção quando pesquisadores se depararam com moléculas que exibiam propriedades peculiares e guardavam características que podiam ser modificadas para gerar uma diversidade de materiais.

A partir da sua descoberta, passou-se a enxergar a matéria de outra forma e, a maneira como lidamos atualmente com a tecnologia é o resultado de muitos avanços impulsionados por materiais com propriedades líquido-cristalinas. A tecnologia ao alcance das mãos, o acesso à informação de modo rápido e em alta definição ficou a cargo desses materiais e hoje em dia imaginar nossas vidas sem os *smartphones*, os mostradores de informação e as *smarts* TVs é quase que se enxergar numa era remota.

Percebe-se, portanto, a importância dos materiais moleculares orgânicos nesse desenvolvimento, como por exemplo, nos dispositivos de comunicação móveis sensíveis ao toque, que exigem o uso de matéria-prima para sua fabricação que consumam baixos níveis de energia. Os benefícios para o dia a dia são perceptíveis nos veículos contendo *displays* com mostradores de velocidade, nos sensores térmicos, nos detectores de gases, nos liberadores de fármacos, nas membranas de filtração de vírus, nos marcadores tumorais por meio das moléculas fotoativas combinadas com agentes quimioterápicos, que respondem positivamente no tratamento do câncer.

A inserção de cristais líquidos nas células solares orgânicas fotovoltaicas (OPVs) é outro exemplo que visa atender duas problemáticas: a primeira, a substituição de semicondutores inorgânicos e a segunda, a possibilidade de soluções para a crise energética no mundo. A fabricação de OPVs com moléculas orgânicas se apresenta como uma alternativa viável em detrimento ao elevado custo dos materiais inorgânicos que são protagonistas nesse cenário.

Os recentes avanços tecnológicos nas pesquisas de materiais orgânicos colocaram os cristais líquidos num patamar de destaque devido as suas propriedades únicas, a possibilidade de funcionalização e auto-organização de suas estruturas. A motivação para o estudo de novas moléculas recai na necessidade emergente de encontrar materiais que atendam a demanda da sociedade, solucionando problemas morfológicos, ambientais e energéticos, dentro dessa perspectiva os cristais líquidos causaram uma revolução científica.

134 anos após a sua descoberta, os cristais líquidos se mantêm presente na sociedade, além de terem se tornado excelentes exemplos de química aplicada devido a sua aceitação e seu grande uso em dispositivos de comunicação móvel, nos aplicativos de exibição e nos materiais com tecnologia inteligente. Ao passo que, o desenvolvimento desse campo de pesquisa tem se mostrado ainda mais promissor, abrindo-se possibilidades de estudo nas áreas medicinais, engenharias, farmacêutica, cosmetologia, revelando que os materiais líquidos-cristalinos extrapolaram os limites da aplicação tecnológica.

## 1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Os estados mais comuns em que a matéria se apresenta, sólido, líquido e gasoso são por vezes considerados como os únicos estados físicos. No entanto, a matéria pode ser encontrada numa fase intermediária entre o sólido e o líquido, em que ao combinar propriedades de ambos é possível assegurar a existência de um quarto estado de agregação. Autores como Andrienko (2018), Demus; Goodby; Gray (1998a) e Merlo, Gallardo; Taylor (2001) consideram os cristais

líquidos um estado físico diferenciado, porque alguns materiais não apresentam uma simples transição de fase do sólido para o líquido, surgindo no intermédio dessas fases um novo estado da matéria.

O estado líquido cristalino é formado pela junção das propriedades de organização tridimensional e anisotropia do sólido cristalino com a mobilidade e fluidez do líquido isotrópico (CRISTIANO et al., 2014), gerando a mesofase, caracterizada pelo dualismo dessas propriedades. Assim, as fases líquidas cristalinas representam estados intermediários e também são denominadas de mesofases (MUELLER-GOYMANN, 2001). As mesofases são decorrentes dos graus de liberdade que as moléculas de cristais líquidos apresentam devido a sua simetria (BECHTOLD, 2005). As moléculas que apresentam propriedades capazes de gerar mesofases são chamadas de mesógenas.

Os cristais líquidos (CLs) não são uma mistura contendo cristais em um líquido. A nomenclatura pode gerar confusão, mas a expressão, frequentemente, refere-se ao termo “mesofase”. A etimologia da palavra esclarece a dúvida, pois é originário do grego “*mesos morphe*” e significa a forma entre dois estados, revelando a dualidade entre as fases. Por conta desse duplo caráter, outras nomenclaturas foram propostas como fase mesomórfica e líquido anisotrópico, no entanto a expressão mais comumente utilizada é cristal líquido (KROIN, 1985). Essa denominação ficou por conta de Otto Lehmann por acreditar que os cristais líquidos e os cristais sólidos diferenciavam um do outro apenas pelo grau de fluidez (BECHTOLD, 2005; BROWN; SHAW, 1957).

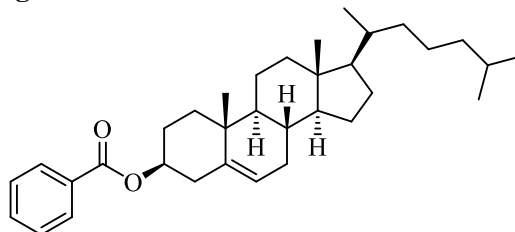
O termo “cristal líquido” é uma menção aos materiais, enquanto o termo “mesofase” é uma referência dada ao estado da matéria que mantém as características do sólido e do líquido (MERLO; GALLARDO; TAYLOR, 2001). Desse modo, o cristal líquido preserva propriedades como fluidez e incapacidade de suportar cisalhamento, formação e coalescência de gotículas de um líquido, ao mesmo tempo que conserva a anisotropia das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas de um sólido (ANDRIENKO, 2018). Ou seja, uma nova fase é formada devido o agrupamento de características desses dois estados físicos da matéria.

### 1.3 HISTÓRICO

A descoberta dos CLs, mais precisamente a pesquisa termotrópica data de 1888, quando o botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1857-1927) através de seus experimentos observou dois pontos de fusão para o benzoato de colesterila (**Figura 1**), enquanto estudava a função do

colesterol nas plantas, com o ocorrido ele enviou sua amostra para o cristalógrafo alemão Otto Lehmann (1855-1922) (KELKER, 1988).

**Figura 1.** Estrutura do Benzoato de Colesterila



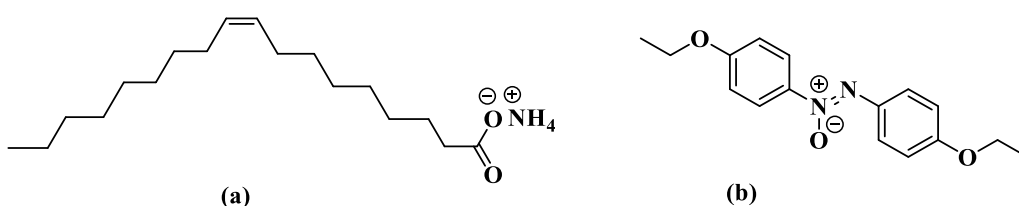
**Fonte:** Elaborado pela autora

Reinitzer notou que o aumento da temperatura do composto sólido favorecia o aparecimento de um líquido turvo, que transitava para um líquido transparente quando a temperatura era aumentada novamente (BECHTOLD, 2005). O primeiro ponto de fusão para o benzoato de colesterila foi de 145,5°C e o segundo de 178,5°C, entre esses dois valores ele notou que a fase líquida era leitosa, acima do segundo valor a fase líquida era límpida e sob o microscópio polarizador, distintos fenômenos de cor violeta e azul foi perceptível durante as transições de fase (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

De semelhante modo, Lehmann reafirma em seu trabalho intitulado “Sobre Cristais fluidos” (*Über fliessende Krystalle*) as descobertas observadas por Reinitzer, assinalando que o benzoato de colesterila possuía dois pontos de fusão com temperaturas de 145,5°C e 178,5°C, e apresentava o fenômeno de mudança de coloração ao transitar entre o violeta e o azul do espectro visível (LEHMANN, 1889).

Por sua vez, ele constatou com seus estudos que o oleato de amônio e o p-azoxi-fenetol (**Figura 2**) antes de fundirem também passavam por um estado intermediário e os líquidos apresentavam o fenômeno de birrefringência (BECHTOLD, 2005). O principal interesse de Lehmann era o fenômeno de transição de fase observada e o tipo de molécula que poderia estar envolvido nesse processo (KELKER, 1988).

**Figura 2.** Estrutura do oleato de amônio (a) e o p-azoxi-fenetol (b)



**Fonte:** Elaborado pela autora

Com seus resultados e diante da descoberta de Reinitzer, Lehmann afirma em seu trabalho que uma substância cristalina levemente líquida parece ter sido encontrada, embora a natureza desses cristais ainda não tivesse sido suficientemente reconhecida e ilusões ópticas poderiam estar envolvidas. Diante desse cenário e não tendo explicações para os fenômenos ocorridos ele não hesitava em comunicar a descoberta para a comunidade científica (LEHMANN, 1889).

Lehmann estava convencido de que se tratava de um novo estado de agregação. Mas, como explicar para a comunidade científica da época a existência dos cristais líquidos como sendo o quarto estado físico da matéria? A descoberta dos cientistas europeus tensionou as bases que estavam estabelecidas na comunidade acadêmica, levantou inúmeros questionamentos e refutações sobre a possibilidade de impurezas dos compostos líquidos cristalinos estudados por eles.

A discussão sobre cristais líquidos permaneceu por mais de 30 anos, até que uma mudança de paradigma levou os cientistas da época a reconhecerem os estudos propostos pelo mineralogista e cristalógrafo francês Georges Friedel (1865-1933), em 1922, ao publicar seu artigo intitulado “Estados mesomórficos da matéria” (*Les états mesomorphes de la matiere*).

Friedel criticou os físicos alemães pela incapacidade de explicar o estado líquido cristalino e em seu trabalho ele descreveu 42 compostos desse tipo, bem como caracterizou as fases esmélicas, nemáticas e colestéricas através de suas texturas, investigou misturas de cristais líquidos e seus diagramas de fases e explicou as transições entre as mesofases quando substâncias e misturas líquidas cristalinas eram aquecidas (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013).

Após 134 anos de descoberta dos materiais que mudariam para sempre a forma como a humanidade interage com a tecnologia, novos caminhos estão sendo percorridos rumo ao desenvolvimento de rotas sintéticas para esses materiais que assegure sua aplicação nas mais variadas áreas da ciência, apontando para novos desafios na pesquisa.

#### 1.4 ESTRUTURAS LÍQUIDO-CRISTALINAS

A matéria se apresenta em diferentes estados físicos como consequência da organização estrutural de seus constituintes. No sólido, por exemplo, as unidades fundamentais (átomos, moléculas ou agregados iônicos) estão localizados espacialmente em posições bem definidas, diferente do líquido que está disposto de modo mais aleatório no espaço e, a intersecção desses dois estados físicos resulta na fase cristal líquido. O sólido cristalino apresenta ordem posicional de longo alcance nas três dimensões, ao contrário do líquido. No entanto, no líquido não há

nenhuma direção privilegiada no espaço, por isso, ele flui e suas propriedades físicas são as mesmas em qualquer direção, sendo denominado por esse motivo de isotrópico (NETO, 1991).

Em nível microscópico, nos líquidos o alinhamento das moléculas é aleatório sem periodicidade de longo alcance ou ordem orientacional, mas com alto grau de liberdade de translação. Em contraste, as moléculas no estado sólido possuem alto nível de ordem orientacional, porém baixo grau de liberdade de translação. Nos cristais líquidos, por sua vez, coexistem ordem orientacional e liberdade de fluidez decorrente da união dos estados sólido e líquido (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a; KOTIAN et al., 2020).

Os cristais líquidos conservam uma propriedade exclusiva conhecida como anisotropia (adquirida do estado sólido), que é incomum em líquidos, como resposta a tendência a se alinhar ao longo do eixo. Quando a molécula possui anisotropia de forma (anisometria), então é observada a perda de ordem orientacional, e essas moléculas não passam por uma única transição do estado sólido para o líquido ao ser aquecida, em vez disso, elas experimentam várias transições de fase (KOTIAN et al., 2020). Assim sendo, as transições de fase são acompanhadas pela quebra de ordem posicional e/ou orientacional decorrentes do aumento ou da diminuição do grau de liberdade das moléculas (BECHTOLD, 2005).

As moléculas ou agregados de moléculas ao exibir anisometria podem se apresentar alongadas, achatadas (ou em formato de disco), biaxiais, que resulta em materiais com propriedades líquido-cristalinas (BECHTOLD, 2005), ou seja, a anisotropia encontrada em cristais líquidos pode ser relacionada às propriedades moleculares por meio da ordem de orientação microscópica (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a).

As moléculas anisotrópicas em formato de bastão, disco, banana são consideradas mesogênicas em um primeiro momento, no entanto em alguns casos, essas propriedades podem não ser observadas por causa da elevada temperatura de fusão do composto, decorrente da presença dos núcleos aromáticos, que também é o responsável pela anisotropia da molécula, necessária para a formação da mesofase. Outro fator importante é a competição existente entre as temperaturas de fusão e clareamento de um composto que controla a possibilidade de detectar as propriedades mesogênicas (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a).

A importância da anisotropia das moléculas reflete nas propriedades que podem ser reguladas a fim de gerar aplicações nas mais variadas áreas da ciência. Um exemplo claro da anisotropia é a síntese de cristais líquidos de interesse tecnológico, que requer moléculas alongadas, na forma de bastão, em que o comprimento é bem maior que o diâmetro, com isso quando aplica-se um campo elétrico ou magnético nessas moléculas acontece uma mudança nas propriedades ópticas, que podem ser usadas para modular a luz e mostrar a informação



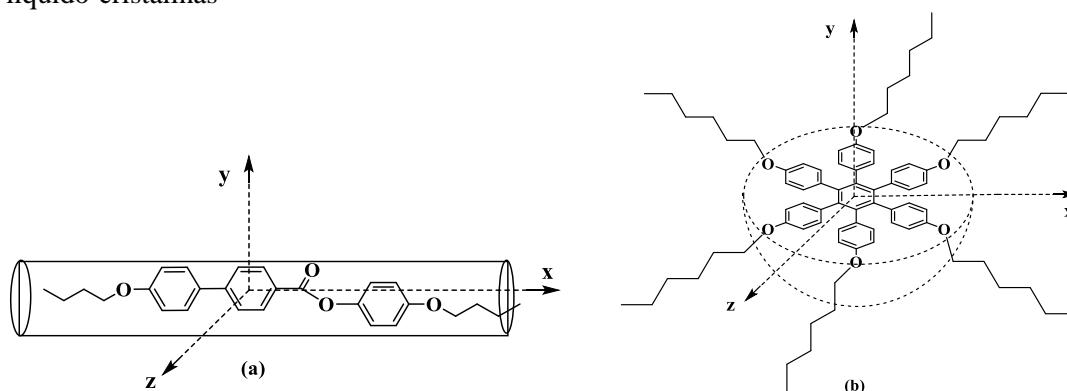
(KROIN, 1985). Em resumo, a forma geométrica com elevada anisotropia das moléculas pode gerar fases líquidas cristalinas.

Portanto, um pré-requisito para a formação de fases líquido-cristalinas é uma forma molecular anisométrica que geralmente é associada a uma anisotropia acentuada da polarizabilidade (MUELLER-GOYMANN, 2001). Ou seja, a molécula para apresentar a fase líquida cristalina deve ser anisotrópica, além de ter uma alta polarizabilidade (decorrente da presença de grupos com dipolo permanente associado na molécula), que melhora seu empacotamento e reflete na existência de propriedades mesomórficas.

O pequeno grau de ordem mantido do estado sólido é a propriedade responsável pela anisotropia dos cristais líquidos, que o diferencia dos líquidos, e se apresenta nas propriedades elástica, elétrica, magnética e óptica de um material, em que essas grandezas dão resultados diferentes a depender da direção ao longo do eixo da qual é medida (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998). Segundo define Winge e colaboradores (2001), a anisotropia é a condição de variação de propriedades físicas de uma molécula em diferentes direções, como, por exemplo, há variação da velocidade de propagação da luz, ou seja, birrefringência em compostos anisotrópicos. Em contrapartida, a condição de equivalência de propriedades físicas em todas as direções é resultado da isotropia, ou seja, dentro de um composto isotrópico a luz propaga-se com igual velocidade em todas as direções.

A anisometria é garantida quando um dos eixos da molécula é muito maior ou menor que os outros dois, como pode ser observada na representação gráfica da **Figura 3 (a)**, o eixo molecular x é bem maior que os eixos y e z; e na **Figura 3 (b)**, o eixo molecular y é bem menor que os eixos x e z, assegurando a forma geométrica necessária para o alinhamento da molécula ao longo de um dos eixos e conseqüentemente, o aparecimento da fase líquida-cristalina.

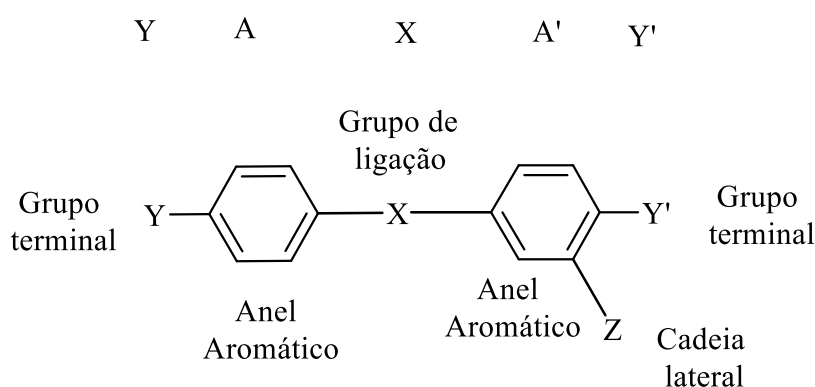
**Figura 3.** Representação gráfica da anisometria molecular necessária para o surgimento de propriedades líquido-cristalinas



**Fonte:** Adaptado de WESTPHAL, 2009

Em outras palavras, a geometria da molécula é um fator essencial para exibir comportamento líquido cristalino. Um cristal líquido típico deve apresentar a forma molecular alongada com o comprimento bem maior que a largura, um núcleo rígido e grupos terminais flexíveis (RODRIGUES et al., 2020). Como mostrado na **Figura 4**, geralmente as moléculas de um cristal líquido são formadas de uma cadeia lateral Z, dois ou mais anéis aromáticos A e A' interligados pelos grupos de ligação X, e conectados por grupos terminais Y e Y' nas extremidades (KHOO, 2007).

**Figura 4.** Estrutura molecular de um cristal líquido típico



**Fonte:** Adaptado de KHOO, 2007

A presença do anel heterocíclico com átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre no núcleo rígido causa mudança nas mesofases e nas propriedades físicas, uma vez que esses heteroátomos são mais polarizáveis que o carbono (KOTIAN et al., 2020). Cristais líquidos com anel heterocíclico assumem elevada importância na síntese de novos materiais funcionais, uma vez que as fases líquidas cristalinas, a polaridade, a geometria, a luminescência e outras propriedades da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos (CRISTIANO et al., 2006).

Em resumo, para obter propriedades mesogênicas é necessário sintetizar moléculas com anisometria (hastes, discos) e forte atração (porções com grande polarizabilidade, dipolos fortes, ligações de hidrogênio, elétrons com interação doador-aceitador) (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a). Sendo assim, o surgimento do quarto estado da matéria acontece em compostos no estado puro, porém nem todos experimentam dessa transição, uma vez que, não dispõem das propriedades necessárias à geração da mesofase.

## 1.5 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os Cristais Líquidos (CLs) são classificados em três grandes categorias: Liotrópicos, Poliméricos e Termotrópicos a depender da unidade responsável pela formação da mesofase.

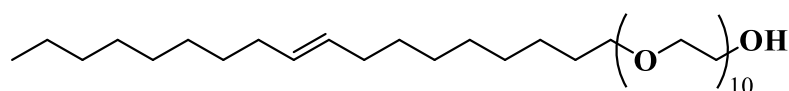
### 1.5.1 Cristais líquidos liotrópicos

Nos CLs liotrópicos um agregado de moléculas em um solvente é a unidade fundamental para a formação da mesofase (CRISTIANO et al., 2014). Esses materiais são formados por mesógenos que não são moléculas em si, mas solvatos ou hidratos e o grau de solvatação ou hidratação dependerá das propriedades anfifílicas da molécula (MUELLER-GOYMANN, 2001). Ou seja, os CLs liotrópicos são formados por uma combinação do solvente com um agregado de moléculas anfifílicas (contendo grupos hidrofílicos e hidrofóbicos) que podem estar solvatados (quando o solvente é um composto orgânico ou inorgânico) ou hidratados (quando o solvente é a água).

A formação das mesofases nos CLs liotrópicos é influenciada pela concentração de solvente por moléculas anfifílicas e pela temperatura e são geradas em solução. Para os CLs liotrópicos, a concentração é um importante parâmetro a ser controlado, e não a temperatura ou a pressão (ANDRIENKO, 2018). No caso de cristais líquidos liotrópicos, a temperatura é um grau extra de liberdade (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998b).

Desse modo, a temperatura é um fator adicional que contribui para o surgimento da mesofase. Nas misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas, acima de uma concentração micelar crítica, os aglomerados de moléculas (micelas) são gerados, e assumem formas e dimensões diferentes em resposta a variação de temperatura (BECHTOLD, 2005). A **figura 5** a seguir mostra a representação de uma molécula líquida-cristalina liotrópica.

**Figura 5.** Representação de uma molécula anfifílica



**Fonte:** Elaborado pela autora

As micelas ordenadas com arranjo molecular formado por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas caracterizam as mesofases liotrópicas (FORMARIZ et al., 2005). Dessa

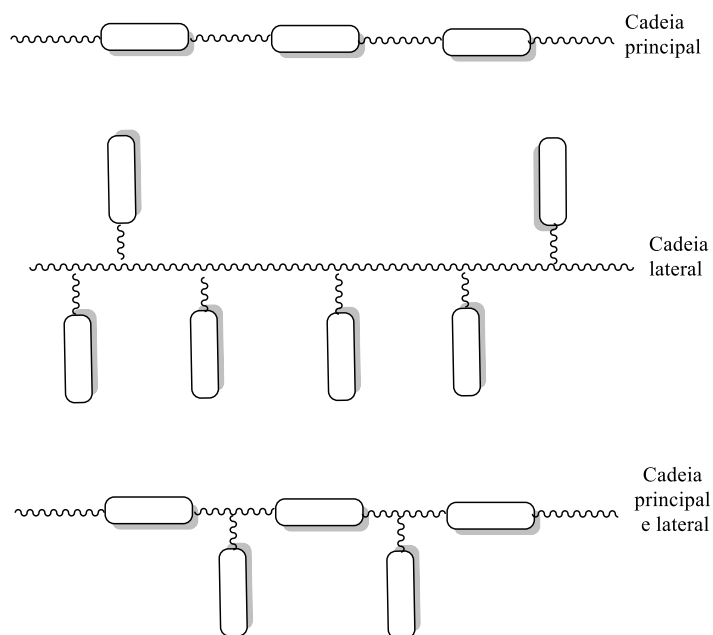
forma, o aumento da concentração do agregado de moléculas no solvente favorece o surgimento de fases líquido-cristalinas do tipo nemática, lamelar, hexagonal e cúbica nesses tipos de materiais.

Os materiais denominados de liotrópicos se tornaram um objeto permanente de estudos, com início no ano de 1857, quando o oftalmologista Carl Von Mettenheimer descobriu que a mielina apresentava birrefringência (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998b; KELKER, 1988), esse material revela a relação direta dos CLs entre a matéria viva e a não viva. Percebe-se que, a pesquisa envolvendo CLs liotrópicos precedeu a pesquisa termotrópica, que data de 1888.

Os CLs liotrópicos assumem elevada importância, sobretudo na área biológica, devido à semelhança dessas fases com a membrana celular e com as estruturas no interior da célula (BECHTOLD, 2005). Encontram-se ainda aplicações na incorporação de fármacos, uma vez que o efeito do cristal líquido liotrópico pode ser usado para otimizar a ação terapêutica por meio do controle da velocidade ou do mecanismo de liberação do fármaco no organismo (FORMARIZ et al., 2005).

### 1.5.2 Cristais líquidos poliméricos

A segunda classe de CLs são os poliméricos que foram sintetizados pela primeira vez por volta de 1967. Os CLs poliméricos consistem em versões poliméricas dos monômeros e estão classificados de acordo com a arquitetura molecular, ou seja, de acordo com a disposição do monômero mesogênico (KHOO, 2007). Eles exibem características próprias em relação à sua microestrutura, sendo formada por monômeros anisométricos mesogênicos no formato de hastes (calamíticos) ou discos (discóticos), que podem estar conectados as cadeias principal, lateral ou a ambas as cadeias simultaneamente (MUELLER-GOYMANN, 2001), como mostrados na **Figura 6** a seguir:

**Figura 6.** Estruturas Poliméricas

**Fonte:** Adaptado de MUELLER-GOYMANN, 2001

Nos CLs poliméricos grupos espaçadores flexíveis de caráter não mesogênico são conectados entre os mesógenos, e a flexibilidade desses grupos é um pré-requisito para a formação de cristais líquidos, com o aumento da temperatura ou a concentração de solvente no meio (MUELLER-GOYMANN, 2001), sendo assim, os cristais líquidos poliméricos podem ser tanto termotrópico quanto liotrópico. O comprimento do grupo espaçador determina a influência dos mesógenos na conformação da cadeia polimérica, quanto mais longo, mais fraco o acoplamento entre o mesógeno e o polímero, quanto mais curto maior a anisometria da cadeia polimérica, além disso, a posição do espaçador em relação ao mesógeno influencia a anisometria da cadeia e conseqüentemente as propriedades de mudança de fase (FLEISCHMANN; ZENTEL, 2013).

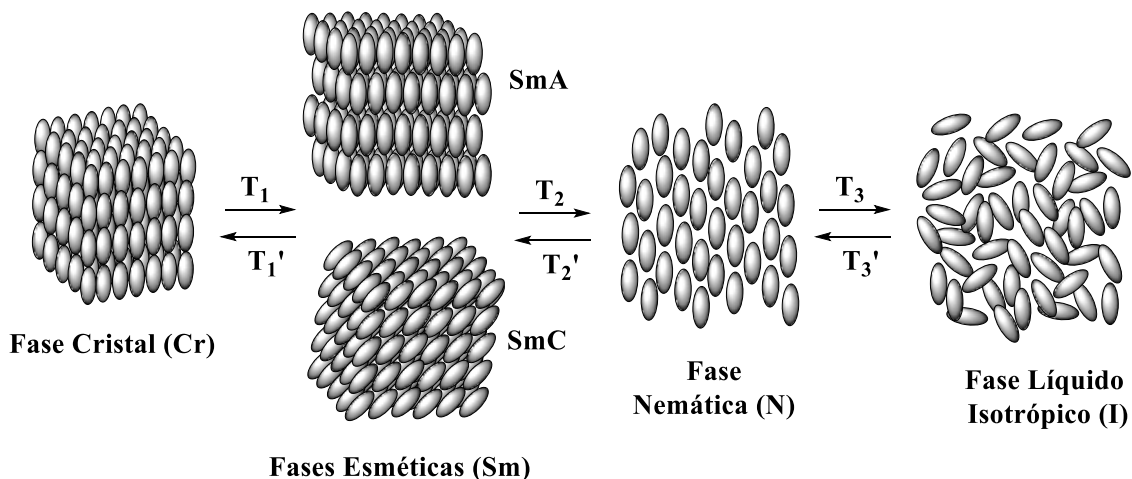
Os cristais líquidos podem também ser encontrados dispersos em polímeros. Esses materiais são formados pela introdução de gotículas de cristais líquidos nemáticos dispersos em uma matriz polimérica sólida (amorfa), cujas gotas são responsáveis pelo comportamento único do material (ANDRIENKO, 2018; DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a; KHOO, 2007). A orientação das gotículas nemáticas pode ser manipulada alinhando o vetor diretor do cristal líquido ao campo elétrico aplicado, alterando a intensidade da luz transmitida e abrindo novas possibilidades para a aplicação desses materiais em janelas eletronicamente comutável (vidro inteligente), painéis selecionáveis, placas de grande área e placas de publicidade (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a; KHOO, 2007).

### 1.5.3 Cristais líquidos termotrópicos

A terceira classe de materiais são os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT), compostos que exibem propriedades líquidas cristalinas no estado puro, em uma faixa de temperatura definida entre o ponto de fusão e o ponto de clareamento, caracterizado pela ordem que é intermediária entre os cristais e os líquidos isotrópicos (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a). Partindo desse princípio, a temperatura é um importante parâmetro que assegura a existência das mesofases inerentes a esses tipos de materiais.

O surgimento da mesofase pode ser perceptível tanto no processo de aquecimento quanto no resfriamento e levar a formação do cristal líquido termotrópico enantiotrópico, em contrapartida o cristal líquido pode apresentar mesofase apenas no processo de resfriamento e nesse sentido ele é nomeado como termotrópico monotrópico (MERLO; GALLARDO; TAYLOR, 2001; PHILIP, 2018). O aparecimento da mesofase em diferentes faixas de temperatura no cristal líquido implica na versatilidade do material e nas mais variadas aplicações. O cientista Otto Lehmann usou os termos enantiotropismo e monotropismo para descrever uma transição reversível ou irreversível (KELKER, 1988). Na **Figura 7** podemos visualizar o esquema do surgimento de fases líquido-cristalinas (mesofases) em temperaturas intermediárias à fase cristal e à fase líquida.

**Figura 7.** Arranjo molecular dos estados sólido, líquido e líquido-cristalino em função da temperatura



**Fonte:** Adaptado de ELY et al., 2007

Nesse tipo de cristal líquido, a temperatura é a responsável pelas transições de fase, que podem acontecer do cristal para o estado líquido cristalino, entre mesofases e do cristal líquido

para o líquido isotrópico (MUELLER-GOYMANN, 2001). Alguns materiais não exibem uma única transição para mesofase, mas múltiplas mesofases em função da temperatura. A depender do número de mesofases o composto pode exibir monomorfismo, quando apresenta uma mesofase exclusiva, ou polimorfismo, quando mais de uma mesofase está presente.

Os CL termotrópicos podem ser classificados com base na sua estrutura molecular em calamíticos, discóticos e curvado, em que o primeiro diz respeito à aparência de bastão da molécula, enquanto no segundo tipo a molécula tem a forma de disco, e no último assume o formato de banana.

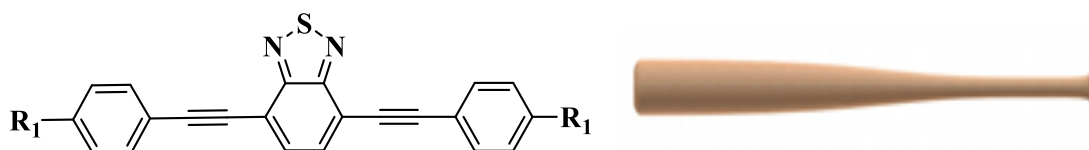
### 1.5.3.1 Termotrópicos calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos são caracterizados por compostos em forma de bastão constituídos de um núcleo aromático rígido e cadeias terminais alquílicas (ELY et al., 2007), esse núcleo incorpora  $\beta$ -unidades compostas de grupos doadores de elétrons (D) e grupos aceptadores de elétrons (A) ligados por um sistema de elétrons conjugados (D- $\pi$ -A), em que o comprimento molecular é maior que a largura (GHOSH; LEHMANN, 2017).

Os cristais líquidos desse tipo possuem um grupo mesogênico como núcleo central, grupos de ligação e lateral, bem como grupos terminais, que podem ou não estar na direção do longo eixo da molécula (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a). As cadeias terminais são conectadas a uma ou ambas as extremidades da haste; as cadeias flexíveis podem ser ligadas diretamente ao anel ou via grupos de ligação (grupos funcionais). Substituintes laterais podem ser anexados para incorporar grupos de efeito estérico ou dipolos laterais para modificar a morfologia da mesofase, a estabilidade e as propriedades físicas (GHOSH; LEHMANN, 2017).

O núcleo, geralmente, é uma unidade aromática rígida, em comparação com os substituintes terminais, que na maioria dos casos são porções flexíveis como grupos alquil; os substituintes laterais são, normalmente, pequenas unidades como halogênios, grupos metil e grupos -CN; os grupos de ligação, por sua vez, são pequenas unidades químicas (grupos funcionais) dispostas entre os anéis de uma molécula de cristal líquido que pode aumentar seu comprimento, preservando a forma linear (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a), como exemplificado na **Figura 8**.

**Figura 8.** Representação de uma molécula com anisometria de bastão

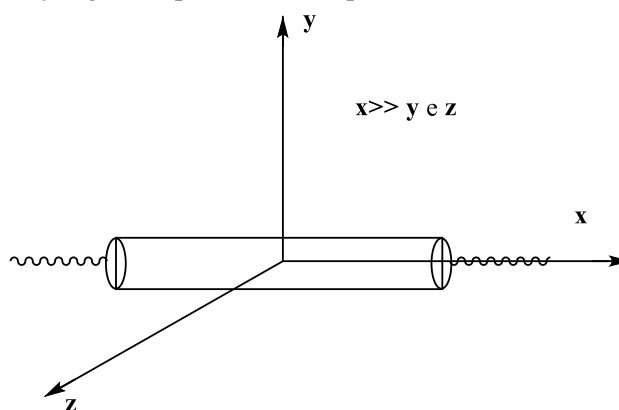


**Fonte:** Molécula (AGUIAR et al., 2017)

<[https://br.freepik.com/fotos-premium/close-up-do-bastao-de-beisebol-de-madeira-da-cereja-isolado-no-fundo-branco\\_3960955.htm](https://br.freepik.com/fotos-premium/close-up-do-bastao-de-beisebol-de-madeira-da-cereja-isolado-no-fundo-branco_3960955.htm)> Acesso 02 jun. 2020

Os mesógenos calamíticos geralmente seguem a fórmula estrutural típica  $R^1$ -A-[L]-B-[L]-C-[L]-D- $R^2$ , onde  $R^1$  e  $R^2$  são os grupos terminais, A-D são sistemas de anéis e [L] são os grupos de ligação, pelo menos dois sistemas de anéis são necessários para a estabilização de uma fase calamítica (DEMUS; GOODBY; GRAY, 1998a). Uma observação simples é que, para gerar cristais líquidos, devem-se usar moléculas alongadas (KHOO, 2007), partindo dessa premissa a anisometria alongada da molécula assegura a existência de fases líquidas cristalinas no material. A **Figura 9** esquematiza a disposição de uma molécula em formato de bastão ao longo do plano cartesiano x, y e z.

**Figura 9.** Representação gráfica para cristais líquidos calamíticos, onde  $x \gg y$  e  $z$



**Fonte:** Adaptado de WESTPHAL, 2009

A estrutura geométrica de bastão resulta em uma anisometria linear. Um cristal líquido calamítico deve apresentar em sua estrutura básica as dimensões  $x \gg y$  e  $z$ . Desse modo, uma molécula calamítica ao possuir o eixo molecular x bem maior que os eixos y e z é possível prever sobre a possibilidade de existência do comportamento líquido-cristalino. Por fim, os cristais líquidos calamíticos são uma classe bem conhecida de mesógenos que mostram



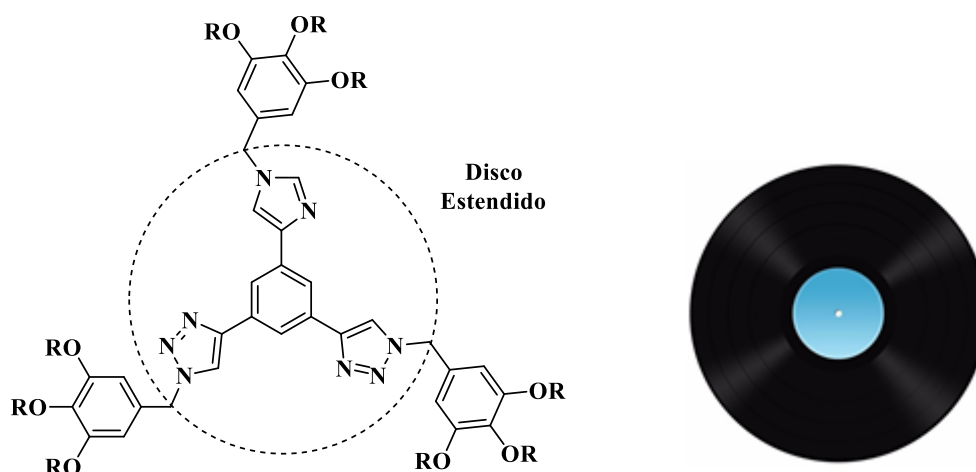
mesofases específicas do tipo esmética, nemática e colestérica derivada da auto-organização de sua forma anisométrica, ou seja, de núcleos em forma de bastão (GHOSH; LEHMANN, 2017).

### 1.5.3.2 Termotrópicos discóticos

Os cristais líquidos discóticos têm sua descoberta datada em 1977, ano em que foi publicado o trabalho de Chandrasekhar e colaboradores sobre o comportamento de fase de hexaésteres do benzeno, demonstrando que moléculas anisométricas em formato de disco também eram capazes de formar cristais líquidos (BUSHBY; KAWATA, 2011; KAAFARANI, 2011; ROY; DE; MAJUMDAR, 2012). No artigo de Chandrasekhar; Sadashiva; Suresh (1977) é relatada a primeira observação de mesomorfismo termotrópico, em sistemas puros, de moléculas semelhantes a discos, através dos resultados de raio X os autores propuseram uma estrutura na qual os discos estavam empilhados um sobre o outro em colunas que apresentavam um arranjo hexagonal.

Uma molécula discogênica típica tem um núcleo aromático rígido, e em geral possui seis ou mais cadeias laterais flexíveis, cada uma com cinco ou mais átomos, que podem estar diretamente ligados ao núcleo aril, mas frequentemente são ligados através de um grupo éter – O– ou um grupo éster -OCO- (BUSHBY; KAWATA, 2011), como por exemplo a **Figura 10**.

**Figura 10.** Representação de uma molécula com anisometria de disco

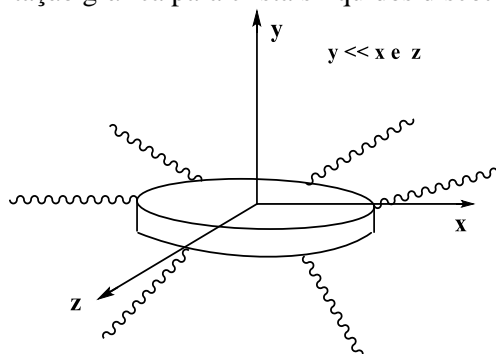


**Fonte:** Molécula (ROY; DE; MAJUMDAR, 2012)

<<https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-702889892-lote-de-vinis-lp-vinil-lista-JM?quantity=1>> Acesso 02 jun. 2020

A estrutura geométrica de disco resulta em uma anisometria planar. Uma unidade de cristal líquido discótico deve apresentar em sua estrutura básica as dimensões  $x$  e  $z \gg y$ . Dessa maneira, o fato de uma molécula discogênica possuir o eixo molecular  $y$  bem menor que os eixos  $x$  e  $z$  é possível prever a possibilidade de existência do comportamento líquido-cristalino. A **Figura 11** esboça a disposição de uma molécula em formato de disco ao longo do sistema tridimensional de coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

**Figura 11.** Representação gráfica para cristais líquidos discóticos, onde  $y \ll x$  e  $z$



**Fonte:** Adaptado de WESTPHAL, 2009

A mesofase mais simples e menos ordenada, formada por moléculas semelhantes a discos é a fase nemática, que é caracterizada pela presença de ordem orientacional e ausência de ordem posicional, nela todos os eixos dos discos apontam mais ou menos na mesma direção, mas suas posições são aleatórias (BUSHBY; KAWATA, 2011).

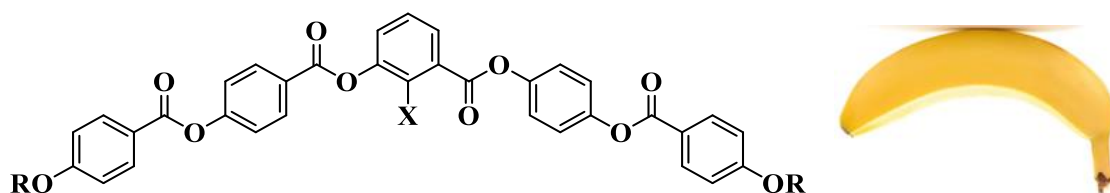
CL discóticos também dão origem a fases colunares, formadas por moléculas com ordem orientacional e posicional em duas dimensões, nestas fases as moléculas são empilhadas umas sobre as outras (BUSHBY; KAWATA, 2011). A anisometria é a propulsora para a formação de mesofases colunares (KAAFARANI, 2011) e essas colunas podem ser organizadas em arranjos retangulares ou hexagonais com base em estruturas inclinadas de cadeias flexíveis periféricas anexadas aos núcleos aromáticos (PHILIP, 2018).

Por fim, cristais líquidos discóticos são aplicados em filmes de compensação óptica a fim de garantir uma boa qualidade na imagem das telas de LCD sob todos os ângulos de visão, em semicondutores, materiais eletrônicos e optoeletrônicos, dispositivos fotovoltaicos e lubrificante (BUSHBY; KAWATA, 2011).

### 1.5.3.3 Termotrópicos curvados

Os cristais líquidos do tipo curvado (*Bent-Core*) são designados como compostos que possuem em sua estrutura uma parte aromática central curvada e duas caudas flexíveis com liberdade de rotação restrita (RODRIGUES et al., 2020). As moléculas apresentam anisometria no formato de banana porque ambos os lados do núcleo possuem números idênticos de anéis fenila, com as mesmas conectividades de grupos de ligação e números iguais de átomos de carbono na cadeia terminal (SAHA et al., 2017), conforme mostrado na representação da **Figura 12** a seguir:

**Figura 12.** Representação de uma molécula com anisometria de banana

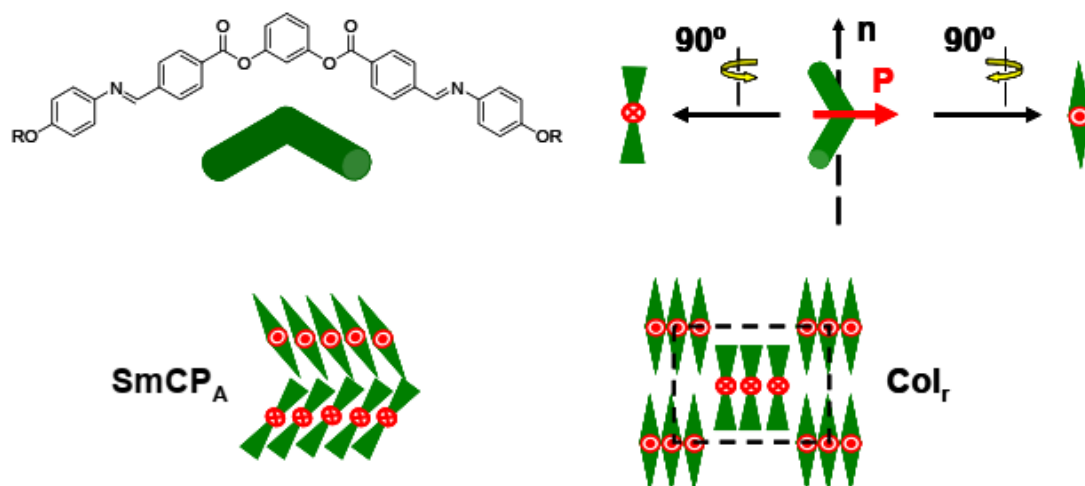


**Fonte:** Molécula (PALLOVÁ et al., 2017)

<<https://www.smithsonianmag.com/science-nature/building-a-better-banana-70543194/>>  
Acesso 02 jun. 2020

No CL termotrópico do tipo curvado as mesofases dessas moléculas são organizadas essencialmente em forma lamelar ( $SmCP_A$ ) ou colunar ( $Col_r$ ), embora com empacotamentos muito diferentes e com uma forte ordem polar, como mostrado na **Figura 13** a seguir.

**Figura 13.** Diferentes representações para moléculas no formato de banana. Empacotamento molecular em uma mesofase lamelar ( $SmCP_A$ ) e em uma mesofase colunar ( $Col_r$ )



Nas últimas décadas a pesquisa sobre CL no formato curvado ou banana tem proporcionado uma contínua, mas ainda imatura contribuição de novas mesofases, texturas, fenômenos e discussões, o que lhes permitiu conhecer e perceber o potencial desses novos cristais líquidos, tanto para a química de base como aplicada.

Têm sido descritas propriedades físicas distintas para estes materiais, como por exemplo, a combinação de polaridade e inclinação molecular em algumas dessas fases conduz ao surgimento de quiralidade nas camadas e/ou no complexo supramolecular, aumentando a complexidade e a rica fenomenologia desses materiais. Além disso, em algumas destas mesofases as moléculas respondem à ação de campos elétricos, mostrando comportamento ferro ou antiferroelétrico inclusive com moléculas aquirais e dando origem a uma polarização macroscópica muito maior do que as provocadas por sistemas clássicos de cristais líquidos ferroelétricos (quirais).

## 1.6 MESOFASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

A classificação dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos é subdividida em esmética, nemática e colestérica com base no arranjo das moléculas em uma mesofase ou de sua simetria (ANDRIENKO, 2018; KOTIAN et al., 2020). Essas subclasses foram organizadas por Friedel em 1922 partindo inicialmente dos cristais líquidos existentes até então, termotrópicos.

### 1.6.1 Mesofase esmética

As mesofases esméticas (Sm) são caracterizadas por apresentarem uma ordem posicional ao longo de uma dimensão, e as moléculas estão organizadas em camadas repetidas com ordem orientacional bem definida no seu interior, o que distingue as fases esméticas umas das outras (BECHTOLD, 2005), e, diferentemente da mesofase nemática, essa ordem posicional está relacionada a um padrão das moléculas (KHOO, 2007).

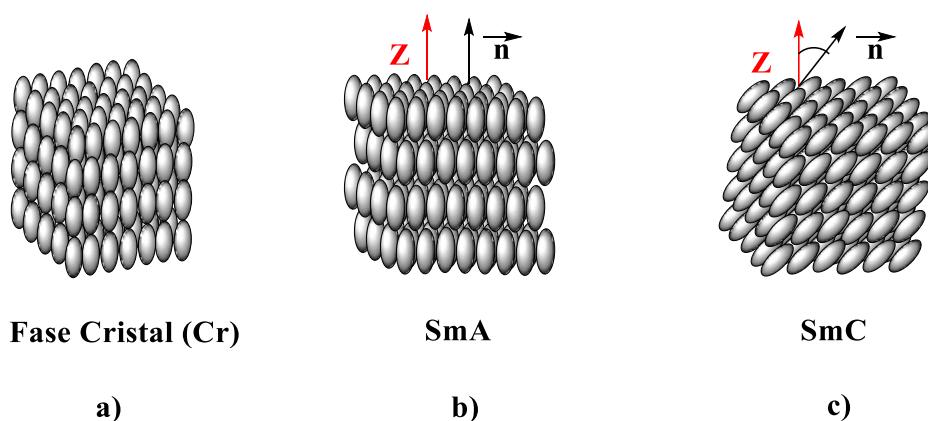
Nessas mesofases, as moléculas possuem ordem orientacional e algum grau de ordem posicional arranjadas em camadas (CRISTIANO et al., 2014). A camada plana pode ser orientada de maneira perpendicular ou inclinada para o eixo longo das moléculas, e essas moléculas podem ser dispostas regularmente dentro da camada de modo a formar uma estrutura tridimensional, como por exemplo, um arranjo hexagonal (MUELLER-GOYMANN, 2001).

Existem diversas subclassificações de mesofases esméticas de acordo com os arranjos posicionais e direcionais das moléculas, que são definidas e caracterizadas por parâmetros físicos, como por exemplo, a ordem de longo e curto alcance (KHOO, 2007).

As fases esméticas existentes se aproximam mais do estado cristalino do que das fases nemática ou colestérica (GEELHAAR; GRIESAR; RECKMANN, 2013). No entanto, ao contrário do sólido cristalino, na fase esmética as moléculas possuem rotação ao redor dos seus longos eixos (MUELLER-GOYMANN, 2001), decorrente da ordem translacional que mantém (KOTIAN et al., 2020). Essas fases possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade quando comparadas com a mesofase nemática, aproximando-se estruturalmente da fase sólida (CRISTIANO et al., 2014).

As mesofases esméticas são diferenciadas por letras (A, B, C... K) de acordo com o seu arranjo molecular, dentre elas as fases observadas mais frequentemente em cristais líquidos são a esmética A (SmA) e a esmética C (SmC) (CRISTIANO et al., 2014), na **Figura 14** estão dispostas as representações dos arranjos das fases cristal e esméticas.

**Figura 14.** Arranjo molecular **a)** estado sólido cristalino **b)** mesofase esmética A **c)** mesofase esmética C



**Fonte:** Adaptado de ELY et al., 2007

Na fase SmA as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ( $n$ ) ao plano das camadas ( $Z$ ) (BECHTOLD, 2005; CRISTIANO et al., 2014). Em cada camada da mesofase esmética A as moléculas estão posicionalmente aleatórias, mas ordenadas direcionalmente com seu longo eixo normal ( $n$ ) ao plano da camada ( $Z$ ), e são opticamente uniaxiais, ou seja, possuem uma simetria rotacional em torno do eixo diretor dessas moléculas (KHOO, 2007).

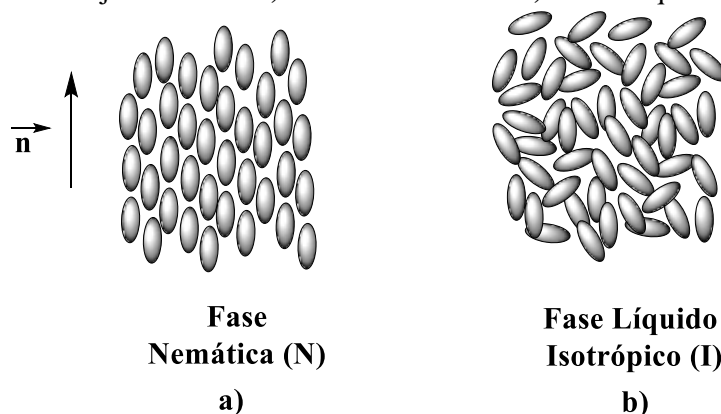
Já na fase SmC, a orientação média das moléculas está inclinada com um ângulo  $\theta$  em relação à normal,  $n$ , (BECHTOLD, 2005; CRISTIANO et al., 2014). A fase esméctica C é diferente da fase esméctica A em que o material é opticamente biaxial, e o arranjo molecular é tal que o eixo longo ( $n$ ) é inclinado em relação à camada Z (KHOO, 2007).

### 1.6.2 Mesofase nemática

A mesofase nemática (N) é caracterizada por possuir ordem orientacional de longo alcance, em que as moléculas, em geral, se orientam paralelas entre si, mas nenhuma ordem posicional (BECHTOLD, 2005; GHOSH; LEHMANN, 2017; KOTIAN et al., 2020). Esta ordem orientacional só é possível se as moléculas forem anisométricas, ou seja, possuírem a geometria necessária para o surgimento da mesofase, sendo assim, não podem apresentar, por exemplo, simetria esférica (BECHTOLD, 2005).

Em termos de ordenamento, as moléculas estão posicionadas aleatoriamente de modo muito parecido com o estado líquido isotrópico, sendo, portanto, correlacionadas direcionalmente, em que os longos eixos moleculares estão alinhados em uma direção normal definida por um vetor unitário  $n$ , o eixo diretor (CRISTIANO et al., 2014; ELY et al., 2007; KHOO, 2007), como demonstrada nas representações da **Figura 15** a seguir:

**Figura 15.** Arranjo molecular **a)** mesofase nemática **b)** estado líquido isotrópico



**Fonte:** Adaptado de ELY et al., 2007

A transição de fase que um composto mesogênico experimenta do estado cristalino para a fase nemática (Cr-N) é frequentemente associada a uma alta mudança de entalpia, enquanto a transição nemático para o líquido isotrópico (N-I) acompanha uma pequena entalpia de transição,  $\Delta H < 3$  kJ/mol (GHOSH; LEHMANN, 2017), isso acontece porque a transição Cr-

N é associada a mudança de um estado altamente organizado para uma fase em que as moléculas são fluidas, em contrapartida, a transição N-I requer menor gasto energético porque as moléculas já se encontram em um estado de fluidez e caminham para um estado mais aleatório.

A temperatura de transição de fase nemática-isotrópica,  $T_c$ , pode ser utilizada como um indicador da estabilidade térmica, logo quanto maior a temperatura de transição ( $T_c$ ), maior a estabilidade térmica da fase nemática. Nesse sentido, os tipos de grupos funcionais utilizados como substituintes na cadeia lateral ou nos grupos terminais desempenham um papel significativo, pois o aumento na polarizabilidade do substituinte contribui para aumentar a temperatura de transição e conseqüentemente a estabilidade térmica da fase nemática (KHOO, 2007).

Os cristais líquidos nemáticos se assemelham aos colestéricos tendo apenas ordem de longo alcance orientacional, com a diferença que o vetor diretor da orientação preferida não gira (MUELLER-GOYMANN, 2001). Na mesofase nemática, as moléculas são capazes de rotacionar em torno de seus eixos longos, e não há um arranjo preferencial, mesmo que sejam diferentes. Portanto, o sinal do vetor diretor não tem significado físico, e o cristal líquido nemático se comporta opticamente como um material uniaxial com um centro de simetria (ANDRIENKO, 2018).

Sendo assim, as moléculas nemáticas são centrossimétricas, ou seja, suas propriedades físicas são as mesmas nas direções (+n e -n) do vetor diretor. Em outras palavras, se as moléculas individuais carregam um dipolo elétrico permanente, decorrente da sua natureza polar, elas se organizam de maneira que o momento dipolo resultante desapareça (KHOO, 2007).

Cristais líquidos nemáticos desempenham um papel importante para a área tecnológica, sobretudo na construção de mostradores de informação (*displays*) devido a sua baixa viscosidade e elevado tempo de resposta a impulsos elétricos (ELY et al., 2007).

### 1.6.3 Mesofase colestérica

A denominação colestérica deve-se ao colesterol, substância quiral estudada por Reinitzer em 1888. Estas mesofases podem apresentar reflexão seletiva da luz, sensibilidade à variação de temperatura e mudança de cor, com isso materiais que apresentam mesofase colestérica podem ser aplicados como sensores de temperatura (BECHTOLD, 2005).

A estrutura líquida-cristalina da mesofase colestérica é formada por moléculas que não possuem simetria especular, ou seja, que diferem da sua respectiva imagem no espelho, são

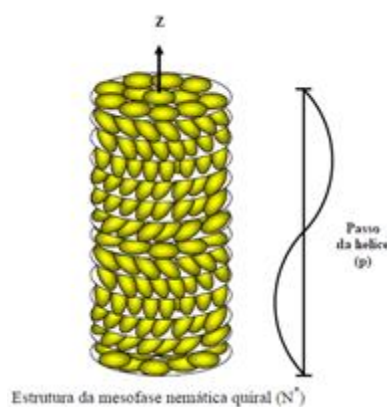
quirais (BECHTOLD, 2005). A assimetria das moléculas resulta em quiralidade de forma às fases líquido-cristalinas, como por exemplo, o emprego de quiralidade à fase nemática forma à mesofase colestérica, e é vista na formação da estrutura helicoidal das moléculas (ELY et al., 2007).

Os cristais líquidos colestéricos ou nemáticos quirais ( $N^*$ ) são semelhantes aos cristais líquidos nemáticos em todas as propriedades físicas, com exceção ao alinhamento das moléculas de forma helicoidal, sendo essa propriedade resultado da síntese de cristais líquidos colestéricos partindo de um cristal líquido nemático e uma molécula quiral (KHOO, 2007; KOTIAN et al., 2020; MUELLER-GOYMANN, 2001).

O cristal líquido colestérico pode ser sintetizado através de um nemático, no entanto, não existe transição de fase entre a mesofase nemática para a colestérica (ANDRIENKO, 2018), isso porque na fase colestérica é necessária assimetria molecular, no entanto a quiralidade não é vista em moléculas com mesofases nemáticas. Na mesofase colestérica acontece a formação de uma macroestrutura helicoidal devido o empacotamento das moléculas quirais para diminuir as interações estéricas e aumentar as interações dipolares (ELY et al., 2007).

Diferentemente da mesofase nemática em que o vetor diretor varia no meio de uma maneira regular, na fase colestérica a distribuição do vetor diretor é obtida rotacionando de forma helicoidal um composto nemático alinhado ao longo do eixo  $y$  sobre o eixo  $x$  (ANDRIENKO, 2018). O vetor diretor  $n$  acompanha a estrutura helicoidal, em que existe uma ordem orientacional em cada camada ao longo de uma direção preferencial dada por  $n$  (BECHTOLD, 2005), conforme mostra a **Figura 16** a seguir:

**Figura 16.** Macroestrutura helicoidal da mesofase colestérica



**Fonte:** Adaptado de ELY et al., 2007

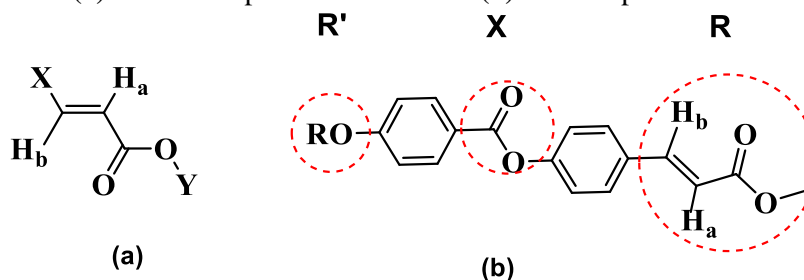


## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ESTRUTURAS LÍQUIDO-CRISTALINAS COM CINAMATOS

Na série de compostos que serão estudados neste trabalho os cinamatos **Figura 17 (a)** terão destaque. Na arquitetura necessária para uma molécula exibir o comportamento líquido cristalino, os cinamatos (R) foram utilizados como unidades de expansão do núcleo rígido junto com os anéis aromáticos ligados pelo grupamento éster (X), enquanto grupos alcóxi (R') com diferentes comprimentos conectados na extremidade da molécula conferem a anisometria adequada, conforme mostrado na **Figura 17 (b)** a seguir:

**Figura 17.** (a) Estrutura típica do Cinamato e (b) dos compostos finais estudados



Fonte: Elaborado pela autora

O grupo de ligação (X) é um grupamento funcional que conecta duas unidades centrais aromáticas estendendo a anisometria de comprimento. Ele permite o surgimento da fase líquida-cristalina ao manter a planaridade do núcleo rígido favorecendo as interações  $\pi$ - $\pi$ , assim como conjuga com os anéis aos quais estão interligados aumentando a polarizabilidade da estrutura (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998).

Dessa forma, o grupo de ligação éster inserido na estrutura dos compostos finais (**4a-h**), é o responsável por manter o núcleo central planar, pela porção conjugada da molécula, por aumentar a anisotropia dos anéis, estabilizar as mesofases e alargar a faixa mesomórfica.

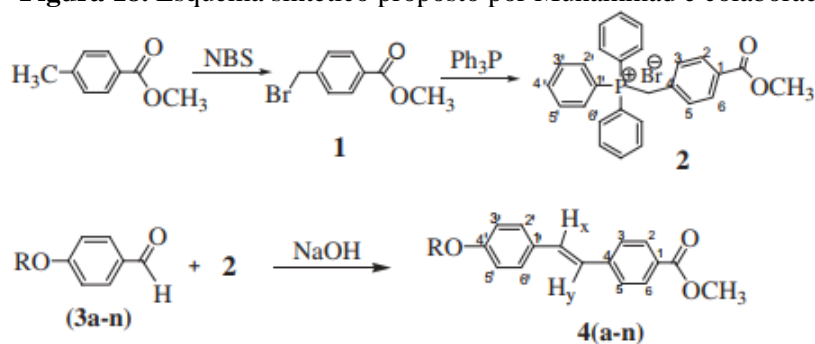
Os cinamatos, por sua vez, são moléculas com um momento dipolar forte localizado no grupo carboxilato e com orientação transversal ao longo do eixo molecular. É uma estrutura planar com um grau de polaridade devido aos elétrons  $\pi$  da carbonila. A inserção da unidade cinamato conjugada com o anel aromático aumenta a polarizabilidade da molécula garantindo a geração de fases líquido-cristalinas (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998; DA ROSA *et al.*, 2016).

Uma vez que, a interação entre as moléculas surge da polaridade dos substituintes ligados ou do núcleo mesogênico, estes desempenham um papel importante nas características mesomórficas dos compostos líquidos cristalinos. Sendo assim, devido o momento dipolar da porção cinamato, tem um aumento na polarizabilidade do núcleo, com o alongamento da estrutura da molécula, que afeta, portanto, a estabilidade das mesofases e a entalpia de transição (KOSHTI *et al.*, 2022; SELVARASU; KANNAN, 2017).

## 2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS COM CINAMATOS NA LITERATURA

O trabalho desenvolvido por Muhammad e colaboradores (2016) apresentou a síntese de uma série de 4-(4-alcoxiestiril)benzoatos de metila (**4a-n**) e o estudo das propriedades térmicas e fotofísicas. Com o objetivo de obter cristais líquidos calamíticos com mesofases em baixas temperaturas, variou-se o comprimento das cadeias alcóxi periféricas de um (01) a doze (12) átomos de carbonos e alternativamente incorporou-se também cadeias ramificadas. O esquema reacional e as moléculas preparadas por Muhammad estão apresentadas na **Figura 18** a seguir:

**Figura 18.** Esquema sintético proposto por Muhammad e colaboradores (2016)



**4a:** R = -CH<sub>3</sub>

**4b:** R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**4c:** R = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

**4d:** R = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

**4e:** R = -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**4f:** R = -CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**4g:** R = -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

**4h:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**4i:** R = -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

**4j:** R = -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

**4k:** R = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

**4l:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

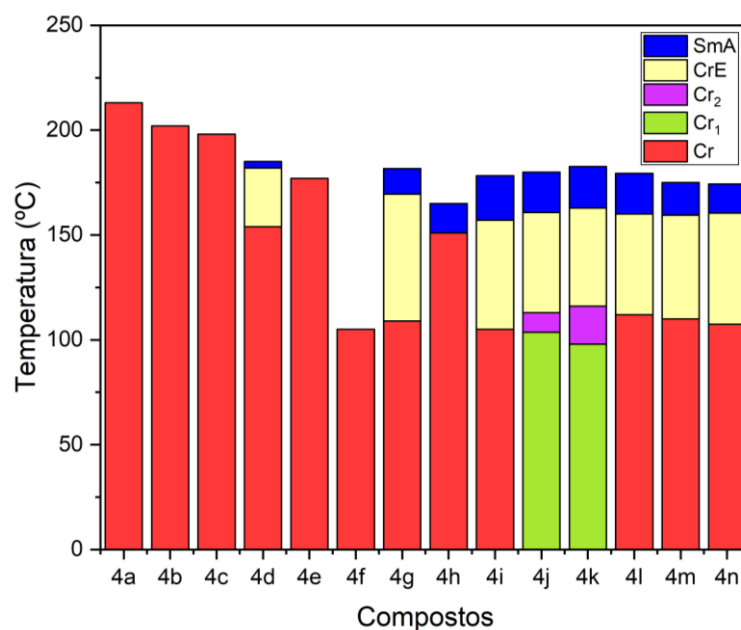
**4m:** R = -C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

**4n:** R = -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**Fonte:** MUHAMMAD *et al.*, 2016

Por análise termogravimétrica (TGA) os autores constataram que todos os benzoatos foram termicamente estáveis até 200 °C. Não foi observado comportamento líquido-cristalino para compostos com até três átomos de carbono e nem para ésteres de cadeia ramificada com quatro átomos de carbono. As cadeias alcóxi lineares mais longas, a partir de quatro carbonos, foram indispensáveis para garantir o surgimento da mesofase nos ésteres, como pode ser visto na **Figura 19**.

**Figura 19.** Comportamento mesomórfico da série proposta por Muhammad e colaboradores (2016) no resfriamento



**Fonte:** Elaborado pela autora

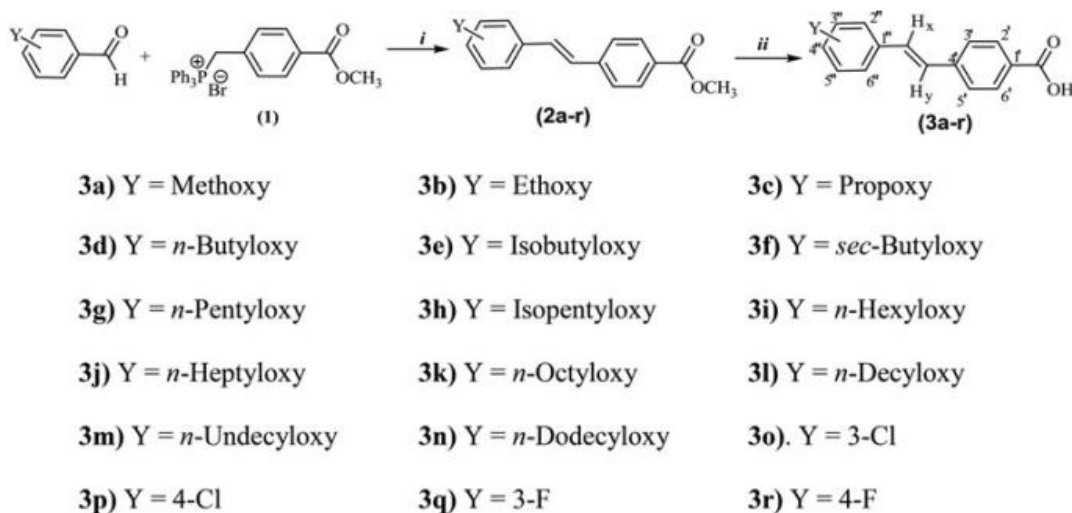
A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelou que o aumento do comprimento de R até C<sub>10</sub> aumenta a estabilidade da mesofase. A faixa de SmA foi maior para o composto **4i** (C<sub>6</sub>), mas diminuiu com gradual aumento de R e conseqüente diminuição do ponto de clareamento. O estudo por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) mostrou a existência de textura focal-cônica, característica de mesofase esméctica A. Os experimentos por difração de raios X (DRX) apontaram um empacotamento lamelar das moléculas devido a razão dos índices de Miller  $d_{002}$ ,  $d_{003}$ ,  $d_{004}$  ser um número inteiro em relação a  $d_{001}$  e a relação  $d_{001}/d_{002} \approx 2$ .

A análise por espectroscopia de absorção na região do UV-visível mostrou que o comprimento de onda máximo dos ésteres esteve no intervalo de 338-340 nm. Não foi notada nenhuma mudança significativa decorrente do aumento do número de unidades de metileno na

cadeia alcóxi, portanto, a fluorescência foi atribuída ao núcleo rígido. Os compostos apresentaram intensa fotoluminescência entre 418-424 nm.

Em 2017, em uma segunda publicação, Muhammad e colaboradores prepararam moléculas líquido-cristalinas a partir de ácidos carboxílicos como intermediários para futura obtenção de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral. Foram sintetizados os ácidos alcoxi/halostirilbenzóicos (**3a-r**) com cadeias alcóxi de um (01) a doze (12) átomos de carbono para entender o efeito do comprimento das cadeias nas propriedades térmicas, mesomórficas e fotofísicas. Além disso, foram sintetizados derivados de cadeia ramificada e produtos halogenados para comparação. O esquema reacional está representado na **Figura 20**:

**Figura 20.** Esquema sintético proposto por Muhammad e colaboradores (2017)



**Esquema** . Síntese de ácidos alcoxi / halostyrylbenzoic (**3a - r**). Condições de reação: (i) NaOH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt; (ii) NaOH / THF / H<sub>2</sub>O, refluxo.

**Fonte:** MUHAMMAD et al., 2017

Por TGA foi possível determinar que os ácidos de cadeia linear (**3j-n**) foram estáveis com temperatura de decomposição acima de 290 °C. As análises por DSC mostraram que os compostos com cadeia alcóxi até três átomos de carbono (**3a-c**) não foram mesomórficos, pois apresentaram apenas transição cristal-isotrópico (Cr-I), assim como compostos de cadeia linear e ramificada (**3d-f**). Nos termogramas dos compostos (**3g-i**) houve o surgimento de três picos: o primeiro a baixas temperaturas proveniente de alterações estruturais no sólido cristalino, o segundo mais intenso referente a transição de fusão e um terceiro pico de menor intensidade devido a decomposição do composto na fase nemática antes do início da fase líquida isotrópica.

Os ácidos a partir de sete átomos de carbono na cadeia alcóxi (**3j-n**) foram os únicos a apresentarem mesofases enantiotrópicas.

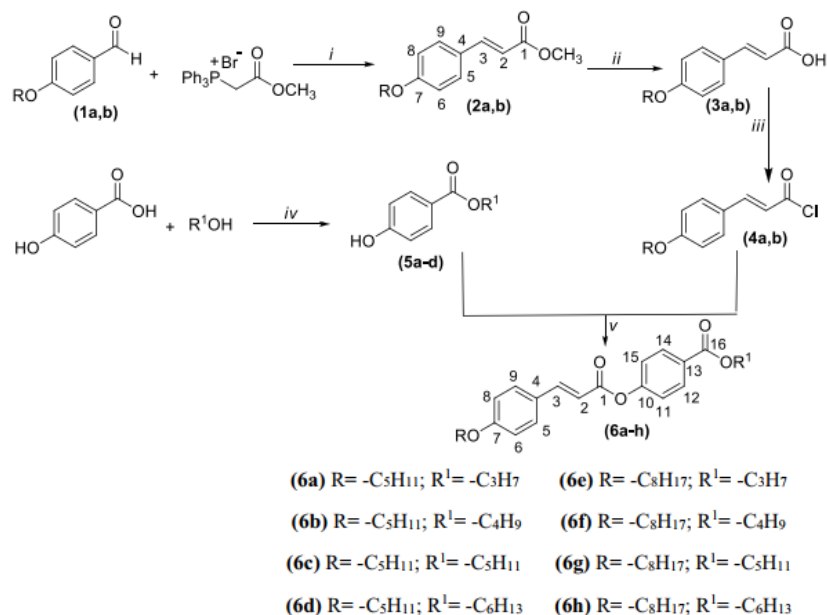
O estudo de MOLP mostrou texturas características de mesofases nemática e esmética. Nos ácidos com cadeia alcóxi C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> (**3d-i**) foi vista a textura *Schlieren* de fase nemática, sendo monotrópica, pois ocorre decomposição antes do ponto de clareamento. Já os homólogos com cadeia C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> (**3j-n**) exibiram textura *Schlieren* de esmético C e uma fase esmética de ordem superior. A fase nemática foi formada após a fusão do composto, e apresentou uma curta faixa de mesomorfismo, sendo seguido pela isotropização (transição da mesofase para o líquido isotrópico) e resultando em um único pico largo ao invés de dois picos distintos de fusão e isotropização como visto no DSC.

O comportamento fotofísico dos ácidos foi investigado em solução. Os espectros de absorção UV-visível mostraram que todos os ácidos substituídos por grupamentos alcóxi (**3a-n**) tiveram apenas um comprimento de onda máximo na faixa de 333-337 nm, enquanto os compostos com átomos de halogênio (**3o-r**) exibiram um máximo central em torno 319-324 nm decorrente do efeito hipsocrômico. Os ácidos sintetizados possuem uma estrutura totalmente conjugada, entre o par de elétrons livres do oxigênio do alcóxi ou do halogênio, os anéis benzênicos e o grupo carboxila. Essa conjugação estendida diminuiu a diferença de energia entre o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e o LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), refletindo em absorções mais fortes com altos valores de absorvidade molar decorrentes das transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$ .

O estudo de fluorescência foi realizado em solução e os comprimentos de onda de excitação foi de 333 nm para ácidos substituídos com grupo alcóxi e 322 nm com substituintes halogênicos. Todos os ácidos apresentaram fluorescência azul e a faixa de  $\lambda_{\text{max}}$  de 408-416 nm para os alcoxiácidos e 380-386 nm para os haloácidos.

No artigo publicado por Tabassum e colaboradores (2021) são apresentadas oito moléculas líquido-cristalinas derivados do sistema alcoxicarbonilfenil-4-alcoxicinamato (**6a-h**). A síntese foi planejada com o intuito de inserir nas moléculas duas cadeias alquílicas terminais diferentes (alcoxi e éster) em ambos os lados do núcleo rígido, constituído por dois anéis de benzeno, com grupo cinamato entre eles, conforme mostrado na **Figura 21**:

**Figura 21.** Esquema sintético proposto por Tabassum e colaboradores (2021)



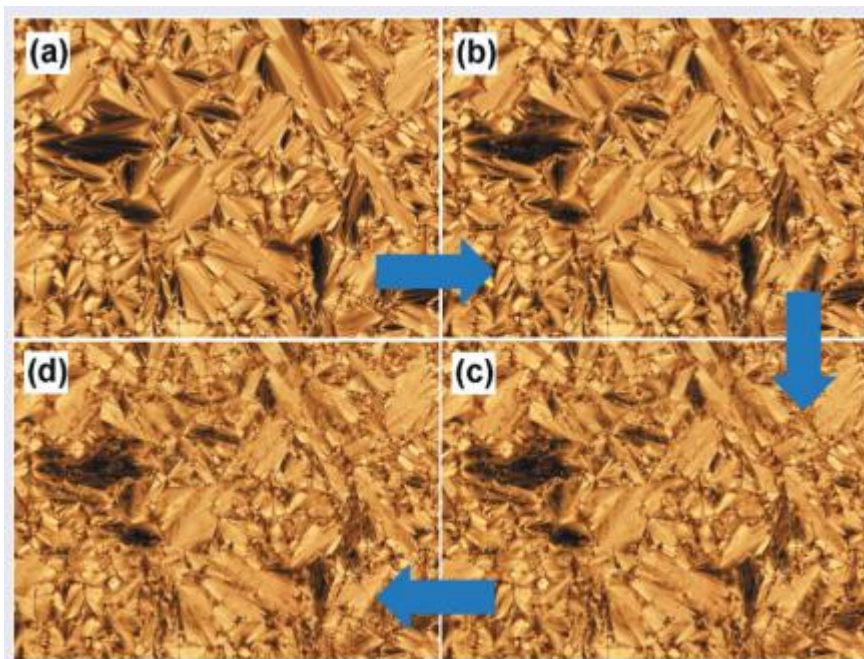
**Scheme 1.** Synthesis of (4-alkoxycarbonyl)phenyl 4'-alkoxycinnamates (**6a-h**). Reaction conditions: (i) NaOH/DCM/0°C (ii) NaOH/H<sub>2</sub>O/THF/reflux (iii) SOCl<sub>2</sub>/reflux (iv) conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cat.)/reflux (v) TEA/THF/reflux.

**Fonte:** TABASSUM et al., 2021

O objetivo foi variar o tamanho das cadeias alquílicas em ambos os lados do núcleo, a fim de encontrar os comprimentos ideais capazes de estabilizar as mesofases, com vista no alinhamento de cristais líquidos de baixa massa molecular. Todos os compostos exibiram alta estabilidade térmica com temperatura de decomposição acima de 280 °C.

As texturas de *Schlieren*, em forma de leque e de leque quebrado capturadas por MOLP mostraram a presença de mesofases nemática e esmélicas A e C. A maior parte dos compostos apresentaram monotropismo com mesofase do tipo esmélica A ou C. Somente o membro de cadeia mais curta (**6a**) exibiu ambas as mesofases nemática e esmélica A e apresentou mesomorfismo enantiotrópico. Fase esmélica C monotrópica foi observada para os compostos com grupo octiloxi (**6f-h**) com uma transição de segunda ordem SmA-SmC detectada apenas por MOLP, como apresentado na **Figura 22**.

**Figura 22.** Fotomicrografias da transição SmA-SmC do composto **6g** no resfriamento: (a) SmA a 66 °C, (b) SmA a 54 °C, (c) SmC a 50 °C e (d) SmC a 48 °C

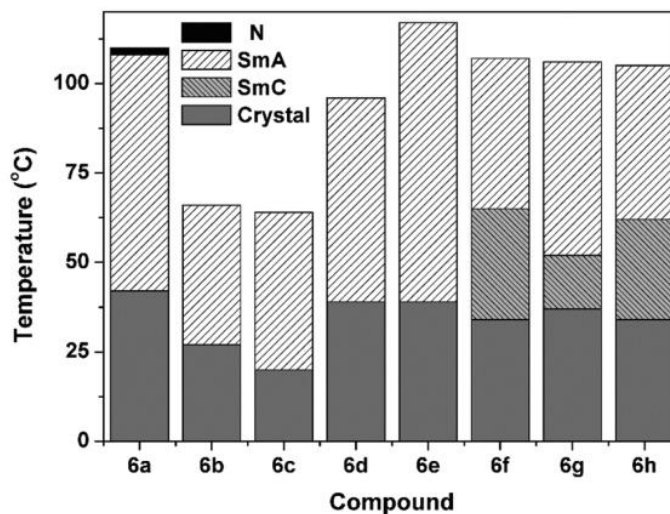


**Fonte:** TABASSUM et al., 2021

A análise por DSC confirmou as transições de mesofases vistas no MOLP, exceto a transição SmA-SmC. O comportamento líquido-cristalino se mostrou dependente do comprimento das cadeias laterais flexíveis ligadas ao núcleo. Nos compostos contendo o grupo pentiloxi (**6a-d**), o alongamento da cadeia alcóxi refletiu no mesomorfismo exclusivamente esmétrico, os pontos de fusão não foram significativamente afetados e as temperaturas de cristalização sofreram uma diminuição expressiva. Nos compostos com grupo octiloxi (**6e-h**), além do alongamento da cadeia favorecer em exclusividade a fase esmétrica A, surgiu a mesofase esmétrica C em **6f-h**, os pontos de fusão sofreram redução e os pontos de clareamento aumentaram.

A introdução de dois grupamentos carbonílicos excluiu grande parte do comportamento nemático para esses compostos, pois majoritariamente observou-se as fases SmA e SmC. Os compostos com grupo octiloxi exibiram uma maior faixa de mesomorfismo quando comparadas as cadeias pentiloxi, devido a maior anisometria das estruturas. O comportamento mesomórfico da série pode ser observado na **Figura 23**.

**Figura 23.** Comportamento mesomórfico da série proposta por Tabassum e colaboradores (2021) no resfriamento



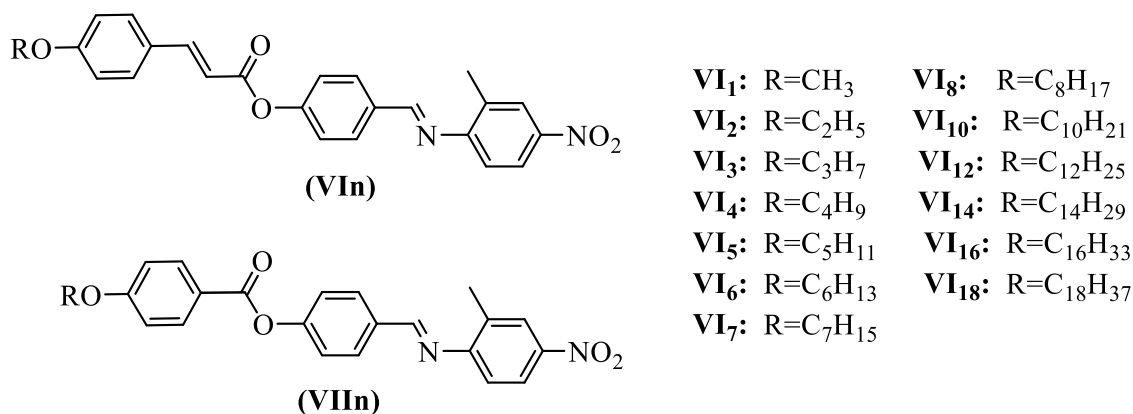
Fonte: TABASSUM et al., 2021

No estudo de difração de raios X em diferentes temperaturas foram observados na região de pequeno ângulo dois picos de reflexão para todos os compostos numa relação  $d_{001}/d_{002} \approx 2$ , confirmando a característica organizacional lamelar das mesofases esmélicas. A razão  $d_{001}/L$  mostrou que o espaçamento entre camadas ( $d_{001}$ ) é um pouco maior que o comprimento molecular ( $L$ ) e foi atribuído a um forte empacotamento molecular antiparalelo dentro das camadas, que induziu o movimento interno dos grupos terminais e resultou nesse aumento. Foi constatado que, a distância intercamada medida não foi fortemente afetada na fase SmC e, portanto, o DRX não foi capaz de distinguir a fase SmC, todavia no pico  $d_{001}$  há uma clara descontinuidade entre a transição de fase SmA para SmC em diferentes temperaturas.

Koshti e colaboradores (2022) prepararam duas séries homólogas derivados de base de *Schiff* com as porções centrais cinamatos (**série VIIn**) e éster (**série VIIIn**) e grupos lateral (metil) e periférico (nitro). O objetivo foi comparar a transição de fases das duas séries e avaliar o efeito das porções cinamato e éster e da substituição lateral no comportamento mesomórfico. Os compostos das séries estão representados na **Figura 24**.



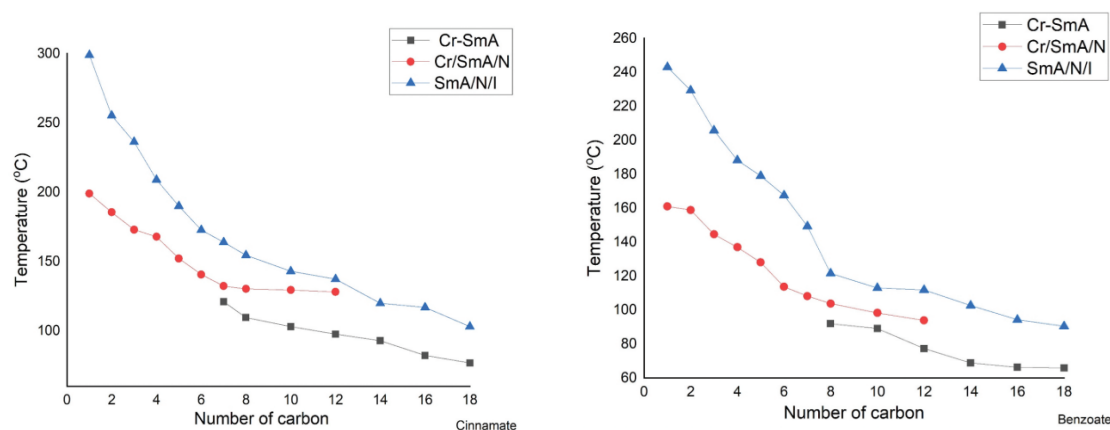
**Figura 24.** Compostos finais sintetizados por Koshti e colaboradores (2022)



**Fonte:** Elaborado pela autora

Todos os compostos das séries são mesogênicos. A série **VI<sub>n</sub>** apresentou mesomorfismo com texturas no formato de gotículas, característico de nemática e focal cônico de esmétrico A e a série **VII<sub>n</sub>** textura *Schlieren* de nemático e focal cônico de esmétrico A. Os compostos **VI<sub>1-12</sub>** e **VII<sub>1-12</sub>** exibiram mesofase nemática enantiotrópica. Os homólogos **VI<sub>7-18</sub>** e **VII<sub>8-18</sub>** apresentaram mesofase esmétrica A enantiotrópica. Compostos **VI<sub>7-12</sub>** e **VII<sub>8-12</sub>** exibiram tanto a mesofase esmétrica A enantiotrópica quanto a nemática. O comportamento de fase das séries está representado na **Figura 25** a seguir.

**Figura 25.** Comportamento de fase das séries **VI<sub>n</sub>** (esquerda) e **VII<sub>n</sub>** (direita) proposta por Koshti e colaboradores (2022)



**Fonte:** KOSHTI et al., 2022

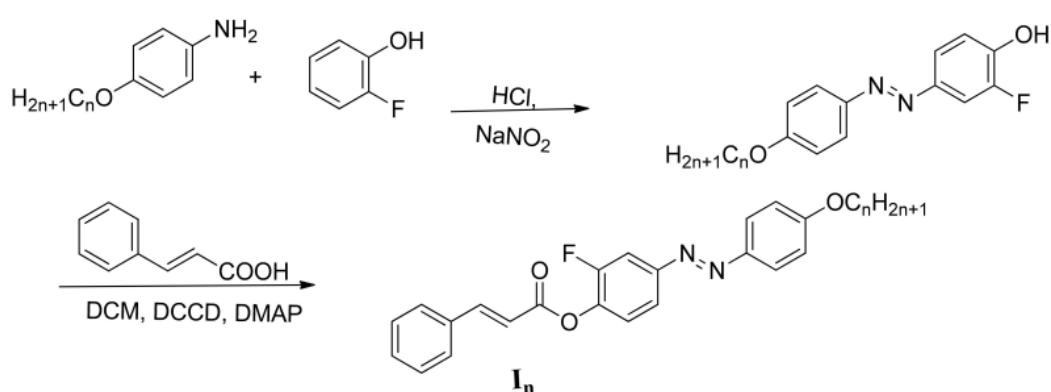
O estudo por DSC mostrou que os valores de entalpia de transição foram maiores que as entalpias de fusão, principalmente para a série **VII<sub>n</sub>**. Neste trabalho foi verificado que o

acréscimo de polarizabilidade do núcleo (porção mesogênica) decorreu da presença da unidade central cinamato, que aumentou o comprimento da molécula e a estabilidade das mesofases nemática e esmética A em comparação com a unidade central éster. Além disso, também foi observada uma diminuição constante na temperatura de clareamento devido ao alongamento da cadeia alcóxi, o que resultou no aumento da anisometria e na diminuição das interações entre as unidades mesogênicas.

A espectroscopia de absorção molecular em solução mostrou 2 picos na região do UV-vis para a série **VIIn**, o primeiro da transição  $\pi$ - $\pi^*$  em 280 nm atribuído a deslocalização de elétrons do oxigênio do alcóxi para o núcleo aromático e o segundo da transição  $n$ - $\pi^*$  em 317 nm resultado da extensão de conjugação devido à ligação de éster de cinamato. A série **VIIIn** mostrou apenas um pico em 256 nm da transição  $\pi$ - $\pi^*$ . Os autores não relataram o fenômeno de fluorescência para esses materiais.

Al-Mutabagani e colaboradores (2021) investigaram uma série de moléculas (**In**) líquidas-cristalinas não simétricas fluoradas lateralmente, contendo a ligação cinamato, derivadas de 2-fluoro-4-(4-(alcoxi)fenil)diazenil)fenilcinamato (**Figura 10**), com o objetivo de avaliar as propriedades ópticas e mesomórficas. Para tanto, eles variaram o comprimento da cadeia alcóxi terminal ( $C_6$ ,  $C_8$  e  $C_{16}$ ) e mantiveram fixa a posição meta para o átomo de flúor em relação ao grupamento azo.

**Figura 26.** Esquema sintético proposto por Al-Mutabagani e colaboradores (2021)



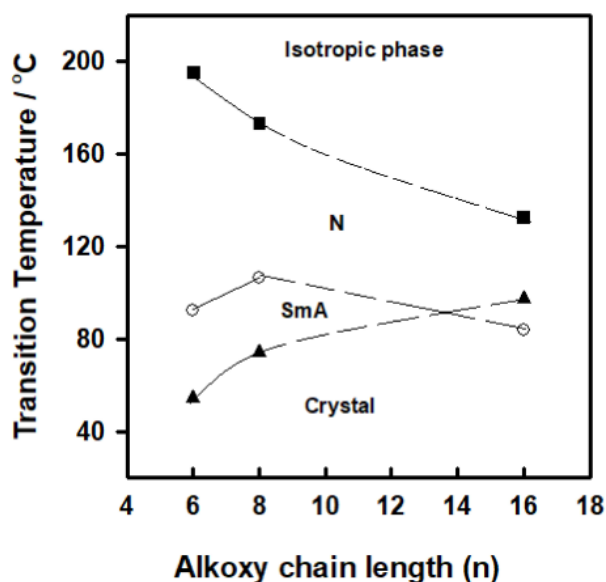
**Fonte:** AL-MUTABAGANI et al., 2021

O estudo por MOLP revelou um comportamento dimórfico, em que as mesofases nemática e esmética A foram observadas em todos os derivados investigados. Os compostos de cadeia curta, **I<sub>6</sub>** e **I<sub>8</sub>**, mostraram mesofase esmética A monotrópica e nemática enantiotrópica,

enquanto o derivado de cadeia mais longa, **I<sub>16</sub>**, exibiu fases nemática e esmética A enantiotrópicas.

A análise por DSC mostrou que as transições de fusão das moléculas da série tiveram um comportamento irregular, ou seja, não dependeram do comprimento da cadeia alcóxi. Os pontos de fusão aumentaram à medida que a polarizabilidade das moléculas aumentou, sendo assim, foram dependentes da forma molecular, como pode ser acompanhado na **Figura 27**. Esse comportamento foi observado porque, geralmente, a forma molecular, a polarizabilidade e o momento de dipolo são afetados pela natureza eletrônica dos grupos terminais, com isso as propriedades mesomórficas são influenciadas pela adição de grupos polares ou pela polarizabilidade de porções mesogênicas. Foi observado, também, que a estabilidade térmica da mesofase esmética A aumentou e da fase nemática diminuiu em função do comprimento da cadeia alcóxi. Essa tendência foi decorrente do aumento das interações de van der Waals entre as cadeias com o alongamento do comprimento, que resultou na formação de mesofases mais organizadas, como é o caso da esmética A e, conseqüentemente, na redução da faixa nemática. Dessa forma, a faixa de mesofase e a estabilidade da série aumentou na seguinte ordem: **I<sub>6</sub>** > **I<sub>8</sub>** > **I<sub>16</sub>**.

**Figura 27.** Comportamento mesomórfico para a série proposta por Al-Mutabagani e colaboradores (2021) no aquecimento

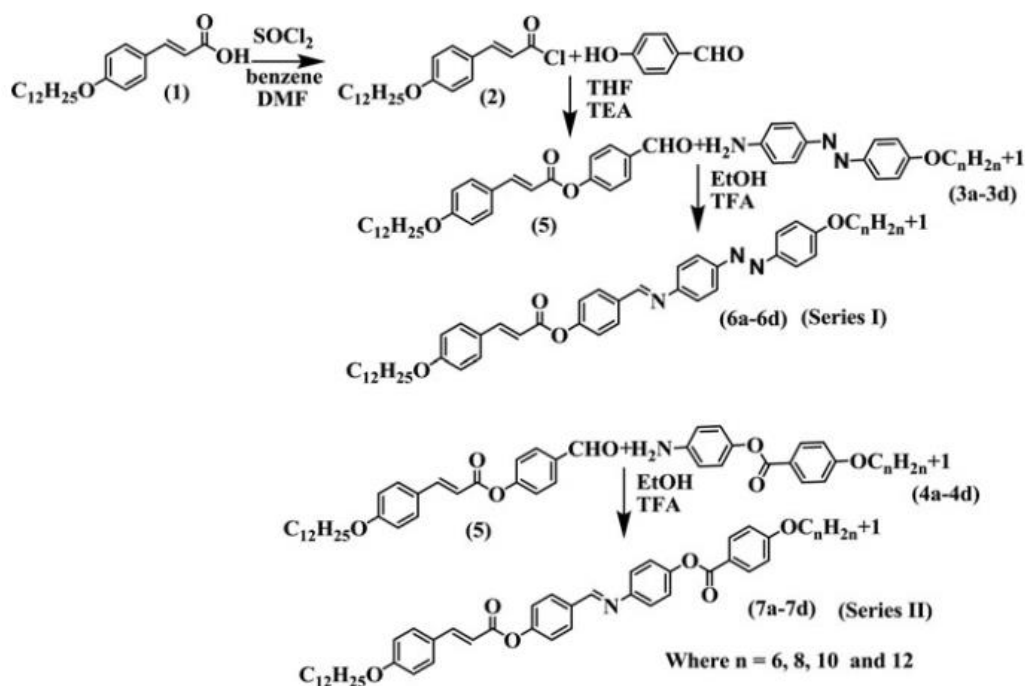


Fonte: AL-MUTABAGANI et al., 2021

Os pesquisadores Selvarasu e Kannan (2017) publicaram duas séries (**6a-d** e **7a-d**) de cristais líquidos termotrópicos calamíticos, contendo cinamato conectado à base de *Schiff* com

ligações azo e éster, variando o comprimento da cadeia alcóxi em uma das extremidades da molécula (**Figura 28**).

**Figura 28.** Esquema sintético proposto por Selvarasu e Kannan (2017)

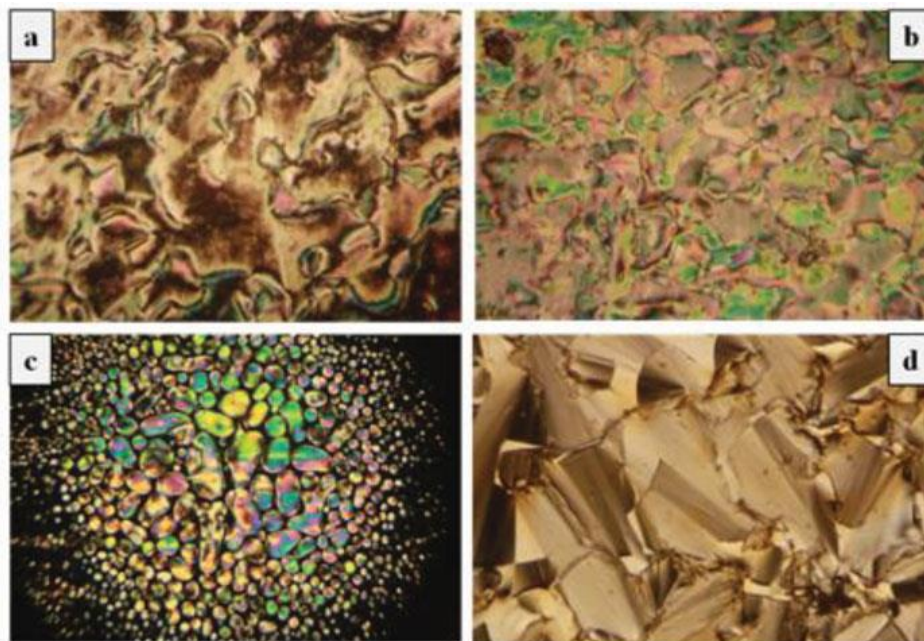


**Fonte:** SELVARASU; KANNAN, 2017

O estudo foi baseado em trabalhos anteriores, onde os pesquisadores perceberam a importância da introdução da cadeia terminal dodeciloxi e dos grupos funcionais azo e éster para as propriedades mesomórficas. Com isso, eles sintetizaram as séries **6a-d** (azo) e **7a-d** (éster) mantendo a cadeia dodeciloxi fixa no lado esquerdo e variaram o comprimento das cadeias alquílicas em 6, 8, 10 e 12 no lado direito e obtiveram propriedades líquidas cristalinas melhoradas, em que foi possível avaliar a estabilidade das mesofases.

Durante o resfriamento no MOLP, os compostos de ambas as séries apresentaram a seguinte tendência: moléculas com 6 e 8 átomos de carbono apresentaram textura *Schlieren* que coalesceram de pequenas gotículas e, em seguida, formaram a textura focal cônica da fase esmética A. Homólogos superiores com 10 e 12 carbonos exibiram a textura *Schlieren* de nemática e a forma de leque quebrado (*broken fan-shaped*) típica de esmética C, a **Figura 29** apresenta exemplos de fotomicrografias para o composto **6d**. Dessa forma, o comportamento mesomórfico foi controlado, principalmente, pelo comprimento da cadeia alcóxi e pelo caráter do grupo olefínico contido na porção cinamato.

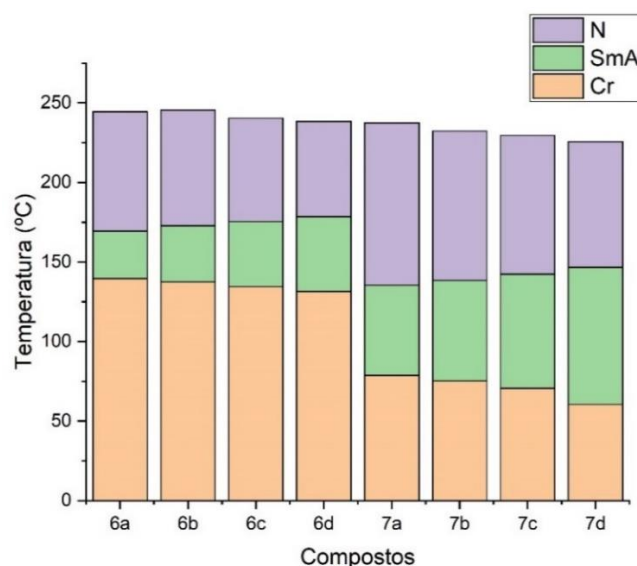
**Figura 29.** Fotomicrografias do composto **6d**: (a) Textura nemática no aquecimento a 247,5 °C; (b) Textura *Schlieren* de nemática no aquecimento a 258°C; (c) Textura *Schlieren* que coalesceram de pequenas gotículas no resfriamento 262,4 °C; (d) Textura *broken fan-shaped* da fase esmética C no resfriamento a 196 °C



**Fonte:** SELVARASU; KANNAN, 2017

A análise de DSC confirmou que todos os compostos exibiram mesofases calamíticas com amplas faixas mesomórfica. Observou-se que as temperaturas de transição cristal-esmético A diminuem com o aumento do comprimento da cadeia alcoxi terminal em **7a-d**, enquanto as temperaturas de transição nemático-isotrópico aumentam levemente. Por outro lado, os derivados do grupo azo **6a-d**, não apresentaram redução significativa na temperatura de fusão com o aumento da cadeia alquílica. A estabilidade térmica da mesofase foi alargada com a presença do grupo cinamato causado pelo aumento no comprimento e na polarizabilidade da molécula, sendo observadas temperaturas de clareamento acima de 275 °C. Sendo assim, o aumento da polarizabilidade decorrente do crescimento da cadeia e do grupo éster contribuiu para a exibição de mesofase esmética C. A série **7a-d** comparada a **6a-d** apresentou melhores propriedades térmicas atribuído a inserção do grupo funcional éster. O comportamento mesomórfico dos compostos das séries **I e II** está descrito na **Figura 30**.

**Figura 30.** Comportamento mesomórfico das séries **I e II** proposta por Selvarasu e Kannan (2017) no resfriamento

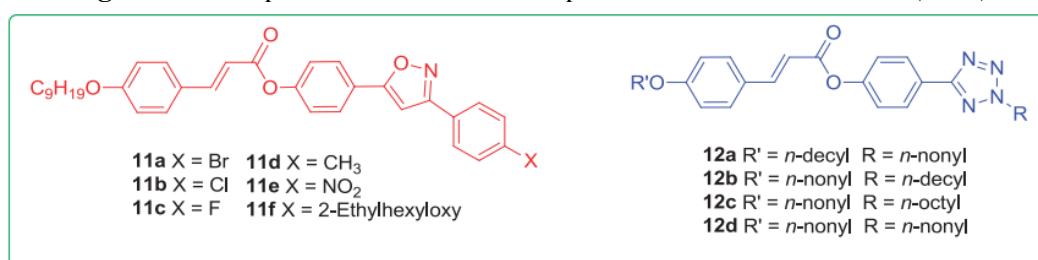


**Fonte:** Elaborado pela autora

A espectroscopia de absorção molecular em solução mostrou 3 bandas na região do UV-vis para a série **6a-d** (azo), entre 260-440 nm correspondendo a transição  $\pi-\pi^*$  da porção mesogênica, a segunda banda muito fraca em 487 nm da transição  $n-\pi^*$  e a terceira em 273 nm da isomerização da dupla ligação do cinamato. Não foi relatado o fenômeno de fluorescência para esses materiais.

Da Rosa e colaboradores (2016) sintetizaram duas séries de cristais líquidos híbridos (HLCs) de ésteres isoxazolilcinâmico (**11a-f**) e tetrazolilcinâmico (**12a-d**), **Figura 31** e analisaram seu comportamento mesomórfico. Os HLCs foram formados pela junção de dois núcleos rígidos, o ácido cinâmico e o heterociclo isoxazol ou tetrazol, resultando em um único núcleo mesogênico. Os núcleos rígidos tiveram suas propriedades líquidas-cristalinas alteradas com a combinação de novas porções orgânicas.

**Figura 31.** Compostos finais sintetizados por Da Rosa e colaboradores (2016)



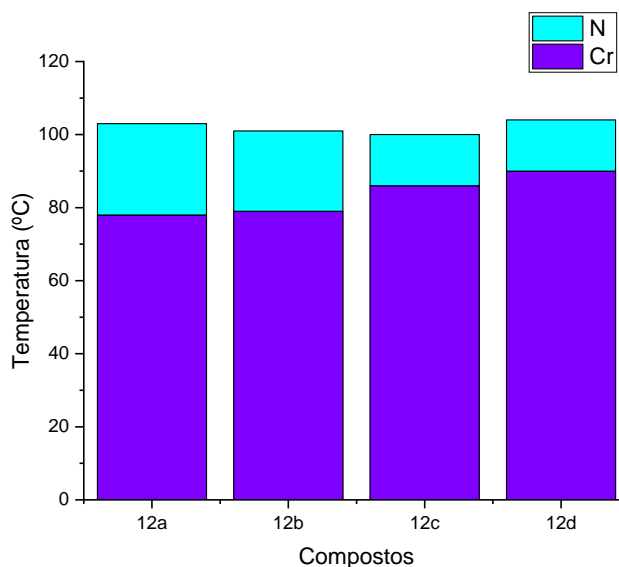
**Fonte:** DA ROSA et al., 2016

O experimento por MOLP apontou a predominância do comportamento esmetogênico para a série de isoxazolilcinamatos (**11a-f**), com texturas leque focal cônica e domínios homeotrópicos de mesofase esmética A e textura *Schlieren* de esmética C. A textura *Schlieren* de nemática esteve presente apenas nos ésteres **11c** e **11d**, contendo substituintes laterais flúor e metila, respectivamente. De outra maneira, o tamanho e a polaridade do grupo terminal -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub> e -EH (etilhexil) induziu a mesofase esmética. Os compostos da série de tetrazolilcinamatos (**12a-d**) exibiram exclusivamente o comportamento nematogênico com textura *Schlieren*.

A análise por DSC revelou para a série de isoxazolilcinamatos (**11a-e**) grandes faixas de mesofase, com destaque para **11e** ( $\Delta T_{SmA} = 196$  °C) e altas temperaturas de clareamento (> 250 °C), exceto para o composto **11f**, no entanto, todos os demais sofreram decomposição acima dessa temperatura. A série de tetrazolilcinamatos (**12a-d**) apontou estreitas faixas de mesofase nemática, com máximo para o composto **12a** ( $\Delta T_N = 25$  °C) e comportamento enantiotrópico ou monotrópico.

A natureza do heterociclo (isoxazol ou tetrazol) foi um fator importante para as temperaturas de transição, no geral, os isoxazolilcinamatos apresentaram maiores pontos de fusão e clareamento devido ao aumento de polaridade e rigidez em relação aos tetrazolilcinamatos. A larga faixa de mesofase para os isoxazolilcinamatos foi devido a combinação dos grupos terminais com a unidade 3,5-diarilisoaxazol, que contribuiu para a estabilização da mesofase por interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e interações dipolares fortes. Em outras palavras, a presença do anel isoxazol favoreceu as propriedades líquido-cristalinas em detrimento do heterociclo tetrazol. Todavia, os isoxazolilcinamatos **11a-f** foram instáveis no primeiro ciclo de aquecimento e sofreram decomposição durante o processo, por isso não foi possível obter as transições e energias no ciclo de resfriamento. O comportamento mesomórfico dos compostos **12a-d** no resfriamento está descrito na **Figura 32**.

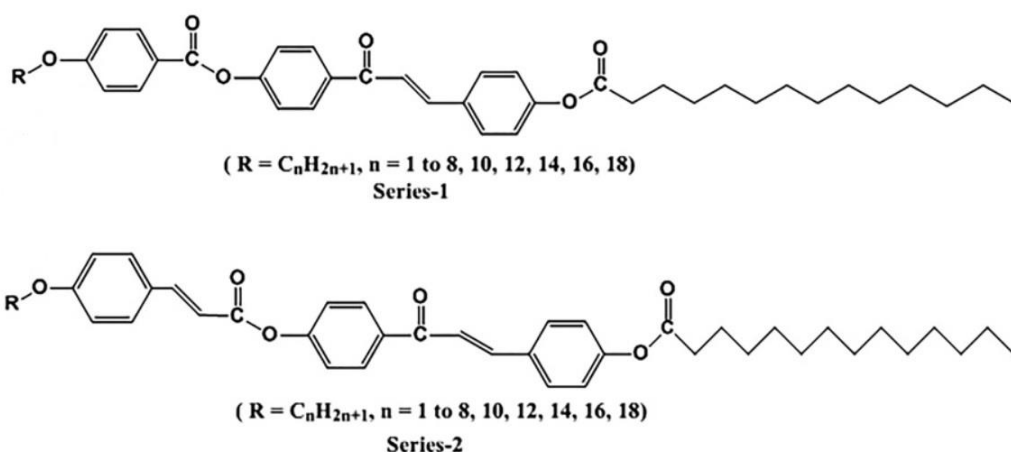
**Figura 32.** Comportamento mesomórfico da série (12a-d) proposta por Da Rosa e colaboradores (2016) no resfriamento



**Fonte:** Elaborado pela autora

Kashyap e colaboradores (2019) investigaram o efeito dos grupos de ligação e das cadeias laterais variáveis nas propriedades mesomórficas do cristal líquido calamítico, através do estudo comparativo de duas séries homólogas de benzoato e cinamato. As séries são baseadas em três grupos de ligação (éster, cinamato e chalcona), cada uma contém dois grupos e diferem apenas no primeiro deles (éster ou cinamato), como exemplificado na **Figura 33**.

**Figura 33.** Compostos finais sintetizados por Kashyap e colaboradores (2019)



**Fonte:** KASHYAP et al., 2019

O estudo por MOLP apontou que, na série 1, os compostos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> não apresentaram propriedades líquidas cristalinas, assim como C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> na série 2. Nessas estruturas percebe-se

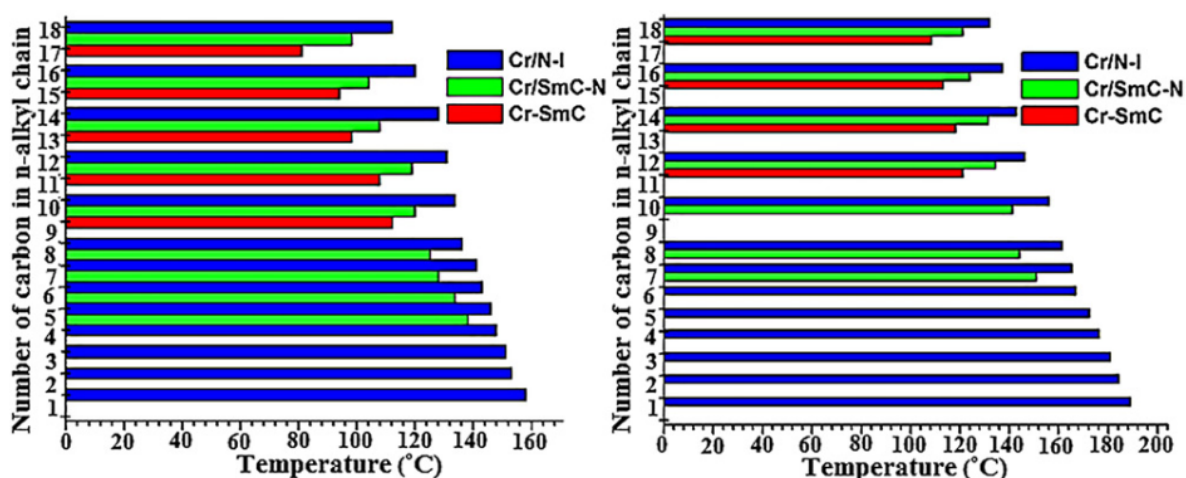


que a anisometria não foi suficiente para o surgimento da fase cristal líquido. Os compostos **C**<sub>5</sub>-**C**<sub>18</sub> da série **1** e **C**<sub>7</sub>-**C**<sub>18</sub> da série **2** mostraram mesofase nemática enantiotrópica (textura *Schlieren*). Cadeias alcóxi mais longas de ambas as séries exibiram mesofase esmética C enantiotrópica (textura de leque quebrado), **C**<sub>10</sub>-**C**<sub>18</sub> na série **1** e **C**<sub>12</sub>-**C**<sub>18</sub> na série **2**. Observou-se que a formação da mesofase foi dependente do comprimento da cadeia alcóxi, pois alterou a flexibilidade e anisometria das moléculas.

A análise por DSC mostrou transições para mesofase no aquecimento e no resfriamento (enantiotrópicas). Tanto a série **1** (chalcona-éster) quanto a série **2** (chalcona-cinamato) exibiram boa estabilidade térmica para as mesofases nemática e esmética C. As temperaturas de fusão diminuíram com o aumento do comprimento da cadeia, na série **1**, **C**<sub>5</sub> apresentou 139,5 °C e **C**<sub>18</sub> 79,2 °C, enquanto na série **2**, **C**<sub>7</sub> esteve em 151,6 °C e **C**<sub>18</sub> em 105,6 °C, sendo menores para a série **1**.

No geral, a curva de transição nemático-isotrópico mostrou maior estabilidade térmica em comparação com as outras transições. As temperaturas de clareamento também reduziram com o aumento da cadeia, na série **1**, **C**<sub>5</sub> apresentou 148,9 °C e **C**<sub>18</sub> 110,9 °C, enquanto na série **2**, **C**<sub>7</sub> esteve em 166,9 °C e **C**<sub>18</sub> em 130,9 °C, sendo menores para a série **1**. A diminuição gradual das temperaturas de fusão e clareamento com o aumento do comprimento da cadeia foi explicado pela redução das interações de Van der Waals entre os núcleos fenil aromático e a flexibilidade das longas cadeias alcóxi. O comportamento mesomórfico das séries **1** e **2** está representado pelo gráfico de barras da **Figura 34** a seguir.

**Figura 34.** Comportamento mesomórfico das séries **1** (esquerda) e **2** (direita) proposta por Kashyap e colaboradores (2019) no aquecimento



Fonte: KASHYAP et al., 2019

Os trabalhos apresentados nessa revisão bibliográfica mostram claramente que a unidade cinamato é um importante bloco de construção para cristais líquidos termotrópicos calamíticos (CLTC). Esse fragmento consegue conferir às moléculas o formato alongado desejável para CLTC e fornece as interações do tipo dipolo-dipolo capazes de estabilizar as mesofases. É possível observar que normalmente utiliza-se o grupo cinamato em conjunto com outros grupos funcionais como azo, iminas, alcenos, éteres ou heterociclos tetrazol e isoxazol. Em função de tudo o que foi visto, a revisão de literatura apontou um caminho para a realização do presente trabalho, no qual será investigada propriedades térmicas e mesomórficas de moléculas, nas quais a unidade arilalcoxicinamato estará combinada com o grupamento éster.

### 3. OBJETIVOS

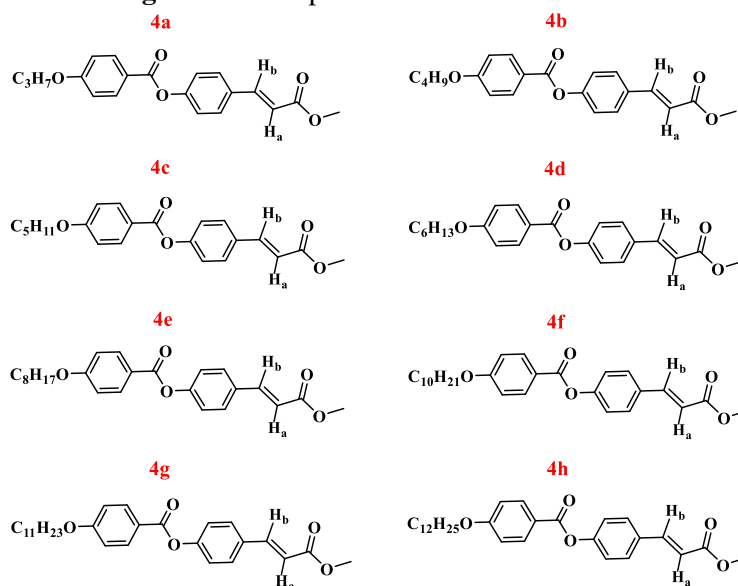
#### 3.1 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho é o estudo da influência de grupos éster e cinamato para os compostos derivados do 4-arilalcocinamatos de metila nas propriedades térmicas e líquido-cristalinas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Discutir a síntese dos compostos finais **4a-h** (Figura 35);
2. Analisar os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) para confirmar a estrutura dos compostos de interesse;
3. Avaliar a estabilidade térmica das moléculas-alvo por análise termogravimétrica (TGA);
4. Verificar o efeito causado pelas unidades éster e cinamato na obtenção de cristais líquidos termotrópicos calamíticos com ampla faixa de mesomorfismo.
5. Estudar a organização molecular dos cristais líquidos nas temperaturas das mesofases por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP);
6. Investigar e confirmar as transições de fase através das temperaturas e energias envolvidas nos processos por calorimetria diferencial de varredura (DSC);
7. Confirmar os tipos de mesofases através dos padrões de interferência por difração de raios X (DRX);

**Figura 35.** Compostos finais estudados **4a-h**



**Fonte:** Elaborado pela autora

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE CONVENCIONAL

Os compostos da série não foram efetivamente sintetizados pelo Grupo de Síntese de Materiais Moleculares Funcionais (GSMMF) do Instituto de Química na Universidade Federal da Bahia, mas tiveram suas propriedades térmicas e mesomórficas investigadas no GSMMF. Esses compostos foram preparados pelo Grupo de Pesquisa do Professor Shahid Hameed da *Quaid-i-Azam University* no Paquistão. No entanto, acredita-se ser relevante apresentar a rota sintética empregada pelos colaboradores paquistaneses para a obtenção das moléculas que serão apresentadas nesse trabalho.

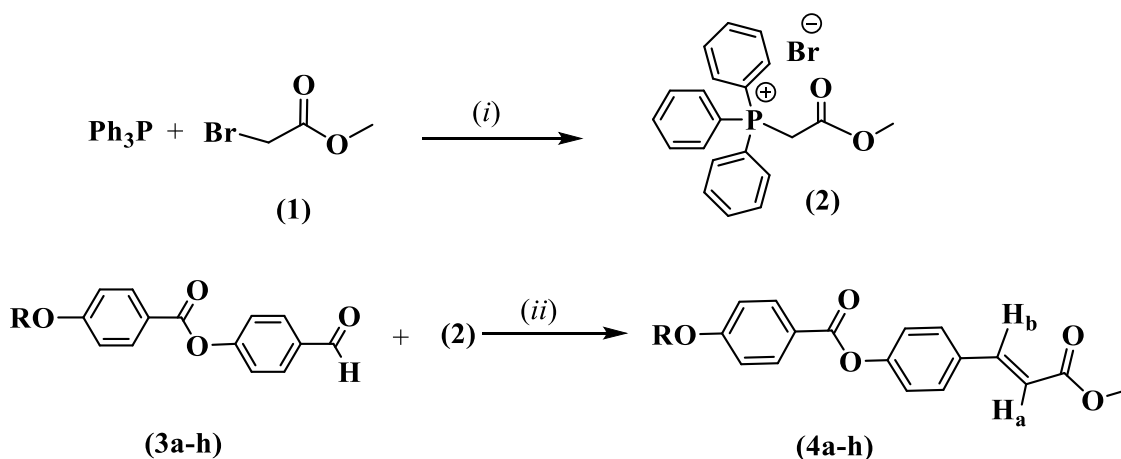
A reação de Wittig foi o método escolhido para a obtenção dos alcenos de interesse. Ela foi desenvolvida por Georg F. K. Wittig e seus colaboradores da Universidade de Heidelberg na década de 1960, rendendo a ele juntamente com o H. C. Brown o Prêmio Nobel de Química em 1979 dada a sua descoberta e suas importantes aplicações sintéticas. Essa reação tem um papel significativo na síntese orgânica, uma vez que ela substitui duas etapas na obtenção de alcenos: adição nucleofílica a aldeídos ou cetonas e a desidratação do álcool formado. Essa sequência reacional tem por desvantagem a seletividade na reação de eliminação, pois pode levar a formação de misturas de regioisômeros indesejáveis. Em contrapartida, a reação de Wittig produz alcenos de forma regioseletiva exatamente na posição que era ocupada pela carbonila e nenhum isômero do alceno é formado, exceto os isômeros *E,Z* (COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019).

No entanto, a reação de Wittig é vista em termos dos princípios da Química Verde como deficiente no que diz respeito a baixa economia atômica, porque gera como subproduto o óxido de trifenilfosfina em quantidade equimolar em relação a olefina. Este cenário é ainda mais preocupante quando a massa molecular do subproduto é maior do que o produto principal (SILVA; LACERDA; JONES JUNIOR, 2005; COSTA; PILLI, PINHEIRO, 2019). Todavia, neste trabalho construiu-se moléculas alongadas, o que minimiza parte dos problemas associados a baixa economia atômica, visto que, os alcenos produzidos possuem massa molar superior (368-495 g mol<sup>-1</sup>) ao óxido de trifenilfosfina (278 g mol<sup>-1</sup>), ou seja, temos o maior número de átomos do reagente no produto principal do que no subproduto, além do que, os produtos foram obtidos com rendimentos expressivos, que variaram de 63-67%. Contudo, apesar de certa limitação apresentada, modificações metodológicas na síntese podem atender

outros preceitos da Química Verde, como o uso de reagentes e solventes menos tóxicos, a exemplo da água como solvente na etapa de desprotonação do sal de fosfônio e a eficiência energética ao desenvolver a reação de Wittig a temperatura e pressão ambientes.

Os compostos-alvo pertencem a uma série homóloga de 4-ariloxicinamatos de metila não simétricos. A rota sintética tem início por meio da formação do sal de Wittig (**2**), tendo como substratos a trifenilfosfina e o bromoacetato de metila (**1**), gerando o brometo de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfônio (**2**). Posteriormente, o intermediário (**2**) foi submetido a reação de condensação com os 4-ariloxibenzaldeídos (**3a-h**) formando os 4-ariloxicinamatos de metila de interesse (**4a-h**), como representado no **Esquema 1**.

**Esquema 1.** Sequência reacional para a preparação de 4-ariloxicinamatos de metila (**4a-h**). Condições reacionais: (i) tolueno, 40 °C; (ii) NaOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a.



**4a:** R = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> **4b:** R = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> **4c:** R = -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> **4d:** R = -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> **4e:** R = -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
**4f:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> **4g:** R = -C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> **4h:** R = -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

A adição de ídido de fósforo ao aldeído converte a carbonila (C=O) em alceno (C=C), assim a reação de Wittig foi utilizada nesse trabalho para prolongar o tamanho da molécula, uma vez que introduz uma ligação dupla carbono-carbono produzindo alcenos, que por consequência aumenta a conjugação da estrutura com os anéis benzênicos e o grupo carbonil. O resultado dessa conjugação reflete na polarizabilidade da molécula com propriedade líquido-cristalina e consequentemente melhora o seu empacotamento. Através dessa síntese, também, foi inserido na estrutura do composto o grupamento éster (proveniente do haleto de alquila). Os ésteres estão entre os derivados dos ácidos carboxílicos mais adequados para induzir a formação das fases líquido-cristalinas (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998).

#### 4.1.1 Mecanismo de formação do sal de Wittig

Na primeira etapa ocorre a reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ) entre a trifenilfosfina (**1**) e o haleto de alquila (**2**). O par de elétrons livres do átomo de fósforo promove o ataque na retaguarda do carbono eletrofílico do haleto, numa etapa concertada, levando ao rompimento da ligação carbono-halogênio e na migração do par de elétrons da ligação para o átomo de bromo, que é eliminado como um bom grupo abandonador na forma do íon brometo.

Na segunda etapa da reação, o sal de Wittig com carga positiva sobre o átomo de fósforo tetravalente (**3**) é um grupo retirador de densidade eletrônica sobre o acetato de metila, o que torna o hidrogênio  $\alpha$  ácido. O hidróxido de sódio (NaOH) atua como base abstraindo o próton do  $-CH_2-$  formando o ílideo de fósforo (**4**), que é uma espécie estável, pois a carga negativa do carbono pode ser deslocalizada por ressonância formando uma dupla ligação com o fósforo, levando a uma segunda estrutura canônica, ilideno (**5**) (COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019; MCMURRY, 2012).

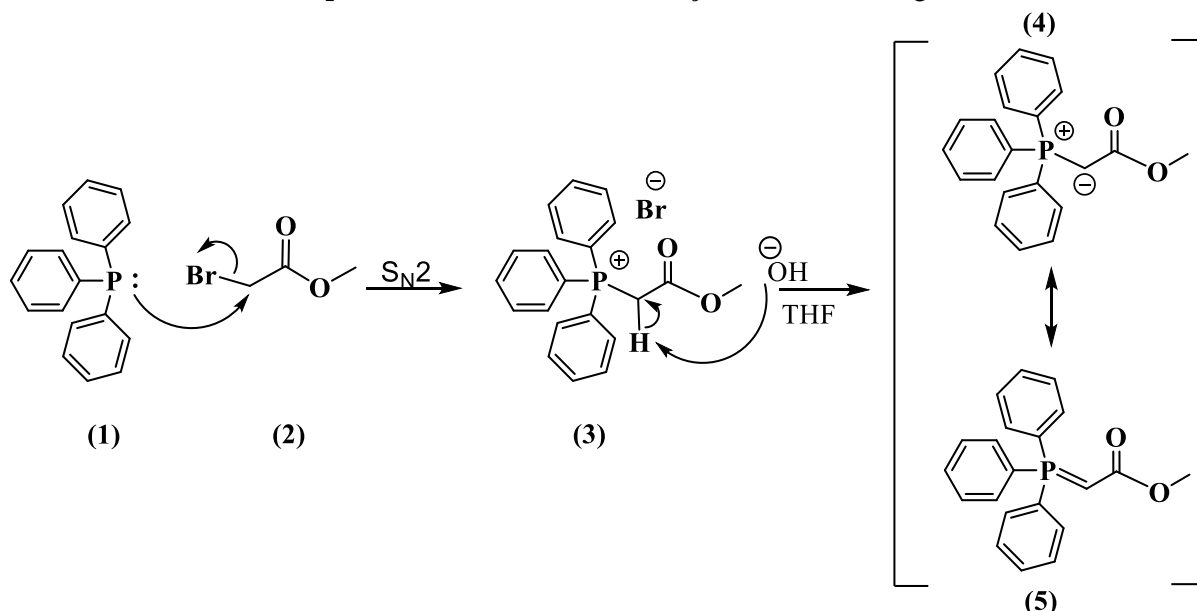
O sal de fosfônio é completamente desprotonado na presença de uma base forte quando se têm um haleto de alquiltrifenilfosfônio, porque esta é uma espécie fracamente ácida. No entanto, a força da base necessária para a desprotonação do sal de Wittig depende do  $pK_a$  do hidrogênio no carbono  $\alpha$  ao átomo de fósforo. A acidez desse hidrogênio é afetada pela natureza do grupo R. Grupos R retiradores de elétrons, como  $-CHO$ ,  $-COR$ ,  $-CO_2R$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ , tornam o  $pK_a$  do hidrogênio  $\alpha$  menores do que o da água e requerem bases moderadas ou fracas para a sua completa desprotonação (CAREY; SUNDBERG, 2008; COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019). Neste trabalho, o haleto de alquila de partida (bromoacetato de metila) possui o grupo acila como retirador de densidade eletrônica sobre o próton do  $-CH_2-$ , tornando o hidrogênio ácido, o que justifica o uso do hidróxido de sódio como base ao invés do *n*-butil-lítio (*n*-BuLi), por exemplo.

A presença de grupos R é um dos responsáveis pela formação de um ílideo estabilizado ou não-estabilizado, ou seja, substituintes R = hidrogênio, alquil ou aril formam íldeos bastante reativos e considerados não-estabilizados, já os substituintes R retiradores de elétrons, como alcoxycarbonila ou acila geram íldeos menos reativos e ditos estabilizados (CAREY; SUNDBERG, 2008; COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019).

Dessa forma, duas estruturas de ressonância podem ser escritas para as fosforanas, no entanto estudos experimentais (RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e  $^{31}P$ ) e teóricos apontam que a forma canônica dipolar do ílideo (**4**) contribui mais para o híbrido de ressonância do que a forma neutra ilideno

(5), devido a sua capacidade de utilizar os orbitais 3d do fósforo para dispersar o par de elétrons localizado no carbono  $\alpha$ , além de ser vizinho a carbonila que também estabiliza a carga negativa por deslocalização eletrônica (COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019; MCMURRY, 2012).

**Esquema 2.** Mecanismo de formação do Sal de Wittig



**Fonte:** Adaptado de COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019 e MCMURRY, 2012

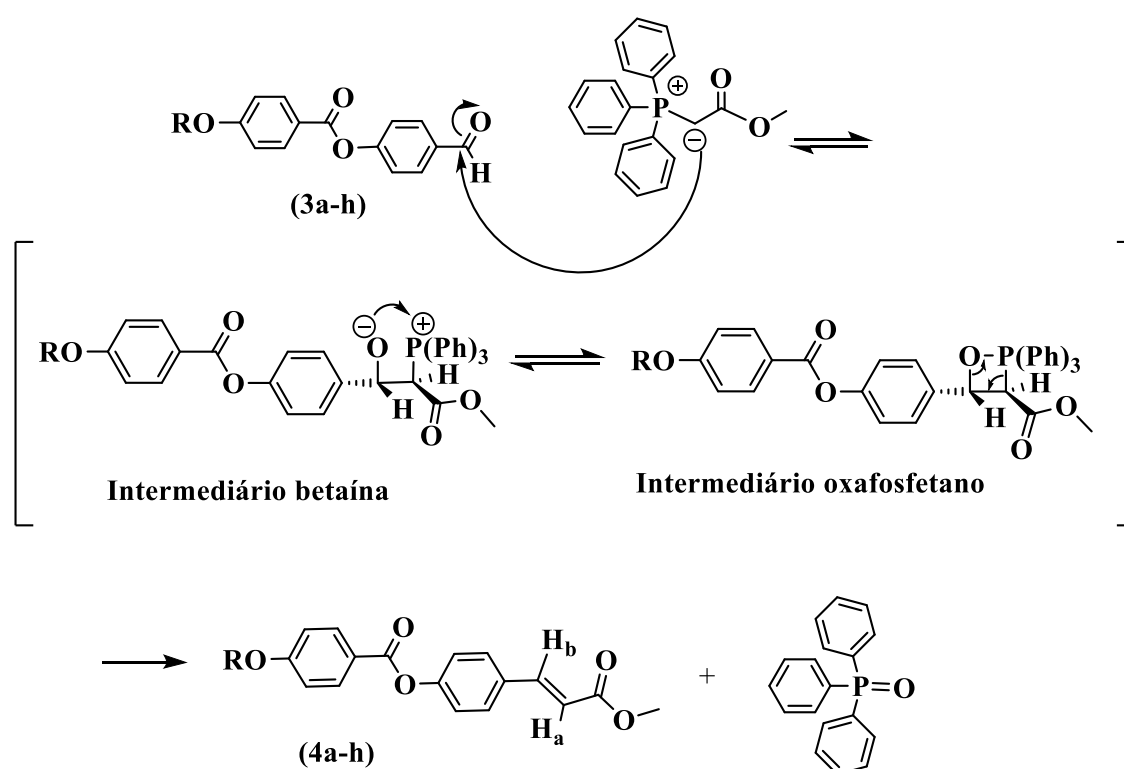
Cabe ressaltar que as fosforanas não são isoladas, logo a reação de Wittig é realizada com o composto carbonílico presente no meio reacional ou com a sua adição imediatamente após a formação dessas espécies. No entanto, por razões didáticas os mecanismos de formação e condensação do sal de Wittig estão sendo apresentados em esquemas separados.

#### 4.1.2 Mecanismo de condensação do sal de Wittig

No mecanismo originalmente proposto para a formação dos alcenos (**Esquema 3**), o ílideo de fósforo se adiciona ao 4-ariloxibenzaldeídos (**3a-h**) formando um intermediário dipolar betaína (composto neutro com cargas opostas em átomos não adjacentes), que se decompõe espontaneamente através do intermediário oxafosfetano, gerando o alceno e o óxido de trifenilfosfina,  $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$ . Inicialmente, ocorre o ataque do átomo de carbono nucleofílico do ílideo de fósforo ao carbono carbonílico do aldeído formando um íon alcóxido intermediário. O íon alcóxido promove o ataque ao átomo de fósforo tetravalente, carregado positivamente, formando uma ligação O-P intramolecular levando a um anel de quatro membros, chamado oxafosfetano. O anel de quatro membros se decompõe espontaneamente resultando no alceno

e eliminando o óxido de trifenilfosfina. Provavelmente a direção de dissociação do oxafosfetano é ditada pela forte ligação fósforo-oxigênio, com isso a ligação  $\sigma$  C-P é rompida formando a ligação  $\pi$  C-C simultaneamente ao rompimento da ligação  $\sigma$  C-O e formação da ligação  $\pi$  P-O. Além disso, a decomposição do oxafosfetano alivia a tensão no anel de quatro membros, como também forma o óxido de trifenilfosfina, um composto com alta estabilidade termodinâmica, sendo está a propulsora para a reação (CAREY, 2000; COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019; MCMURRY, 2012).

**Esquema 3.** Mecanismo de condensação do Sal de Wittig para formação dos alcenos (**4a-h**)



**Fonte:** Adaptado de CAREY; SUNDBERG, 2008; MCMURRY, 2012

A reação de Wittig é eficiente, também, no controle da estereosseletividade devido a isomeria *E* ou *Z* da dupla ligação que é formada em moléculas acíclicas. Na maior parte dos casos, os íldeos não-estabilizados tendem a formar alcenos *Z* e as fosforanas estabilizadas por grupos retiradores de elétrons, como por exemplo, -CHO, -CO<sub>2</sub>Et, -COR, formam preferencialmente os alcenos de configuração *E* (COSTA; PILLI; PINHEIRO, 2019). Acredita-se que, a estereosseletividade dessa reação seja resultado dos efeitos estéricos, que surgem à medida que o composto carbonilado e o íldeo de fósforo se aproximam, isso porque a presença de três grupamentos fenil na estrutura da fosforana governa a formação do diastereoisômero *cis*



ou *trans*, além disso, em alguns casos a escolha de reagentes e condições reacionais específicas determinará o mecanismo de formação do alceno *cis* ou *trans* (CAREY; SUNDBERG, 2008).

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE $^1\text{H}$ E DE $^{13}\text{C}$

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é altamente útil na pesquisa em cristais líquidos pela riqueza de informações que podem fornecer a nível molecular sobre a amostra tanto em fases cristalinas quanto mesogênicas (DEMUS *et al.*, 1998). Sendo assim, o composto intermediário (sal de Wittig) e os alcenos finais (**4a-h**) foram caracterizados por experimentos convencionais de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para constatar o êxito da reação. No entanto, neste trabalho serão mostrados apenas os espectros do composto final **4a**, assim como será apresentada, na sequência, a discussão dos principais sinais que confirmam a sua formação.

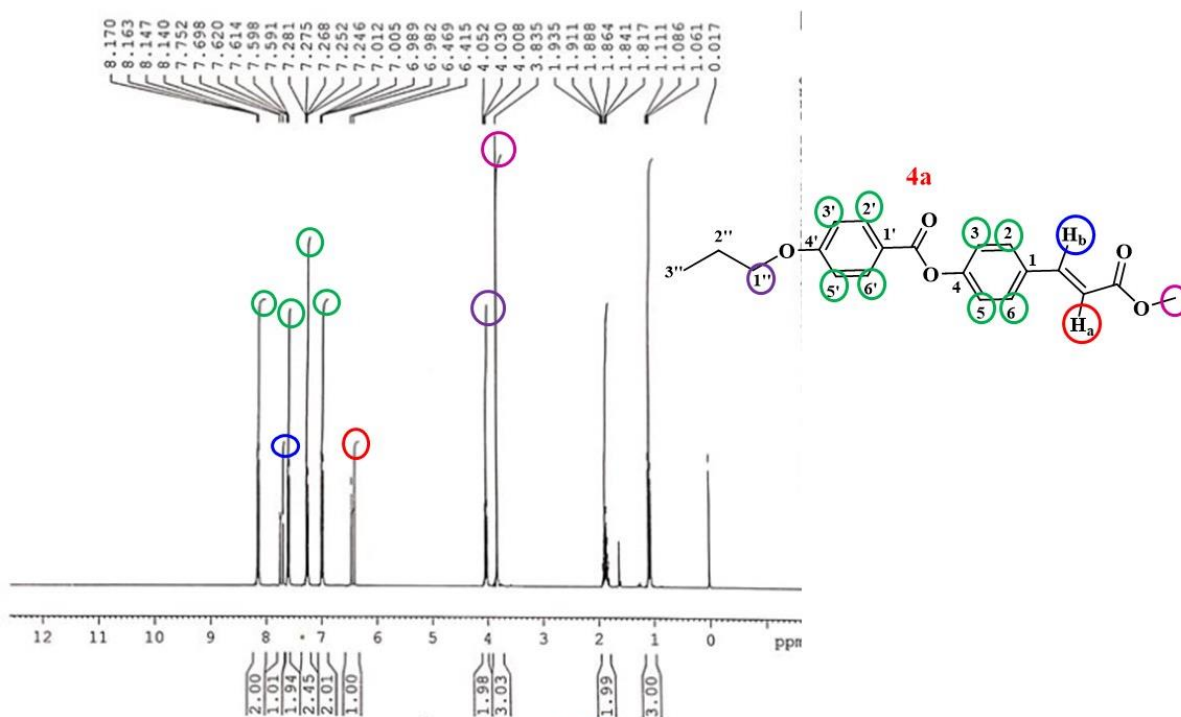
Na etapa de obtenção do sal de Wittig (**2**), a formação da ligação carbono-fósforo é um forte indicativo do sucesso da reação, para tanto o sinal dos prótons metílicos ( $-\text{CH}_2-$ ) no produto é deslocado para campo baixo (5,62 ppm) em comparação ao reagente bromoacetato de metila (4,23 ppm). Esse é um sinal da formação da ligação carbono-fósforo, visto que, após a reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  os prótons estarão em um novo ambiente químico e experimentarão diferentes graus de proteção. Neste caso, os hidrogênios metilênicos se tornam vizinhos de um átomo de fósforo carregado positivamente que atrai os elétrons, deixando o núcleo dos hidrogênios desblindados, o que justifica o maior deslocamento químico no produto.

A constante de acoplamento a duas ligações entre o fósforo e o hidrogênio metileno,  $^2J_{\text{H,P}} = 13,5$  Hz constata a formação da ligação carbono-fósforo no produto. Os acoplamentos via duas ligações ou acoplamentos geminais são decorrentes da interação de dois núcleos que estão ligados ao mesmo átomo central; são tipicamente de menor magnitude que o acoplamento a uma ligação e para os núcleos de fósforo e hidrogênio acoplados em que o carbono é o átomo central esse valor varia de 7 a 14 Hz (PAVIA *et al.*, 2015).

Outro indicativo da formação do sal de Wittig é o surgimento de três sinais correspondentes a integração para quinze prótons aromáticos acoplados com o átomo de fósforo. No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o sal de Wittig é esperado a substituição de três singletos referentes aos carbonos metileno, metílico e carbonílico do bromoacetato de metila por três dubletos e o surgimento de quatro dubletos na região aromática entre 117,36-135,20 ppm. Os sete sinais são decorrentes do acoplamento entre  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , em que o átomo de carbono é desdobrado pelo átomo de fósforo adjacente em dubletos, esse acoplamento pode ser observado na distância de até quatro ligações (PAVIA *et al.*, 2015).

Na etapa de condensação do sal de Wittig, a formação da ligação dupla carbono-carbono é o maior indício da eficácia da reação, para tanto, a fim de caracterizar o produto gerado, a **figura 36** mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **4a**.

**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **4a**



Na **tabela 1** encontram-se os dados compilados dos principais sinais de deslocamento químico da molécula **4a**, que serão discutidos posteriormente.

**Tabela 1.** Dados de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **4a**

Hidrogênio	$\delta$	Multiplicidade	Integral
<b>Ha</b>	6,44 ppm	dubleto	1H
<b>Hb</b>	7,72 ppm	dubleto	1H
<b>H-3' e H-5'</b>	7,00 ppm	dubleto	2H
<b>H-3 e H-5</b>	7,26 ppm	dubleto	2H
<b>H-2 e H-6</b>	7,61 ppm	dubleto	2H
<b>H-2' e H-6'</b>	8,16 ppm	dubleto	2H
<b>H-1''</b>	4,03 ppm	triplete	2H
<b>COOCH<sub>3</sub></b>	3,84 ppm	singlete	3H

Obs.: Os demais sinais encontram-se disponíveis na Seção experimental em anexo

Percebe-se no espectro dois dubletos em 6,44 ppm e 7,72 ppm, cada um integrando a um próton olefínico ( $H_a$  e  $H_b$ , respectivamente) com constante de acoplamento de aproximadamente 16,2 Hz comprovando a formação da ligação C=C. A constante de acoplamento maior confirmou a geometria *trans* das moléculas, certificando da estereosseletividade da reação de Wittig, em que o ilídeo estabilizado levou a formação preferencial do isômero *trans*. Além do que, os alcenos com geometria *trans* favorecem a formação de estruturas lineares devido o empacotamento das cadeias, o que resulta em moléculas alongadas no formato de bastão, um dos pré-requisitos para a geração de cristais líquidos calamíticos (proposta inicial da síntese).

Segundo Pavia *et al.* (2015), os hidrogênios vinílicos têm uma região de deslocamento químico característico, 4,5-6,5 ppm, são desblindados por causa do campo anisotrópico dos elétrons  $\pi$  da ligação dupla e os hidrogênios substituídos em *trans* acoplam com mais intensidade, com valor de aproximadamente  $^3J_{H,H} \approx 16$  Hz, porque as duas ligações C-H estão paralelas. O hidrogênio  $H_b$  ligado ao carbono vizinho ao anel fenila tem o maior deslocamento químico, comparado ao  $H_a$ , porque está na posição- $\beta$  mais deficiente em elétrons do sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, além de estar numa área de desblindagem do campo anisotrópico gerado pelos elétrons  $\pi$  do sistema aromático.

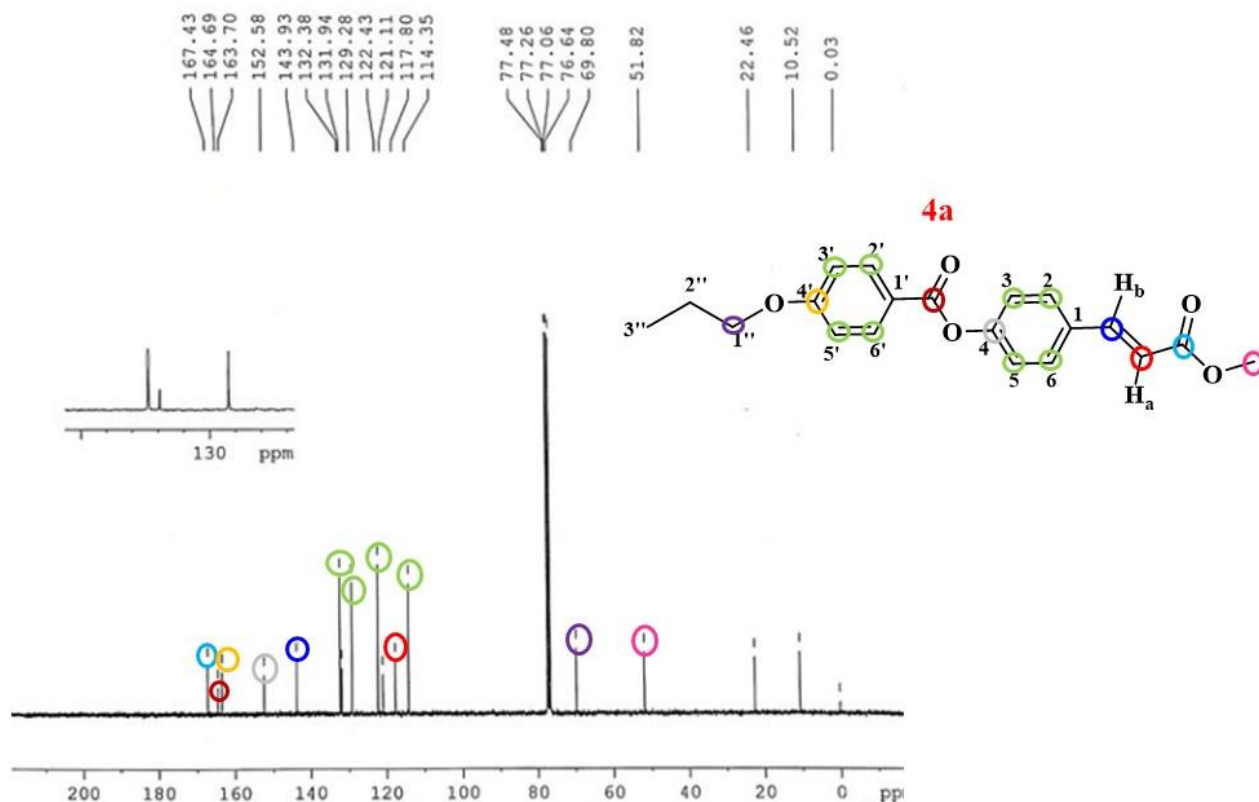
Além dos deslocamentos químicos dos prótons olefínicos, percebe-se nesse espectro a existência de quatro sinais de hidrogênios aromáticos ( $\delta$  7,00 ;  $\delta$  7,26 ;  $\delta$  7,61 e  $\delta$  8,16) e cada sinal foi integrado para dois hidrogênios. Esses hidrogênios estão nas posições (3' e 5'), (3 e 5), (2 e 6), (2' e 6'), respectivamente, nas quais têm-se prótons quimicamente equivalentes devido ao plano de simetria apresentado pelo anel benzênico. Os hidrogênios aromáticos, geralmente, aparecem na região de 6,5-8,0 ppm (PAVIA *et al.* , 2015), porém foi notado um sinal de dubleto mais desprotegido em 8,16 ppm e foi atribuído ao deslocamento químico dos hidrogênios aromáticos (2' e 6'), que estão na posição *orto* em relação ao grupo éster, o que o torna mais desprotegido, pois este grupo é retirador de densidade eletrônica deixando essa posição mais desblindada.

Outra causa que contribui para a desproteção desses hidrogênios é o efeito anisotrópico da carbonila do grupo éster, também chamado de “efeito de corrente de anel”. É decorrente do fato de que a carbonila e o anel fenila serem coplanares, dessa maneira, quando a molécula está orientada de forma que o campo magnético aplicado esteja perpendicular ao seu plano, a circulação dos elétrons  $\pi$  da ligação C=O desblindará igualmente as zonas laterais, sendo mais expressivo na posição *orto*, onde estão os hidrogênios 2' e 6' (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010).

Um sinal característico para a molécula **4a** está em 4,03 ppm, integrado para dois hidrogênios com multiplicidade de tripleto, que corresponde aos hidrogênios metilênicos do grupo alcóxi (posição 1''), uma vez que ele está ligado diretamente ao átomo de oxigênio, que retira densidade eletrônica sendo, portanto, mais desblindado em relação aos demais hidrogênios da cadeia alcóxi. Um sinal de singlete bem intenso aparece em 3,84 ppm, integrado para três átomos e corresponde aos hidrogênios da metila ligado ao grupo  $-\text{COOCH}_3$ . Cabe ressaltar nesse espectro, a ausência do singlete em 5,62 ppm referente ao próton metileno do sal de Wittig, a falta do acoplamento entre o átomo de fósforo e o hidrogênio metileno ( ${}^2J_{H,P} = 13,5$  Hz) e a inexistência do sinal de hidrogênio de aldeído por volta de 9-10 ppm, apontando para a formação do alceno de interesse.

No espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}$  do composto final **4a** mostrado na **Figura 37**, houve o surgimento de dois principais sinais em 117,80 ppm e em 143,93 ppm de carbono olefínico (**C-a** e **C-b**, respectivamente), que reforça a formação do alceno de interesse. O C-b é mais desprotegido em relação ao C-a porque está na posição- $\beta$  do sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado que é mais deficiente em densidade eletrônica e mais por estar numa região de desblindagem dos elétrons  $\pi$  do anel aromático.

**Figura 37.** Espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}$  do composto final **4a**



Além disso, são observados, também, dois sinais deslocados em 167,43 ppm e 164,69 ppm e são atribuídos aos carbonos carbonílicos do cinamato ( $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ) e do éster ( $-\text{COO}-$ ), respectivamente, que são característicos para a molécula **4a**.

O carbono metilênico (posição 1”), apresenta um sinal intenso e deslocado em 69,80 ppm porque está ligado diretamente ao oxigênio, que é um átomo eletronegativo e retira densidade eletrônica por efeito indutivo, deixando o núcleo do carbono mais exposto (desblindado). O grupo  $-\text{CH}_2-$  ligado a oxigênio está um pouco mais deslocado do que o esperado, também, por conta do efeito de retirada de densidade eletrônica, em que a carga positiva de uma das estruturas de ressonância é vizinha ao carbono metilênico atenuando o fenômeno de desblindagem. O carbono metílico em  $-\text{COOCH}_3$  mostrou um sinal de menor intensidade, porém bastante deslocado, em 51,82 ppm decorrente do efeito de desproteção causado pela carbonila vizinha, que retira densidade eletrônica deixando-o mais desblindado.

Percebe-se oito sinais de carbonos aromáticos no espectro, dentre eles destacam-se dois carbonos não hidrogenados nas posições 4' e 4, com deslocamento químico para a região de campo baixo (163,70 ppm e 152,58 ppm, respectivamente), explicado pela eletronegatividade dos átomos de oxigênio ligados diretamente a eles, que por sua vez, retira densidade eletrônica do átomo de carbono deixando o seu núcleo mais desprotegido, que apresentará sinais em regiões mais desprotegida do espectro. Além de quatro sinais intensos de carbonos hidrogenados em 114,35 ppm, 122,43 ppm, 129,28 ppm e 132,38 ppm.

Por fim, não há evidências de carbono de aldeído em torno de 190-220 ppm, muito menos de carbono metileno acoplado com fósforo por volta de 30-40 ppm como estavam presente nos reagentes (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010), confirmando a formação do alceno final **4a**. A **tabela 2** reúne os sinais mais relevantes discutidos anteriormente.

**Tabela 2.** Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto final **4a**

Carbono	$\delta$
<b>C-a</b>	117,8 ppm
<b>C-b</b>	143,9 ppm
<b>CH=CHCOOCH<sub>3</sub></b>	167,4 ppm
<b>COO</b>	164,7 ppm
<b>C-1''</b>	69,8 ppm
<b>COOCH<sub>3</sub></b>	51,8 ppm
<b>C-4'</b>	163,7 ppm
<b>C-4</b>	152,6 ppm
<b>C-3' e C-5'</b>	114,4 ppm
<b>C-3 e C-5</b>	122,4 ppm
<b>C-2 e C-6</b>	129,3 ppm
<b>C-2' e C-6'</b>	132,4 ppm

Obs.: Os demais sinais encontram-se disponíveis na Seção experimental em anexo

### 4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

O estudo térmico dos compostos finais (**4a-h**) foi realizado com vista à confirmação da existência de fases líquido-cristalinas em função da temperatura, isto é, para a caracterização destes como cristais líquidos termotrópicos. Sendo assim, a estabilidade térmica dos compostos da série foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) e apontou que todos foram estáveis com decomposição acima de 230 °C. As propriedades mesomórficas, por sua vez, foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), em que foi obtida uma faixa de mesofase de até 80 °C e essas mesofases foram confirmadas por difração de raios X (DRX).

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida continuamente em função da variação programada de tempo ou temperatura, a uma dada atmosfera, em um instrumento chamado de termobalança (GROENEWOUD, 2001; PRIME *et al.*, 2008).

Essa técnica é utilizada para determinar a temperatura de degradação de compostos orgânicos, uma vez que eles se decompõem em água e gás carbônico. Inicialmente é fornecida

energia a amostra e à medida que ela é aquecida dar início ao processo de perda de massa, então é monitorada a variação dessa massa em função da temperatura ou do tempo, e conseqüentemente é possível avaliar a sua resistência térmica.

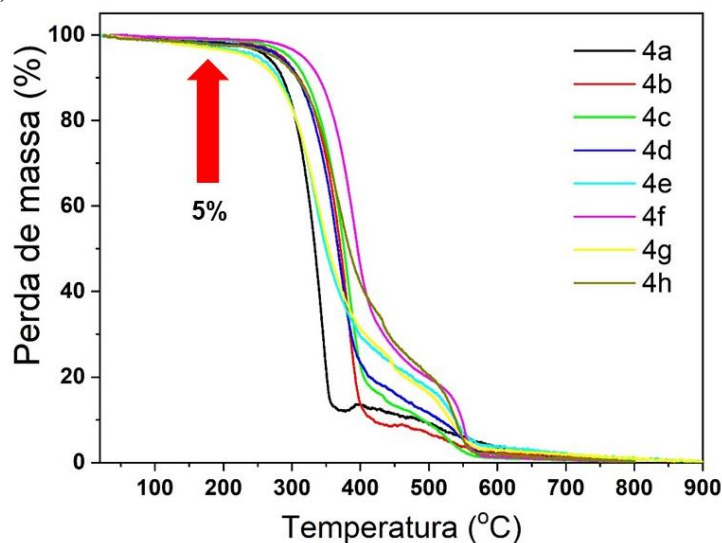
No termoanalisador, um gás de purga flui através da balança criando uma atmosfera que pode ser inerte (N<sub>2</sub>, Ar ou He), oxidante (O<sub>2</sub> ou ar) ou redutora (com gás de formação de 8-10% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>), a depender do objetivo do experimento; e a faixa de operação para uso comercial em TGA são tipicamente da temperatura ambiente até 1000 °C, 1600 °C ou 2400 °C (PRIME *et al.*, 2008).

A termogravimetria pode proporcionar informações sobre a natureza das reações degradativas, sendo elas competitivas ou independentes, constituindo uma ferramenta útil para trazer clareza sobre as interações presentes em uma amostra (MATRONIANI; WANG, 2017).

A perda de massa pode ser decorrente dos componentes voláteis que estão sendo perdidos do material e os processos de perda caracterizados por TGA podem fornecer informações da composição, da extensão da decomposição e da temperatura de estabilidade do composto. Embora seja possível monitorar continuamente a massa em função da temperatura ou do tempo, o instrumento não identifica a natureza dos produtos voláteis que estão sendo liberados durante o aquecimento, a menos que seja acoplado a outra ferramenta analítica (PRIME *et al.*, 2008). Em cristais líquidos termotrópicos, a análise por TGA é muito comum no estudo da estabilidade térmica.

Nessa perspectiva, a fim de encontrar a temperatura até a qual os compostos podem ser aquecidos com segurança, sem que haja decomposição, realizou-se à análise por TGA, sendo possível avaliar a estabilidade térmica dos compostos finais (**4a-h**). Neste trabalho as amostras foram aquecidas de 40 °C até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio, e foi observado o início da decomposição do material, considerado neste estudo como a temperatura em que houve 5% de perda de massa do composto. Na **figura 38** está traçado o gráfico do comportamento dos compostos finais quando submetidos à análise termogravimétrica.

**Figura 38.** Termogramas dos compostos finais (**4a-h**) sob atmosfera de nitrogênio (taxa de aquecimento: 10 °C/min).



A série estudada por TGA mostrou que a temperatura de decomposição dos materiais variou de 237 °C a 315 °C, revelando que todos os compostos apresentaram alta estabilidade térmica com decomposição acima de 230 °C. A análise termogravimétrica foi realizada neste estudo a fim de certificar a temperatura na qual o composto começa a se decompor e diferenciar essa temperatura da faixa de mesofase. Essa distinção é extremamente importante, visto que, tais compostos ao encontrar futuras aplicações em dispositivos, não degradarão na faixa de temperatura das propriedades mesomórficas.

A **tabela 3** reúne os dados extraídos do termograma (**figura 38**) referentes à temperatura de decomposição dos compostos finais (**4a-h**) com perda de 5% em massa.

**Tabela 3.** Dados da análise termogravimétrica dos compostos finais (**4a-h**)

Composto	T <sub>decomposição</sub> <sup>a</sup> (°C)
<b>4a</b>	262
<b>4b</b>	284
<b>4c</b>	295
<b>4d</b>	279
<b>4e</b>	249
<b>4f</b>	315
<b>4g</b>	237
<b>4h</b>	274

<sup>a</sup> Temperatura na qual ocorre perda de 5% em massa do composto



Através dos resultados dispostos na **tabela 3**, tem-se que o composto mais estável termicamente da série é o **4f** (dez átomos de carbono na cadeia alcóxi) com temperatura de decomposição de 315 °C. O composto **4g** (onze átomos de carbono na cadeia alcóxi) foi o que apresentou menor estabilidade térmica, pois a perda de 5% em massa do material aconteceu em 237 °C.

Após a avaliação da decomposição térmica dos compostos finais (**4a-h**), a primeira informação das propriedades mesomórficas foi obtida quando os derivados do 4-aroiloxicinamatos de metila foram submetidos à análise por microscopia óptica de luz polarizada.

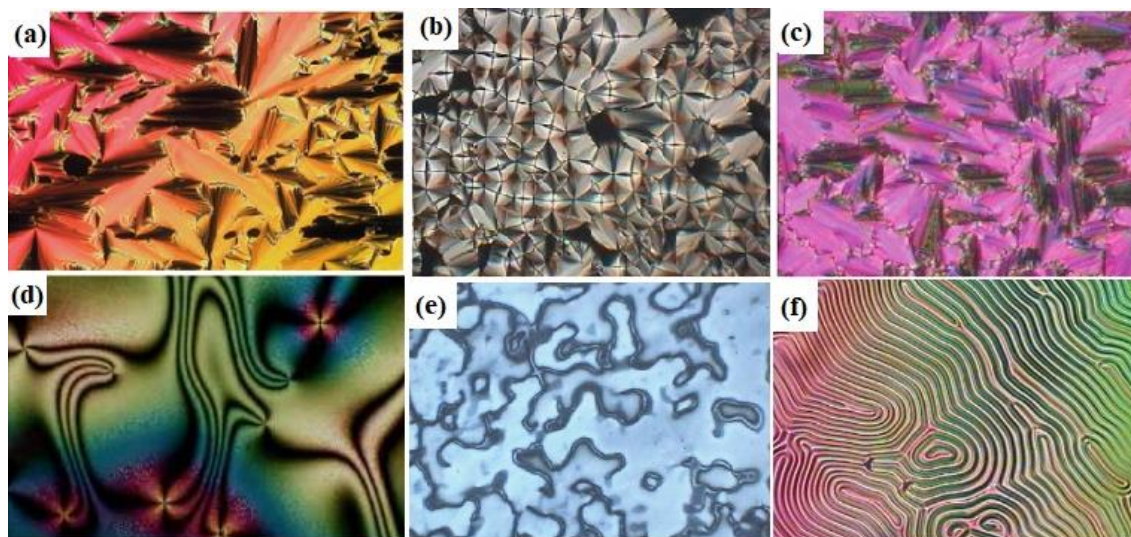
### 4.3.2 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) com variação de temperatura é uma técnica essencial para a caracterização de materiais mesogênicos, que pode fornecer as temperaturas de transição de fase e o tipo de organização na mesofase. Essa análise, geralmente, é dependente da temperatura, sendo feita por investigações das texturas ópticas ao inserir uma amostra entre polarizadores cruzados (DIERKING, 2003).

A MOLP se fundamenta na propriedade de birrefringência apresentada pelos materiais anisotrópicos. Nesse sentido, uma das formas de identificar a existência de fases líquidas-cristalinas é determinando a isotropia óptica do composto, ou seja, materiais que não desviam o plano de luz polarizada nesse experimento é dito isotrópico. Em contrapartida, materiais anisotrópicos desviam a luz incidente, sendo possível observar a formação de texturas no microscópio polarizador (FORMARIZ et al., 2005).

A fase líquida cristalina preserva a propriedade de organização do estado sólido, no entanto a estrutura não é perfeitamente organizada, surgindo defeitos, que podem ser visualizados no microscópio e dão origem as texturas ópticas. As estruturas de defeito e as texturas características são distintas em dada transição de fase e o seu estudo por MOLP revela uma ferramenta valiosa para identificar o tipo de fase presente nos materiais mesogênicos (COWLING, 2014; DIERKING, 2003). Na **Figura 39** são vistos exemplos de texturas características de mesofases de cristais líquidos termotrópico calamítico.

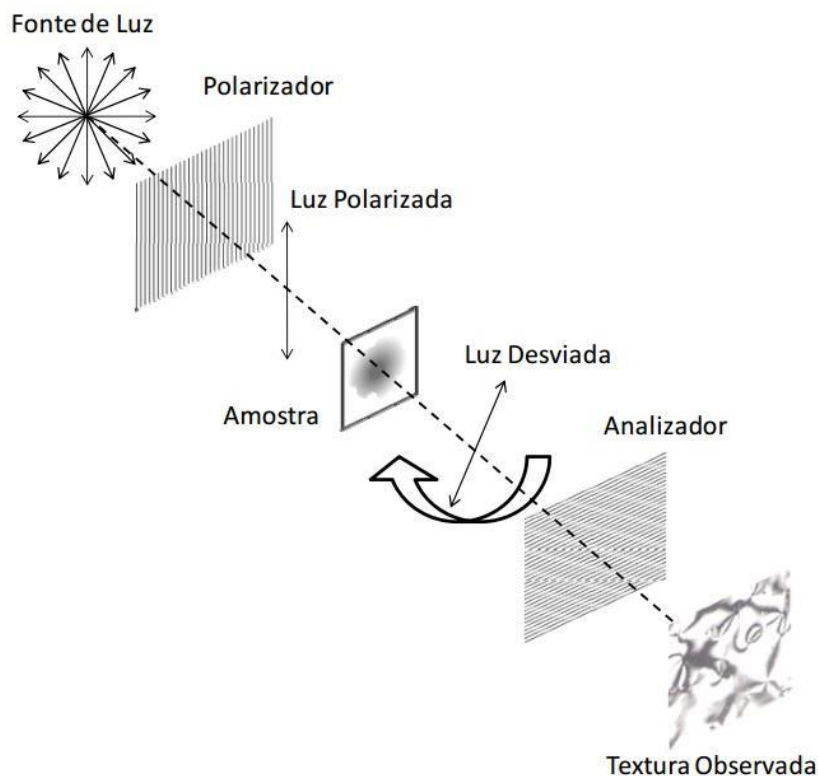
**Figura 39.** Fotomicrografias de texturas de mesofases (a) esmética A textura *fan-shaped*; (b) esmética A textura focal cônica; (c) esmética C textura *broken fan-shaped*; (d) nemática textura *Schlieren*; (e) nemática textura semelhante a fios; (f) colestérica textura de impressão digital



**Fonte:** ANDRIENKO, 2018 e DIERKING, 2003

Sendo assim, a identificação dessas mesofases é vital para caracterizar a estrutura dos materiais, uma vez que as diferentes texturas ou domínios de defeitos são como impressões digitais que revelam a identidade do tipo de arranjo molecular presente, conseqüentemente, aponta para a organização dos cristais líquidos (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998; ECCHER *et al.*, 2010; PHILIP, 2018). A microscopia é uma ferramenta padrão na identificação de fases líquidas-cristalinas, sendo, portanto, a técnica termo-óptica mais utilizada, porém requer considerável atenção, paciência e experiência do pesquisador, sobretudo na execução de experimentos com materiais novos e menos familiares, assim como na identificação de mudanças ópticas sutis que não são perceptíveis a olho nu (ECCHER *et al.*, 2010; GAIKWAD; DESAI, 2013). Dentro desse cenário, está o microscópio polarizador, equipamento utilizado nas análises por MOLP. Seu princípio de funcionamento está esquematizado na **Figura 40** a seguir.

**Figura 40.** Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de MOLP

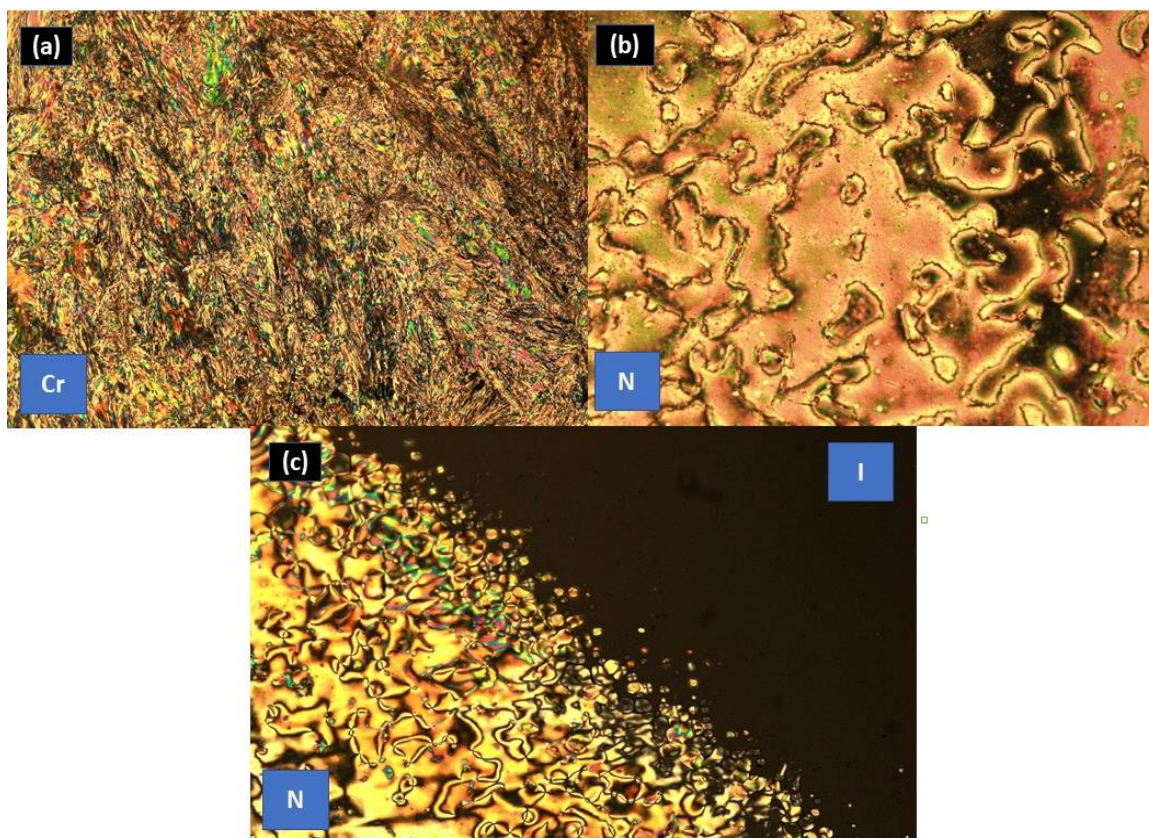


**Fonte:** WESTPHAL, 2009

O MOLP consiste em uma fonte que emite luz branca com um comprimento de onda característico, que geralmente é uma lâmpada de halogênio. A luz é refletida em todas as direções, mas ao passar por um filtro polarizador se torna linearmente polarizada, assumindo uma única direção, e, em seguida, atravessa a amostra. Se o material é isotrópico, a direção da luz será a mesma com a qual saiu do polarizador, logo ela não chega até o analisador. Porém, se o material é anisotrópico, a luz interage com a amostra e seu plano polarizado é desviado. Na sequência, algumas partes da luz são capazes de passar pelo segundo filtro (analisador), que está a  $90^\circ$  em relação ao primeiro e o resultado é a observação de texturas ópticas decorrente da propriedade de birrefringência do material (DIERKING, 2003; MUELLER-GOYMANN, 2001; RAJAK; NATH; BHUYAN, 2019).

Todos os compostos da série apresentaram texturas no MOLP, no entanto neste trabalho serão apresentadas e discutidas apenas as fotomicrografias de três deles (compostos **4b**, **4d** e **4h**), uma vez que, foi possível verificar três diferentes comportamentos térmicos no microscópio polarizador. A seguir, estão algumas imagens registradas para o composto **4b** (Figura 41).

**Figura 41.** Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto **4b**: (a) Fase cristal a 83 °C; (b) Mesofase nemática na forma estriada típica de textura *Schlieren* a 150 °C; (c) Transição isotrópico-nemático a 151 °C com formação da textura *Schlieren*



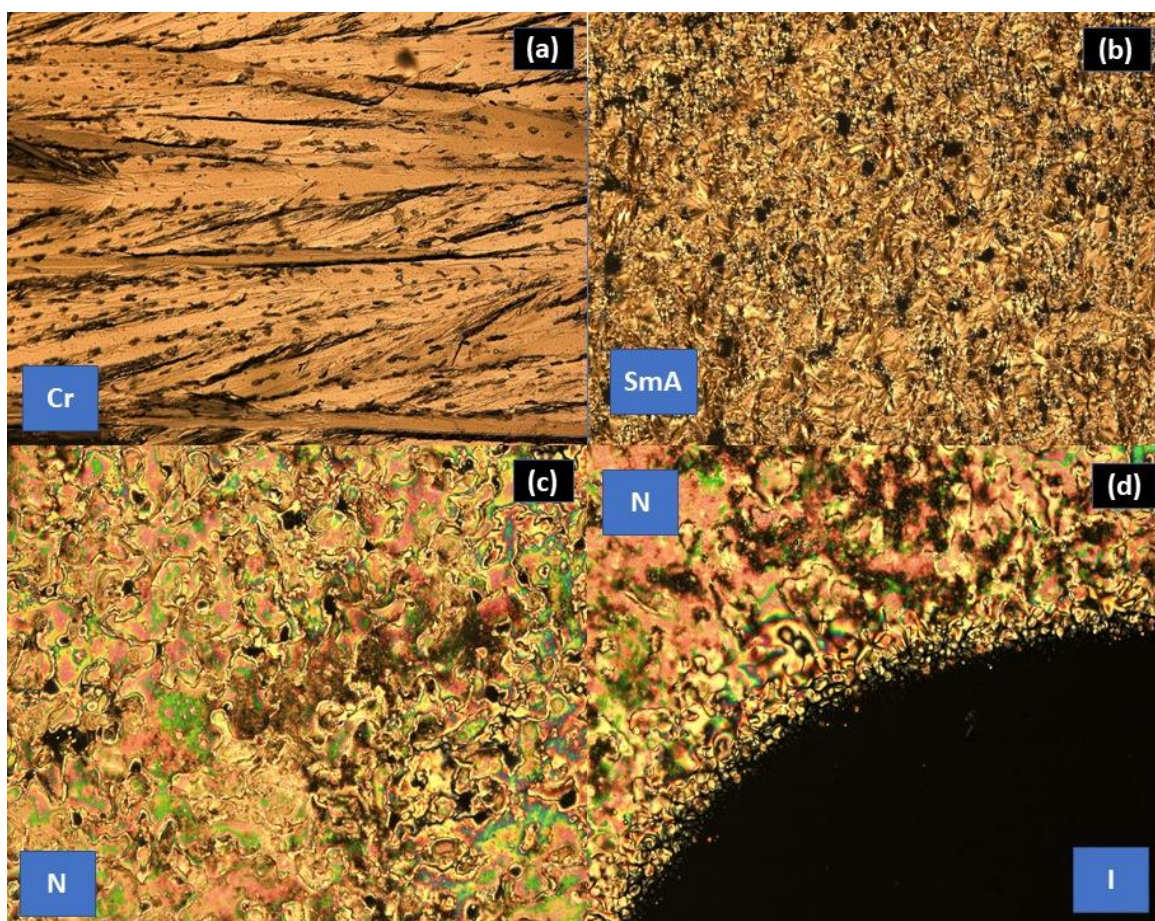
A análise das texturas apresentadas pelas fotomicrografias da **Figura 41** mostram um padrão de mesofase nemática, observada no resfriamento da amostra **4b**. Esse composto exibiu um comportamento exclusivamente nematogênico decorrente do tamanho da cadeia alcóxi da estrutura ( $C_4$ ). Em (a) têm-se o composto no estado cristalino a 83 °C. Em (b) é visto um padrão de textura *Schlieren*, típico dessa fase, em que surgem feixes negros estriados em uma região colorida a 150 °C. É notável que na temperatura de transição Isotrópico-Cristal líquido a 151 °C em (c) ocorre a formação de gotículas coloridas durante o resfriamento do líquido (região preta), esse fenômeno é característico da fase nemática.

As fases nemáticas apresentam texturas de defeito do tipo *Schlieren* e a aparência dessa textura surge através de mudanças na orientação do vetor diretor do cristal líquido em toda a amostra. No microscópio, quando essa textura é vista entre polarizadores cruzados, aparece birrefringente se o vetor diretor do cristal líquido não está paralelo a um dos polarizadores ou aparece escura quando o vetor diretor está paralelo. Com isso, linhas pretas percorrem toda a amostra e se unem como feixes ao redor da região com defeitos, que por sua vez, se apresentam como pontos de singularidade ou como uma linha escura (COWLING, 2014). Essa

característica da textura *Schlieren* é notada para o composto **4b**, sendo possível visualizar na micrografia da **Figura 41 (b)** linhas escuras curvadas em contraste com o fundo colorido da mesofase e da **Figura 41 (c)** tanto linhas escuras curvas, quanto pontos onde os fios escuros convergem.

A fotomicrografia do composto **4d** representada na **figura 42** mostra seu comportamento óptico durante o ciclo de resfriamento.

**Figura 42.** Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto **4d**: **(a)** Fase cristal a 60 °C; **(b)** Mesofase esmética A com textura em formato de cone a 114 °C; **(c)** Mesofase nemática em forma estriada típica da textura *Schlieren* a 141 °C; **(d)** Transição isotrópico-nemático a 144 °C



As texturas observadas pelo MOLP no resfriamento do líquido isotrópico para o composto **4d** foram identificadas como mesofases esmética A e nemática, estando de acordo com sua anisotropia molecular, proposta durante a síntese do composto final, na qual previa a obtenção de cristais líquidos calamíticos (em formato de bastão). Em **(a)** está uma imagem do composto no estado cristalino a 60 °C. Em **(b)**, a fase esmética A foi confirmada no resfriamento dessa amostra pela mudança da textura *Schlieren* para o crescimento de domínios em formato

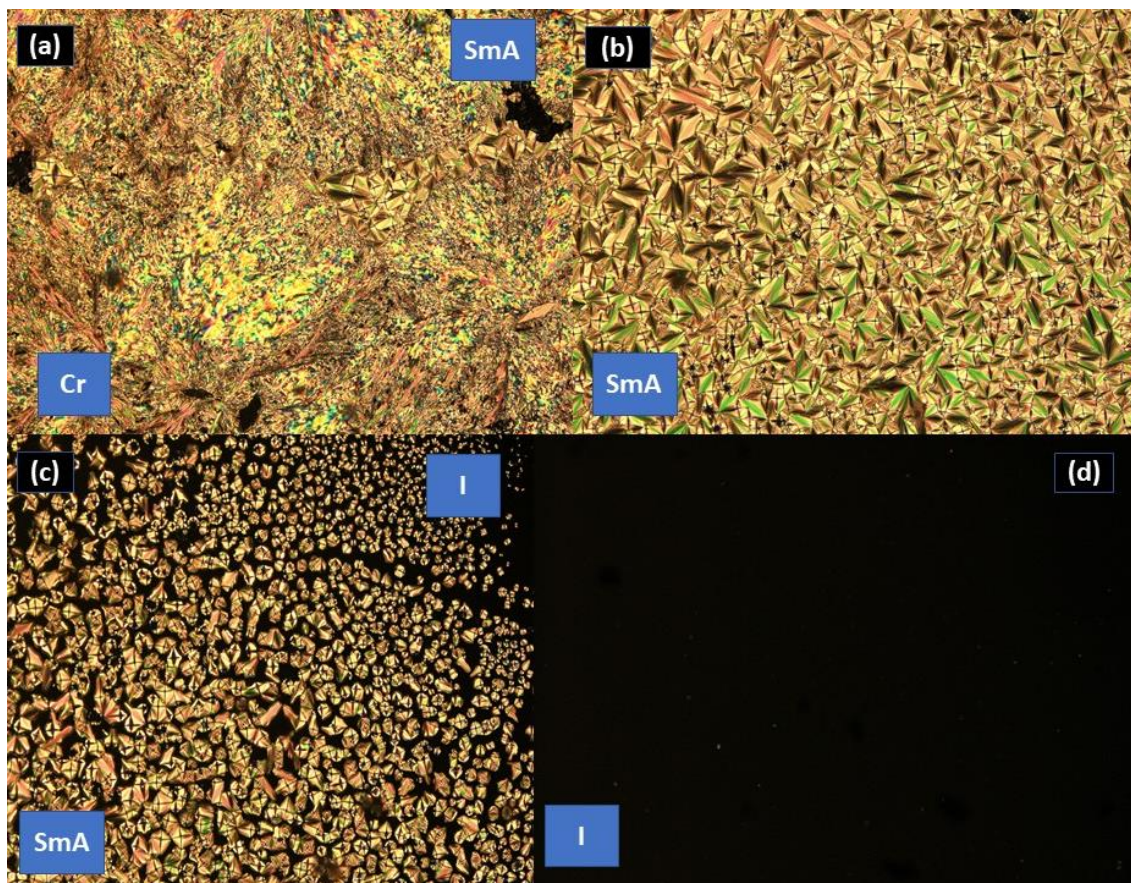
de cone a 114 °C. Nela pode-se perceber atentamente e ampliando a imagem, pontos pretos de singularidades, onde os cones estão se expandindo e ao redor deles áreas amareladas e escuras, que comprovam a textura focal cônica da fase. Em (c), é vista uma forma estriada escura no meio da região colorida típica da textura *Schlieren* a 141 °C. Em (d) é perceptível o surgimento de pequenas gotículas coloridas em detrimento da porção escura, caracterizada pela transição Isotrópica-Nemática a 144 °C.

A textura *Schlieren*, comum a mesofase nemática, surge pelo alinhamento não homogêneo do vetor diretor do cristal líquido, de modo paralelo ao plano das lâminas, com variação lenta do vetor neste plano, sendo, portanto, observada entre polarizadores cruzados. Essas texturas de defeito são marcadas pela presença de um conjunto de feixes escuros curvos (*brushes*), que se unem em um ponto singular com locais de defeitos de dois e quatro feixes (DIERKING, 2003).

O aspecto da mesofase esmética A observado no microscópio polarizador assume a aparência de uma textura característica em formato de cone, também chamada de focal-cônica, em que os domínios surgem devido ao empacotamento lamelar da estrutura para dar um sistema de camadas curvas e equidistantes que corresponde a figuras geométricas. Ela se desenvolve a partir de uma fase nemática ou do líquido isotrópico como bastonetes que se juntam e geram a textura de leque, são vistos linhas escuras que surgem de descontinuidades ópticas geradas a partir do arranjo estrutural da moléculas dentro da fase (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998).

As texturas formadas durante o resfriamento do composto **4h** podem ser visualizadas através das fotomicrografias dispostas na **Figura 43**.

**Figura 43.** Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto **4h**: **(a)** Transição esmética A-cristal a 64 °C; **(b)** Fase esmética A com domínios em formato de leque a 84 °C; **(c)** Transição isotrópica-esmética A com textura *fan-shaped* a 137 °C; **(d)** Fase líquida isotrópica a 140 °C



O comportamento esmetogênico foi verificado no composto **4h** e essa tendência é reflexo da cadeia alcóxi mais longa ( $C_{12}$ ), podendo ser entendida pela maior interação do tipo van der Waals entre os grupamentos alquílicos que resultam em fases mais organizadas.

As fotomicrografias mostram que em **(a)**, têm-se a transição esmética A-cristal a 64 °C e a textura típica dessa mesofase estão com seus domínios quase completamente extinguidos. Em **(b)**, a característica da mesofase esmética A é confirmada pela completa formação da textura *fan-shaped* a 84 °C. Em **(c)**, o aparecimento de domínios em formato de bastonetes sobre a região escura indica a natureza da transição isotrópica-esmética A, com textura *fan-shaped* a 137 °C. Em **(d)** têm-se a fase líquida isotrópica a 140 °C, indicada pela região escura no microscópio, visto que nesse estado o material não é birrefringente, como consequência não desvia o plano da luz polarizada, por isso não se visualiza texturas.

Em cristais líquidos esméticos, devido à natureza em camadas dessa fase, ela aparece, muitas vezes no microscópio polarizador, como uma textura *fan-shaped*. Esta textura é assim

denominada porque as linhas de descontinuidade estão dispostas em formato de leque (SACKMANN; DEMUS, 1966). É importante conhecer como cada um desses defeitos são formados, assim como, entender a organização das moléculas dentro da textura, porque leva a compreensão de quais tipos de defeitos são compatíveis com uma estrutura em camadas, como é o caso da mesofase esméctica A para o composto **4h** (COWLING, 2014).

Após a confirmação dos tipos de mesofases predominantes (esméctica A e nemática) nos compostos investigados, o estudo das propriedades térmicas foi expandido a fim de agregar os resultados extraídos por MOLP aos dados de DSC.

### 4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica em que analisa a diferença da taxa de fluxo de calor fornecida para a amostra e para o material de referência, quando estão submetidos a uma programação controlada de temperatura (MENCZEL; PRIME, 2008).

Em um experimento de DSC, uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento é imposta a um material de referência, em seguida, o sistema força a amostra a acompanhar a temperatura da referência através da variação da entrada de energia no suporte onde ela está contida. Por isso, essa técnica térmica se torna muito comum no estudo de cristais líquidos porque é possível estudar os eventos térmicos envolvidos nesses materiais, além de descobrir novas transições de fase (DEMUS et al., 1998).

O DSC é uma ferramenta útil empregada para complementar o MOLP, pois detecta mudanças de entalpia (energia) associada a uma transição de fase. No entanto, esta técnica não pode identificar o tipo de mesofase de cristal líquido, mas o nível de variação de entalpia fornece algumas informações sobre o grau de ordenamento molecular dentro de uma mesofase, que associada ao estudo das texturas ópticas auxiliam na identificação. Ela apresenta, porém, algumas limitações no que diz respeito as transições com baixa entalpia, pois são difíceis de observar (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998; ECCHER *et al.*, 2010; GAIKWAD; DESAI, 2013).

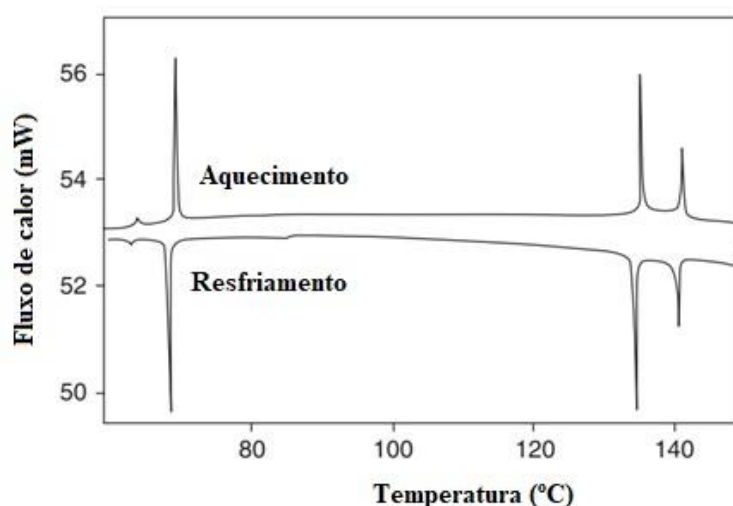
As transições de fase acompanham as mudanças de energia livre ( $\Delta G$ ) contida no sistema, causada pela variação de entalpia ( $\Delta H$ ). As mudanças de entalpia geram sinais endotérmicos, devido a absorção de energia (fusão do cristal líquido), ou sinais exotérmicos decorrentes da liberação de energia, a exemplo do resfriamento do líquido isotrópico (MUELLER-GOYMANN, 2001; RAJAK; NATH; BHUYAN, 2019).



De forma geral, uma transição de fase é a transformação de um sistema termodinâmico em outro. O calorímetro é o equipamento responsável por medir a absorção ou a liberação de calor de uma amostra em relação ao material de referência (suporte de amostra vazio), que não sofre nenhuma alteração (GOODBY, 2014).

O termograma é um gráfico que relaciona a quantidade de calor e a temperatura. Ele é o resultado da diferença da taxa de fluxo de calor entre a amostra e o material de referência, no qual a área do pico equivale a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) da transição de fase. Na **Figura 44** está representado um termograma de DSC, em que a curva superior corresponde ao processo de aquecimento, seguido do ciclo de resfriamento representado pela curva inferior. Dessa forma, o diagrama de fases para o processo de resfriamento não é idêntico ao processo de aquecimento (GAIKWAD; DESAI, 2013).

**Figura 44.** Representação de um termograma obtido por DSC



**Fonte:** Adaptado de MENCZEL; PRIME, 2008

Os picos observados no termograma de um composto mesogênico são relativos ao ponto de fusão (transição cristal-cristal líquido), a transição entre mesofases e ao ponto de clareamento (transição cristal líquido- líquido isotrópico).

A **tabela 4** apresenta para os compostos da série de 4-ariloxicinamatos de metila (**4a-h**) os dados agrupados de temperaturas de transição e decomposição, os valores de entalpia e os tipos de transição, que foram obtidos pelas análises de DSC, TGA e MOLP.

**Tabela 4.** Temperaturas de transição, de decomposição e entalpias de transições para 4-ariloxicinamatos de metila (**4a-h**)

Composto	Transição	T (°C), Aquec. (KJ/mol) <sup>a</sup>	T (°C), Resf. (KJ/mol) <sup>a</sup>	T <sub>dec.</sub> (°C) <sup>d</sup>
<b>4a</b>	Cr-N	112,0 (24,5)	82,0 (-21,5)	262
	N-I	148,3 (0,3)	146,4 (-0,5)	
<b>4b</b>	Cr-N	114,9 (26,0)	86,7 (-19,3)	284
	N-I	153,7 (0,4)	151,9 (-0,6)	
<b>4c</b>	Cr-N (SmA-Cr) <sup>b</sup>	101,9 (27,6)	77,0 (-24,2)	295
	(N-SmA) <sup>b</sup>	-----	97,7 (-0,3)	
	N-I	143,9 (0,6)	143,3 (-0,7)	
<b>4d</b>	Cr-SmA	109,3 (38,7)	70,8 (-33,4)	279
	SmA-N	116,6 (0,3)	115,9 (-0,7)	
	N-I	147,2 (0,8)	146,3 (-0,9)	
<b>4e</b>	Cr-SmA	88,7 (26,3)	67,4 (-22,8)	249
	SmA-N	132,6 (1,3)	132,2 (-1,2)	
	N-I	144,1 (0,8)	143,7 (-0,9)	
<b>4f</b>	Cr-SmA	83,7 (30,4)	60,2 (-25,0)	315
	SmA-N	137,5 (1,8)	136,7 (-1,9)	
	N-I	140,5 (0,6)	139,8 (-1,1)	
<b>4g</b>	Cr-SmA	89,6 (40,4)	67,8 (-45,1)	237
	SmA-N	137,6 (4,3) <sup>c</sup>	137,2 (-4,3) <sup>c</sup>	
	N-I	138,0 (4,3) <sup>c</sup>	137,6 (-4,3) <sup>c</sup>	
<b>4h</b>	Cr-SmA	85,6 (46,4)	67,9 (-37,3)	274
	SmA-I	138,0 (4,7)	137,2 (-4,8)	

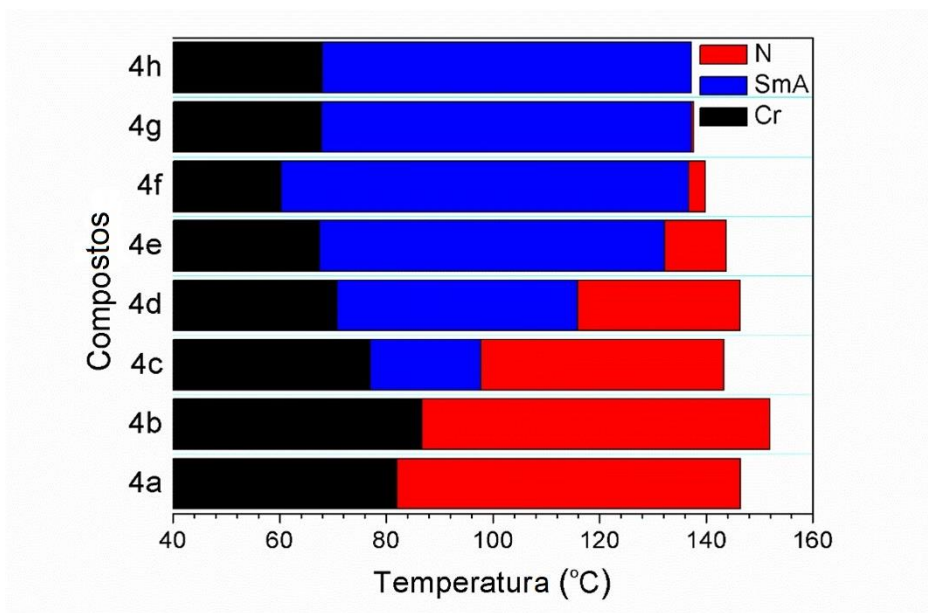
<sup>a</sup> Temperaturas e energias determinadas a partir de DSC (taxa de 10 °C/min) no segundo ciclo do aquecimento; <sup>b</sup> observado apenas no resfriamento; <sup>c</sup> as transições sobrepostas foram investigadas em conjunto; <sup>d</sup> Temperatura de decomposição determinada por TGA na qual ocorre perda de 5% em massa do composto

Comparando os resultados térmicos obtidos por DSC e TGA é possível confirmar que todos os compostos exibiram alta estabilidade térmica com decomposição acima de 230 °C e que nenhum deles apresentaram fases líquido-cristalinas próxima a essa temperatura. Dentre os 8 compostos da série, foram encontradas fases líquido-cristalinas na temperatura mínima de 60,2 °C e máxima de 153,7 °C. Com isso, na série em questão temos moléculas candidatas a aplicações em materiais, que trabalhem com suas propriedades líquido-cristalinas, pois elas não degradam dentro das suas faixas de mesofase.

Com base nos dados da **tabela 4** é notado uma tendência: os compostos de cadeias menores, C<sub>3</sub> (**4a**) e C<sub>4</sub> (**4b**) apresentaram como única mesofase nemática; os compostos intermediários, C<sub>5</sub> até C<sub>11</sub> (**4c-g**) exibiram ambas as fases, nemática e esmética A, com aumento progressivo do mesomorfismo esmético A e redução da faixa nemática; e o composto de cadeia mais longa, C<sub>12</sub> (**4h**) demonstrou unicamente mesofase esmética A.

A **Figura 45** ilustra os resultados extraídos e compilados das análises por MOLP e DSC na caracterização e identificação dos tipos de mesofases e os intervalos de temperatura de transição dos compostos finais **4a-h**.

**Figura 45.** Gráfico de barras do comportamento térmico das mesofases dos compostos **4a-h** no resfriamento



É possível notar que todos os compostos da série revelaram uma ampla faixa mesomórfica entre 64,4 °C e 79,6 °C. Eles se mostraram nitidamente dependentes do comprimento da cadeia alcóxi para a organização e a estabilidade do tipo de mesofase apresentada. Os compostos **4a** e **4b** confirmaram esta tendência com cadeias menores ( $C_3$  e  $C_4$ , respectivamente,) ao apresentarem o comportamento exclusivamente nematogênico. À medida que o tamanho das cadeias aumentou ( $C_5$  até  $C_{12}$ ) houve a formação da mesofase esmética A (compostos **4c-g**). Isso decorre do fato de que há um aumento no aspecto anisométrico da molécula permitindo o surgimento de fases líquidas-cristalinas mais organizadas. O composto **4h** ( $C_{12}$ ) reafirmou essa tendência com comportamento exclusivamente esmetogênico.

As moléculas **4a** e **4b** mostraram apenas a fase nemática associada a uma maior transição de temperatura (I-N), em que a faixa foi de  $\Delta T_N$  de 64,4 °C e 65,2 °C, respectivamente. Esse aumento na faixa de mesomorfismo foi proporcional ao aumento do comprimento da cadeia alcóxi.

Os compostos **4e-h** sofreram uma diminuição significativa no ponto de fusão em decorrência da cadeia alquílica mais longa ( $C_8$  até  $C_{12}$ ). O aumento da cadeia, influencia na

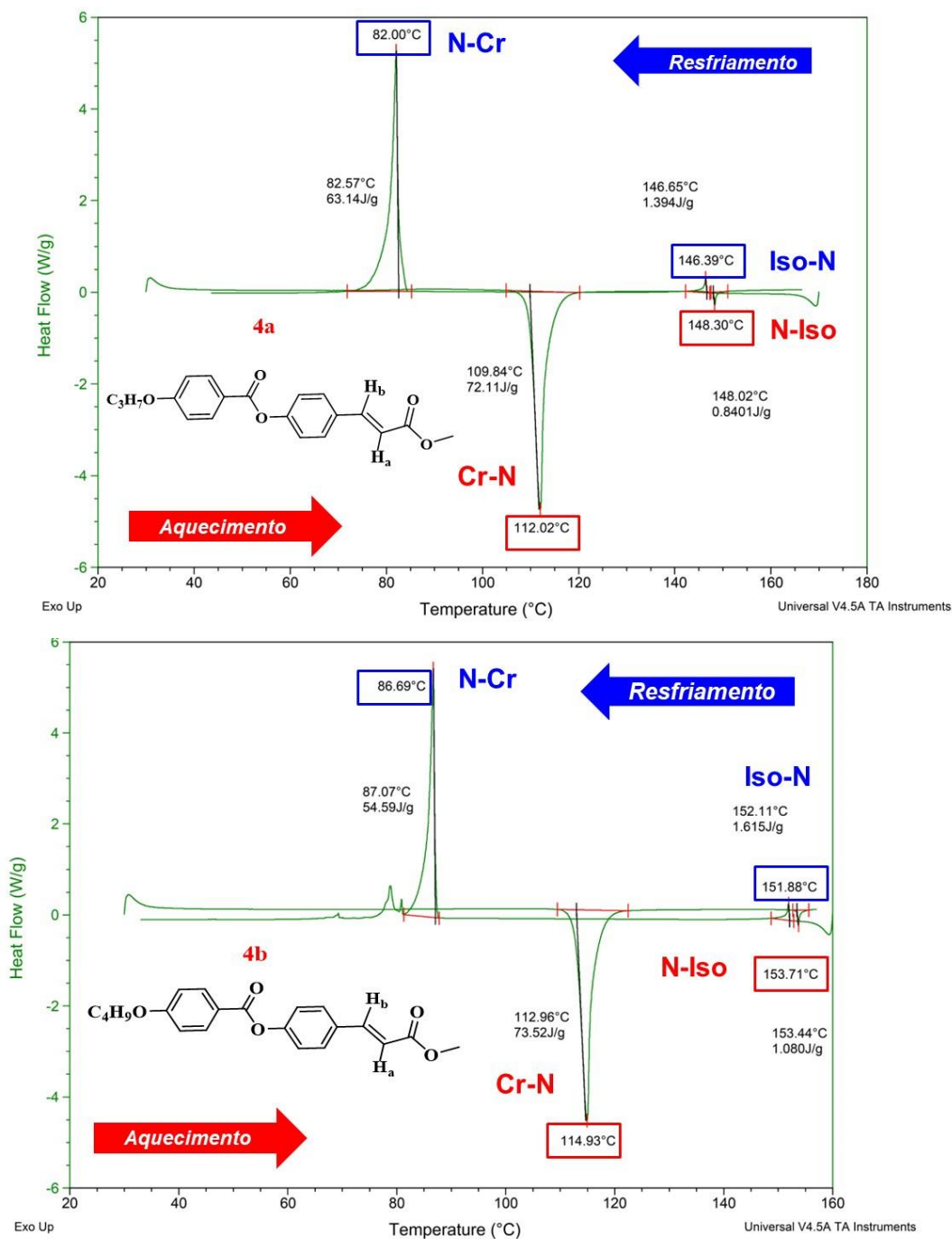
anisometria, ou seja, na relação comprimento-largura da molécula, levando a diminuição das temperaturas de transição, principalmente na mudança do estado sólido cristalino para a mesofase, permitindo assim uma faixa mesomórfica mais ampla (AGUIAR *et al.*, 2017). De fato, foi observada uma maior amplitude da faixa de mesomorfismo desses compostos (entre 69,3 °C e 79,6 °C).

Como pode ser notado, o composto **4f** contendo dez átomos de carbono atingiu o comprimento limite para o aumento da fase esméctica A, visto que ele apresentou a maior faixa da série,  $\Delta T_{SmA} = 79,6$  °C e seus análogos superiores apesar de possuírem elevadas faixas dessa mesofase, estas foram um pouco menor em extensão.

As moléculas **4g** e **4h** tiveram uma estabilização da temperatura de fusão em decorrência do maior comprimento da molécula, que resulta no aumento da superfície de contato, conseqüentemente na maior interação entre as camadas, logo moléculas mais alongadas privilegiam a formação da mesofase esméctica A.

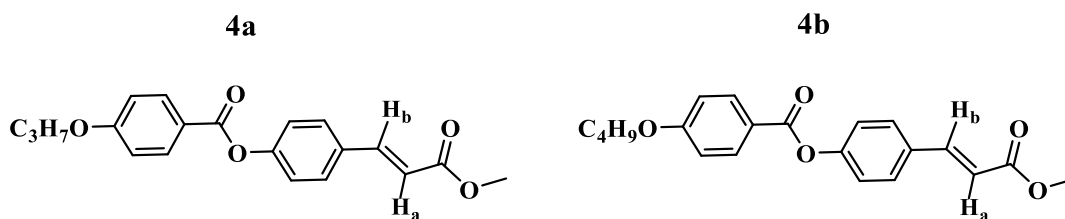
O comportamento térmico exibido pelos 8 compostos da série levou a análise dos seus termogramas em categorias, baseadas no tipo de mesomorfismo comum a alguns compostos e em características próprias apresentadas por outros individualmente. As temperaturas das transições e a entalpia das diferentes fases foram obtidas no segundo ciclo do DSC, pois assim assegurou-se que os valores obtidos na análise não sofreram variações devido à memória da amostra. A análise térmica foi realizada tanto no aquecimento quanto no resfriamento, a fim de não gerar dúvidas quanto as transições envolvidas. Neste trabalho adotamos a seguinte representação para o gráfico de DSC: os picos que aparecem na região superior correspondem ao processo de resfriamento da amostra, enquanto os picos na porção inferior equivalem ao processo de aquecimento. A seguir, na **figura 46** tem-se o primeiro par de termogramas a ser analisado.

**Figura 46.** Termogramas de DSC dos compostos **4a** e **4b** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min



Os termogramas demonstrados anteriormente (**Figura 46**) pertencem aos compostos **4a** e **4b** representados na **Figura 47**.

**Figura 47.** Representação estrutural dos compostos finais **4a** e **4b**



Os compostos **4a** e **4b** possuem as menores cadeias alquílicas da série, contendo três e quatro átomos de carbono no grupamento alcóxi, respectivamente (**Figura 47**). Eles exibiram exclusivamente a mesofase nemática (visualizada por MOLP), tanto no aquecimento quanto no resfriamento, sendo considerados, portanto, cristais líquidos termotrópicos enantiotrópicos, além de serem monomórfico, pois mostraram um único tipo de mesofase. Ambos os compostos apresentaram quatro sinais, dois no aquecimento e dois no resfriamento denotando um comportamento térmico reversível.

No termograma do composto **4a**, os dois sinais no aquecimento apareceram a 112 °C e 148,3 °C, decorrentes das transições Cristal-Nemático e Nemático-Isotrópico, respectivamente. A faixa de mesomorfismo nemático foi de  $\Delta T_N = 36,3$  °C durante o aquecimento da amostra. No resfriamento, dois outros sinais foram observados a 82 °C (transição Nemático-Cristal) e 146,4 °C (transição Isotrópico-Nemático). A faixa mesomórfica do composto foi mais larga no resfriamento de  $\Delta T_N = 64,4$  °C. O evento térmico a 112 °C está associado ao ponto de fusão porque houve a absorção de elevada energia durante a transição, 24,5 kJ/mol, enquanto a 148,3 °C é referente ao ponto de clareamento (ou isotropização) do composto.

No termograma do composto **4b**, nota-se no processo de aquecimento que o primeiro pico é o mais intenso em 114,9 °C referente a temperatura de fusão (transição cristal-nemático) com 26 kJ/mol de energia envolvida e o segundo pico em 153,7 °C com menor intensidade é decorrente da transição Nemático-Isotrópico relativo ao ponto de clareamento. Durante o aquecimento deste composto a mesofase nemática se apresentou numa faixa de  $\Delta T_N = 38,8$  °C. Ao resfriar a amostra, surgem dois picos, o primeiro a 151,9 °C (transição Isotrópico-Nemático) e o segundo em 86,7 °C (transição Nemático-Cristal), nesse processo a mesofase nemática esteve numa faixa de  $\Delta T_N = 65,2$  °C.

A transição de fase experimentada pelos compostos **4a** e **4b** do estado cristalino para a mesofase nemática foi marcada por uma alta mudança de entalpia (24,5 kJ/mol e 26 kJ/mol, respectivamente), esse processo é associado a transição de um estado altamente organizado para uma fase em que as moléculas se encontram em desordem acentuada, enquanto a transição

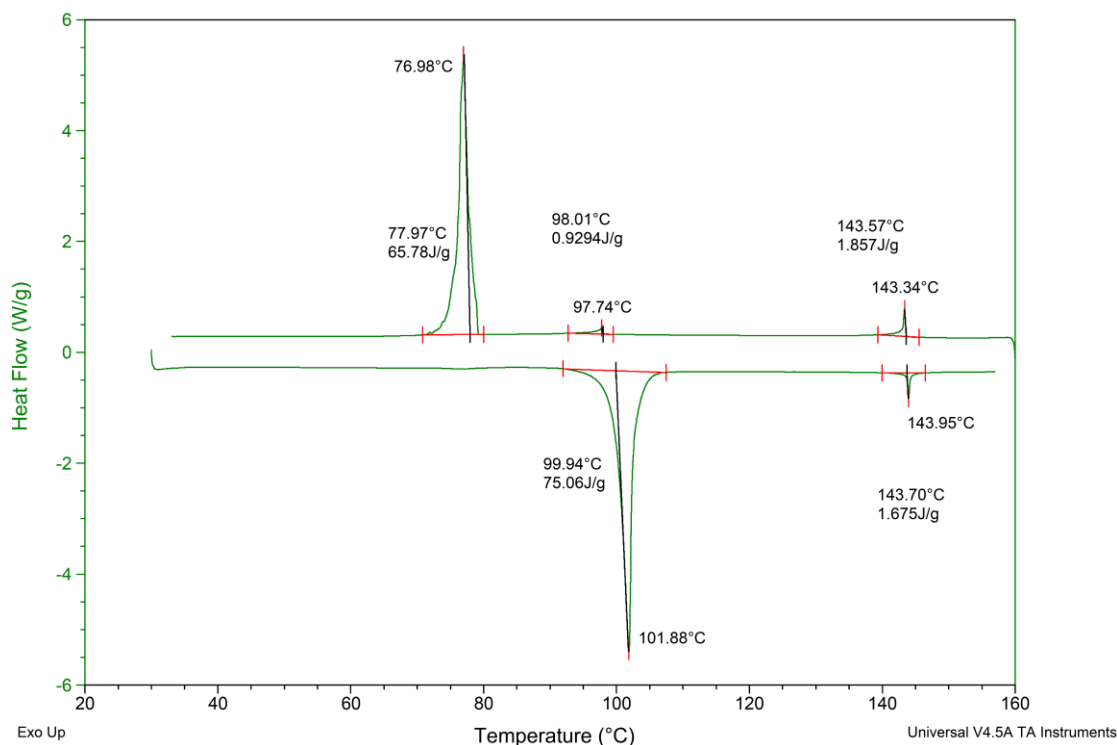
nemática para o líquido isotrópico foi acompanhada por uma pequena entalpia de transição (0,3 kJ/mol e 0,4 kJ/mol, respectivamente), porque essa mudança de fase requer menor gasto energético, uma vez que as moléculas já se encontram em um estado fluido e caminham para um estado mais aleatório (GHOSH; LEHMANN, 2017).

Como podemos perceber, as cadeias alcóxi menores (C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>) induziram o mesomorfismo exclusivamente nemático em uma ampla faixa de temperatura, esse acontecimento é consequência da natureza dessa mesofase. A fase nemática, em termos de ordenamento, é menos organizada porque as moléculas estão posicionadas aleatoriamente de modo muito parecido com o estado líquido isotrópico (CRISTIANO et al., 2014; ELY *et al.*, 2007; KHOO, 2007). Nas cadeias menores, as interações por meio das forças de van der Waals acontecem de maneira menos intensa, resultando numa menor organização das suas fases no estado líquido-cristalino, como consequência induzindo a formação da mesofase nemática.

Cabe destacar também, que o efeito da inserção do grupo éster na estrutura do composto é estender o comprimento da cadeia e, conseqüentemente, adicionar polaridade na molécula, conferindo, portanto, um alto valor de temperatura de transição Nemático-Isotrópico (T<sub>N-I</sub>). De todos os compostos da série que apresentaram mesofase nemática, os que exibiram maiores temperaturas de transição para o líquido isotrópico foram **4a** (148,3 °C) e **4b** (153,7 °C), sendo essa elevada temperatura de clareamento um indicativo da estabilidade térmica da mesofase (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998; KHOO, 2007).

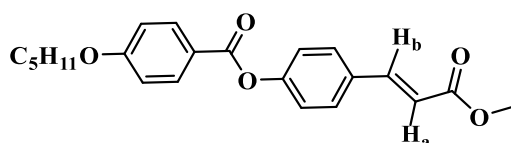
Na segunda categoria de compostos a ser analisado por DSC, tem-se unicamente a molécula **4c** por apresentar um comportamento peculiar, e seu termograma está representado na **figura 48** a seguir:

**Figura 48.** Termogramas de DSC do composto **4c** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min



O gráfico de DSC da **figura 48** que foi representado está relacionado a molécula **4c** mostrada na **figura 49**.

**Figura 49.** Representação estrutural do composto final **4c**



O termograma do composto **4c** (**Figura 48**) exibiu um comportamento peculiar em relação aos demais compostos da série, ele apresentou dois sinais no aquecimento e três sinais no resfriamento. Esse fenômeno é nomeado de monotropismo, em que descreve uma transição onde a mesofase é observada apenas no processo de resfriamento da amostra (KELKER, 1988).

Segundo Goodby (2014) uma transição de fase monotrópica é aquela que ocorre abaixo do ponto de fusão do composto, com isso, pelo menos uma das mesofases é revelada apenas pelo super resfriamento do material. Esse fenômeno foi visto somente para esse composto **4c**,



em que a fase esmética A está presente no resfriamento a 97,7 °C, sendo a temperatura abaixo do seu ponto de fusão (101,9 °C).

O composto **4c** que apresenta cinco átomos de carbono no grupamento alcóxi (**Figura 49**) passou a exibir texturas no MOLP características de mesofases esmética A, além de conservar a fase nemática como seus homólogos inferiores. No entanto, a fase esmética A foi visualizada apenas no resfriamento da amostra, sendo considerada monotrópica, diferentemente da mesofase nemática em que foi vista tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

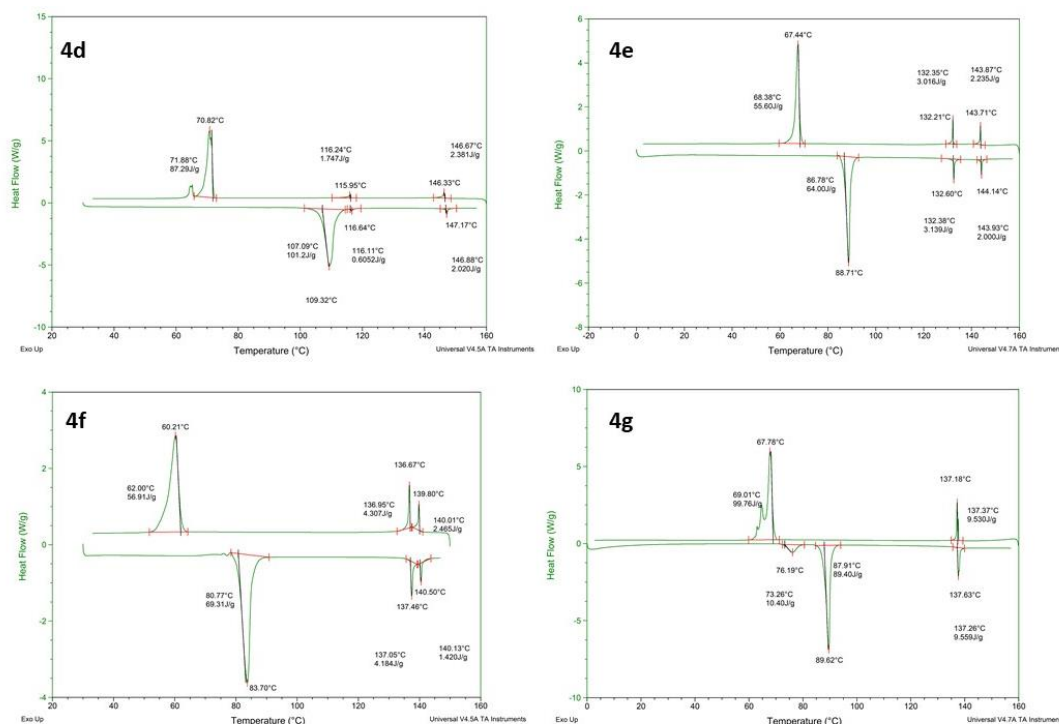
Dessa forma, o composto ao ser aquecido, apresentou o primeiro pico intenso em 101,9 °C, com  $\Delta H = 27,6$  kJ/mol, característico da fusão do composto, uma vez que, nessa transição o material perde a ordem tridimensional do sólido ao transitar para uma fase menos organizada (nemática). Em seguida, o aquecimento até 143,9 °C resultou em um segundo pico de menor intensidade referente a isotropização, transição da fase nemática para o estado líquido, associada a absorção de 0,6 kJ/mol de energia. O aumento da cadeia alcóxi para cinco átomos de carbonos resultou na redução nos pontos de fusão e clareamento em comparação a seus homólogos inferiores.

No processo de aquecimento, a faixa de mesofase nemática foi de  $\Delta T_N = 42$  °C, a mais larga apresentada pela série. Sendo essa maior faixa mesomórfica interessante para aplicações em mostradores de informação, em que as fases nemáticas torcidas (TN) ao sofrerem a ação da corrente elétrica permitem a passagem da luz, possibilitando, por exemplo, a existência das TVs com tecnologia de exibição LCD (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998).

Durante o resfriamento da amostra, surgem três picos, o primeiro em 143,3 °C (transição Isotrópico-Nemático), o segundo em 97,7 °C (transição Nemático-Esmético A) e o terceiro em 77 °C (transição Esmético A-Cristal). A presença de dois picos no aquecimento e três picos no resfriamento fornece evidências da presença da mesofase monotrópica. O comportamento monotrópico do composto **4c** resultou na faixa mesomórfica com fase esmética A de  $\Delta T_{SmA} = 20,7$  °C e nemática de  $\Delta T_N = 45,6$  °C.

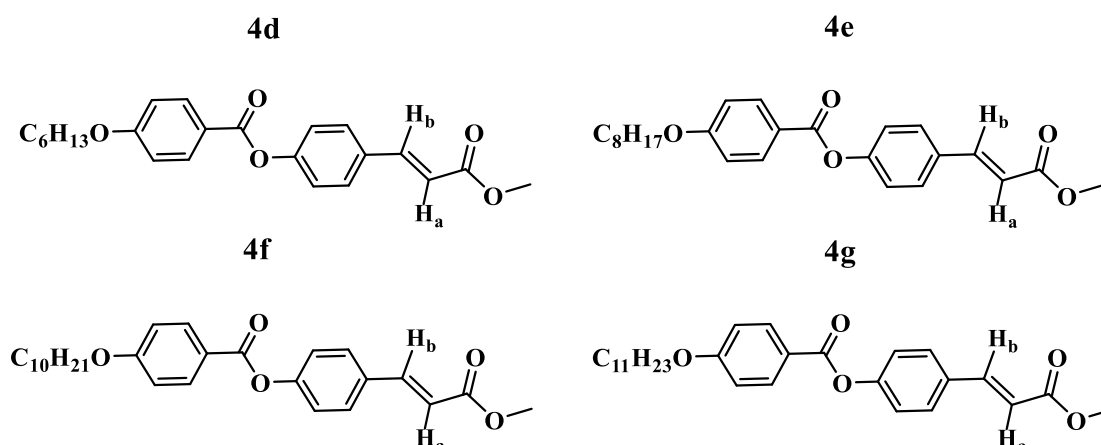
Na terceira categoria de compostos a ser analisado por DSC, tem-se as moléculas (**4d-g**) e os seus termogramas estão representado na **figura 50**.

**Figura 50.** Termogramas de DSC dos compostos **4d-g** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min



As moléculas representadas na **figura 51** a seguir são pertencentes aos gráficos de DSC que aparecem anteriormente **figura 50**.

**Figura 51.** Representação estrutural dos compostos finais **4d-g**



Os termogramas dos compostos **4d-g** (**Figura 50**) apresentaram características em comuns, neles estão presentes três picos tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Os compostos experimentaram uma transição de fase reversível. Todos os compostos revelaram

um comportamento líquido cristalino com mesofases nemática e esmética A características, visualizadas por análise de MOLP, exibiram polimorfismo, além de apresentarem mesofases enantiotrópicas.

O composto **4d** ao ser submetido ao processo de aquecimento, apresentou o pico referente a fusão em 109,3 °C com elevada entalpia de transição, 38,7 kJ/mol. O segundo pico em 116,6 °C devido a transição Esmético A-Nemática e o pico de isotropização em 147,2 °C. No ciclo de aquecimento, a faixa de mesofase nemática foi mais larga que a esmética A,  $\Delta T_N = 30,6$  °C e  $\Delta T_{SmA} = 7,3$  °C. No ciclo de resfriamento, o primeiro pico apareceu em 146,3 °C referente a transição Isotrópico-Nemática, o segundo pico indicativo da transição Nemática-Esmético A em 115,9 °C e o terceiro em 70,8 °C da transição Esmético A para Cristal. A faixa nemática foi de  $\Delta T_N = 30,4$  °C e esmética A foi de  $\Delta T_{SmA} = 45,1$  °C. Esse composto apresentou uma das maiores faixas de mesomorfismo durante o resfriamento 75,5 °C.

O composto **4e** apresentou o mesmo padrão de picos no DSC para esta categoria. Durante o aquecimento eles surgiram em 88,7 °C, 132,6 °C e 144,1 °C, a faixa nemática foi de  $\Delta T_N = 11,5$  °C e a esmética A de  $\Delta T_{SmA} = 43,9$  °C, sendo a segunda faixa de mesomorfismo mais larga da série nesse ciclo. No resfriamento os picos foram observados em 143,7 °C, 132,2 °C e 67,4 °C e a faixa nemática foi bastante inferior a esmética de  $\Delta T_N = 11,5$  °C e de  $\Delta T_{SmA} = 64,8$  °C devido ao maior comprimento da cadeia alcóxi.

O composto **4f** absorveu 30,4 kJ/mol de energia e transitou da fase cristal para a mesofase esmética A em 83,7 °C (ponto de fusão), à medida que a amostra continuou sendo aquecida uma nova transição foi observada em 137,5 °C (Esmético A-Nemática) e por fim, a isotropização do composto (transição Nemática-Isotrópico) aconteceu em 140,5 °C. Durante o ciclo de aquecimento, a faixa de mesofase nemática reduziu significativamente para  $\Delta T_N = 3$  °C, decorrente do aumento da cadeia alcóxi. Em contrapartida, a mesofase esmética A teve o maior intervalo em comparação aos demais compostos da série ( $\Delta T_{SmA} = 53,8$  °C), resultando na maior faixa de mesomorfismo para este ciclo (56,8 °C).

No resfriamento do composto **4f** são obtidos três picos, o primeiro em 139,8 °C da transição Isotrópico-Nemático, o segundo em 136,7 °C devido a transição Nemático-Esmético A e o último em 60,2 °C decorrente da recristalização do composto (transição Esmético A-Cristal). Durante esse ciclo, a faixa nemática esteve no intervalo de  $\Delta T_N = 3,1$  °C bastante inferior a faixa esmética A, que foi de  $\Delta T_{SmA} = 76,5$  °C, sendo este o valor mais alto da série. A ampla faixa de mesomorfismo esmético A para esse composto se revela interessante para possíveis aplicações em materiais, a exemplo dos transistores, em que a molécula com mesofase

esmética A responde ao efeito de campo. Esse composto se destaca entre os demais por possuir a maior faixa mesomórfica, além de ter a maior temperatura de decomposição da série.

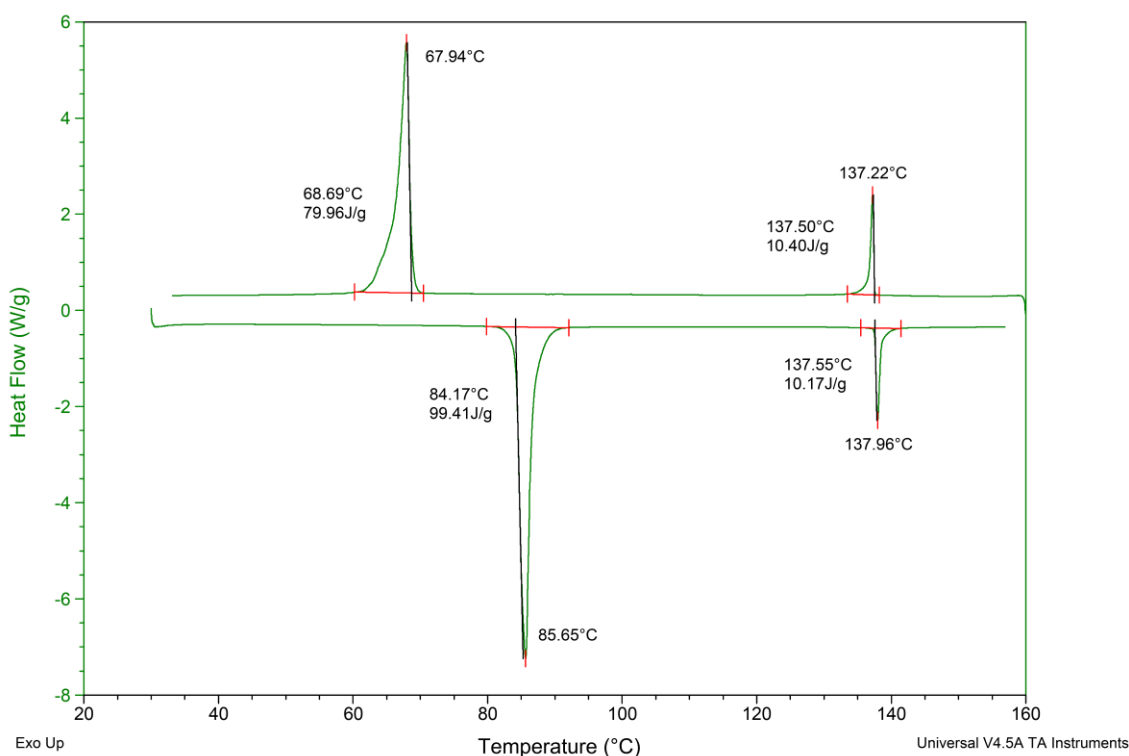
Os compostos **4d**, **4e** e **4f** mostraram semelhanças em seus termogramas no que diz respeito a energia absorvida durante a transição Nemático-Isotrópico (0,6-0,8 kJ/mol), o que era esperado, uma vez que, trata-se do mesmo evento térmico, em que as moléculas transitam de uma mesofase mais desorganizada para o estado líquido de ordem aleatória. A sutil diferença está associada ao tamanho da cadeia alcóxi (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> e C<sub>10</sub>, respectivamente), que resulta na absorção de 0,6 ou 0,8 kJ/mol entre eles.

O padrão de picos no DSC para os compostos dessa categoria foi visualizado também para o **4g**, em que eles estiveram presentes no aquecimento em 89,6 °C, 137,6 °C e 138,0 °C. A faixa nemática caiu drasticamente para  $\Delta T_N = 0,4$  °C, sendo a menor da série e apontando para a sua inexistência em compostos de cadeia alcóxi maior, todavia a faixa esmética A foi bastante larga de  $\Delta T_{SmA} = 48,0$  °C. No resfriamento foram vistos em 137,6 °C, 137,2 °C e 67,8 °C com faixas de mesofases de  $\Delta T_N$  de 0,4 °C e  $\Delta T_{SmA}$  de 69,4 °C. Cabe ressaltar que as transições sobrepostas (137,6 °C e 138,0 °C no aquecimento) e (137,6 °C e 137,2 °C no resfriamento) foram investigadas em conjunto.

Foi possível reafirmar que o aumento da cadeia alcóxi (C<sub>6</sub> até C<sub>11</sub>) de fato induziu a formação da mesofase esmética A. Os compostos intermediários da série, mencionados anteriormente, tiveram um aumento gradual dos domínios dessa mesofase em detrimento da fase nemática, à medida que o comprimento da cadeia foi aumentando, sendo que o composto **4f** (C<sub>10</sub>) se destacou por possuir a maior faixa esmética A.

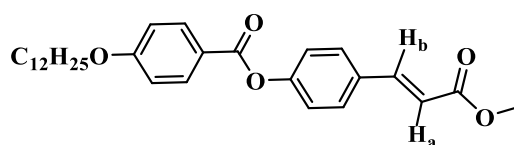
A última categoria de compostos a ser analisada por DSC, tem-se a molécula **4h** exibindo um comportamento exclusivo em relação aos demais compostos da série com o seu termograma representado na **figura 52**.

**Figura 52.** Termograma de DSC do composto **4h** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min



O termograma da **figura 52** pertence a molécula **4h** representada na **figura 53** a seguir.

**Figura 53.** Representação estrutural do composto final **4h**



O composto **4h** com maior cadeia alquílica da série ( $C_{12}$ ) apresentou apenas mesofase esméctica A, caracterizada pela textura típica no microscópio, sendo, portanto, um cristal líquido monomórfico. Essa fase estava presente tanto no aquecimento quanto no resfriamento, o que faz dele um CL termotrópico enantiotrópico. Seu termograma (**Figura 52**) apontou um comportamento térmico reversível, em que foi perceptível dois sinais no ciclo de aquecimento e dois no resfriamento.

Durante o aquecimento o primeiro pico em 85,6 °C com elevada entalpia de transição (46,4 kJ/mol) confirmou a fusão de **4h** para a fase esméctica A. O segundo pico em 138,0 °C devido a transição Esméctica A-Isotrópico marcou o ponto de clareamento do composto e nesse

ciclo a faixa esmética A foi bastante expressiva e esteve em  $\Delta T_{SmA} = 52,4$  °C. Ao resfriar a amostra, surgiram dois picos, o primeiro a 137,2 °C da transição Isotrópico- Esmético A e o segundo a 67,9 °C referente a transição Esmético A-Cristal. No estágio de resfriamento a faixa de mesomorfismo foi ainda mais ampla,  $\Delta T_{SmA} = 69,3$  °C. Através da análise dos dados térmicos desse composto, o aumento da cadeia alcóxi confirmou a indução da mesofase esmética A, além do que, o maior comprimento da série gerou a exclusividade da mesofase, pontuada pela inexistência da fase nemática. Pode-se perceber que o aumento da cadeia alcóxi influenciou na redução dos pontos de fusão e clareamento.

Por fim, os derivados do 4-ariloxicinamatos de metila foram submetidos a última análise térmica, Difração de raios X.

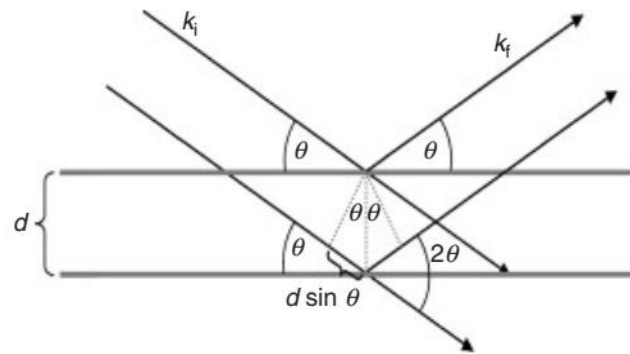
#### 4.3.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica definitiva para a identificação e a classificação de mesofases ordenadas. A análise de um cristal líquido por raios X mapeia as posições das moléculas dentro da mesofase e, portanto, determina a estrutura dessa fase e classifica para qual cristal líquido ela pertence (COLLINGS; HIRD; HUANG, 1998; ECCHER *et al.*, 2010).

Os raios X são de natureza eletromagnética e seus feixes incidentes podem ser caracterizados como uma onda plana de radiação, que interage com os elétrons do material estudado. Os átomos desse material têm seções transversais de absorção moderada para esse tipo de radiação. Com isso, a interação entre os feixes de raios X e os elétrons do material resulta numa troca de energia tanto na forma de absorção, quanto de espalhamento (KVICK, 1999).

A difração é um fenômeno que ocorre quando a radiação eletromagnética é elasticamente dispersa por átomos em uma amostra. Essa dispersão é decorrente das várias ondas que são espalhadas de diferentes locais atômicos e que se combinam, interferindo construtiva e destrutivamente, produzindo em certas direções reflexões de Bragg (DEMUS *et al.*, 1998; KVICK, 1999). Em outras palavras, quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, parte dos raios penetrados são espalhados (desviados) e em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva gerando mínimos de intensidade, em outras direções, a interferência é construtiva e produz máximos de intensidade (HALLIDAY; RESNIK; WALKER, 2012). A seguir, na **Figura 54** está representado esse fenômeno.

**Figura 54.** Representação do fenômeno de difração de raios X



**Fonte:** AGRA-KOOIJMAN; KUMAR, 2014

Baseado no espalhamento de raios X incididos sobre uma amostra. A técnica mede a intensidade de espalhamento e o ângulo entre os feixes transmitido e espalhado. A direção de propagação dos raios X sofre uma mudança de um ângulo de  $2\theta$  durante a dispersão e a determinação deste ângulo é um dos objetivos centrais dos experimentos de DRX (AGRA-KOOIJMAN; KUMAR, 2014).

Contudo o que foi visto, a técnica de DRX se fundamenta na Lei de Bragg, a qual afirma que, a interferência construtiva entre os raios X refletidos por planos adjacentes, separados por uma distância  $d$ , em um cristal ocorrerá quando a diferença de caminho,  $2d\sin\theta$ , entre eles é um múltiplo inteiro do comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X. Conforme a **equação 1** a seguir, em que,  $\theta$  é o ângulo de incidência (ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento),  $n$  é um número inteiro que determina a ordem de difração e  $d$  a distância entre os planos atômicos periódicos ou camadas (DEMUS *et al.*, 1998).

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

Investigações de raios X avaliam a estrutural real, sendo possível afirmar sobre o tipo de fase, devendo ser realizadas em amostras bem orientados, ou seja, preferencialmente para a fase esmética por que formam camadas (DIERKING, 2003). A camada da fase esmética é refletida pelos raios X, resultando em um pico de difração de primeira ordem mais intenso ( $d_{001}$ ) e um pico de segunda ordem muito fraco ( $d_{002}$ ) (GRAMSBERGEN; DE JEU, 1989). Os cristais líquidos, geralmente, exibem picos de difração fracos e largos e em menores quantidades, comparados aos sólidos cristalinos, uma vez que são estados menos ordenadas (AGRA-KOOIJMAN; KUMAR, 2014).

No entanto, devido à presença de ordem estrutural de longo alcance nos cristais líquidos, é possível observar a geração de padrões de difração nesses materiais, uma vez que, a radiação eletromagnética de um comprimento de onda adequado resultará em interação com os elétrons do material (RAJAK; NATH; BHUYAN, 2019). As interferências geradas derivam da microestrutura ordenada e a ausência delas marca o estado cristalino, porque nos cristais líquidos perde-se a ordem de curto alcance. Portanto, nos cristais líquidos, um padrão de interferência típico surge devido às distâncias repetidas do espaçamento entre as camadas associadas  $d$  e seguem a seguinte sequência de interferências: esmética lamelar (1:1/2:1/3:1/4...), discótica hexagonal (1:1/√3:1/√4:1/1√7...); discótica cúbica (1:1/√2:1/√3:1/√4...) (MUELLER-GOYMAN, 2001).

As propriedades mesomórficas dos compostos finais foram confirmadas, também, por difração de raios X. Dessa forma, com base nas texturas características de mesofases esméticas mostradas no MOLP e nos valores de transição apontados pelo DSC, foram realizadas as análises de DRX para assegurar sobre o tipo de mesofase esmética presente nos compostos da série. Portanto, as medições de DRX foram realizadas apenas para os compostos **4c-h**, conforme resultados dispostos na **tabela 5**.

**Tabela 5.** Características da camada da mesofase esmética A dos compostos **4c-h**

Composto/T(°C)	$d_{001}$ (Å)	$d_{002}$ (Å)	$d_{001}/d_{002}$	L (Å)	$d_{001}/L$
<b>4c / 92 °C</b>	22.7	11.7	1.94	23.2	0.98
<b>4d / 95 °C</b>	24.1	12.4	1.94	24.8	0,97
<b>4e / 100 °C</b>	26.7	13.7	1.95	26.8	0.99
<b>4f / 100 °C</b>	29.0	15.0	1.93	29.5	0.98
<b>4g / 100 °C</b>	30.7	15.8	1.94	30.5	1.00
<b>4h / 100 °C</b>	32.3	16.5	1.96	31.6	1.02

Os alcenos finais **4a** e **4b** não foram analisados por essa técnica, uma vez que a difração de raios X de compostos com mesofase nemática não exibe nenhum pico de difração (KHOO, 2007). Isso acontece porque o estudo por raios X mostra acerca da organização das moléculas na mesofase, sendo assim, apenas as mesofases mais organizadas, do tipo esmética, por exemplo, geram resultados ricos em informações. A mesofase nemática, por sua vez, é menos organizada, em relação a esmética e não forma camadas, com isso a medida de raios X não agrega tantas informações, sendo basicamente possível distinguir de que não se trata de uma

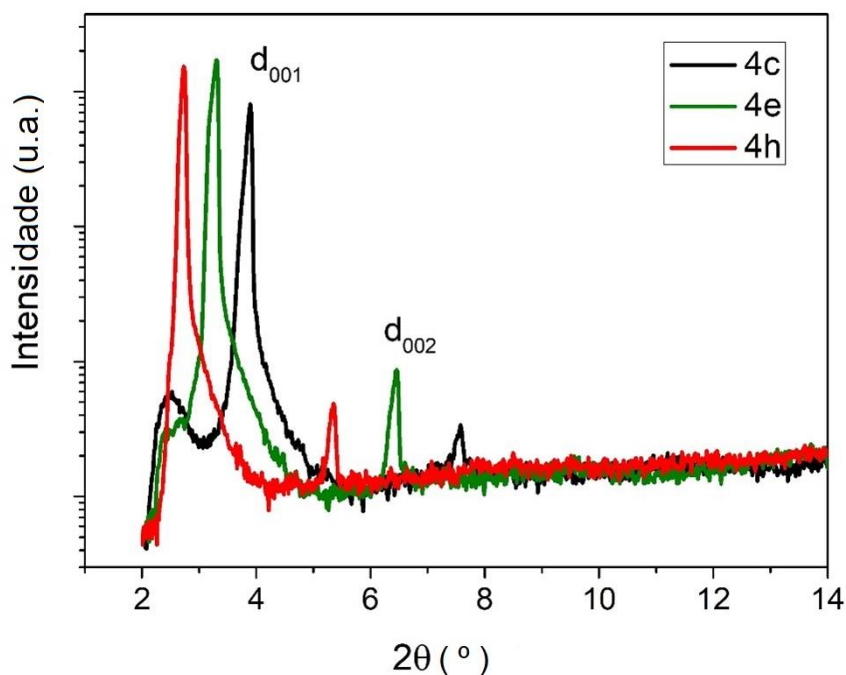


fase cristal, tampouco de uma fase esmética por medidas de DRX. Sendo assim, não foi executado esse experimento para os compostos **4a** e **4b**, até porque as texturas observadas por MOLP para a mesofase nemática foram típicas, e, portanto, facilmente identificadas no microscópio polarizador.

Entretanto, as mesofases esméticas além de fornecer informações importantes sobre a organização molecular nessa fase por meio do DRX, apresentam algumas texturas que não são tão claras de distinguir no MOLP, visto que existem várias mesofases esméticas (SmA, SmB, SmC... SmK), portanto, para que não houvessem dúvidas quanto a presença ou o tipo de fase, a textura observada no microscópio foi associada a difração das medidas  $d_{001}$  e  $d_{002}$  obtidas raios X e geraram importantes informações para os compostos **4c-4h**.

Conforme os dados dispostos na **tabela 4**, todos os compostos analisados apresentaram um pico agudo ( $d_{001}$ ) na região de pequeno ângulo do DRX, e este está associado ao espaçamento entre as camadas, juntamente com o seu correspondente pico de difração de segunda ordem ( $d_{002}$ ), que indicam o empacotamento lamelar das moléculas. A **figura 55** mostra os padrões de DRX dos compostos **4c**, **4e** e **4h**.

**Figura 55.** Difratoograma de raio X dos compostos finais **4c** (92 °C), **4e** (100 °C) e **4h** (100 °C) na mesofase esmética A no resfriamento



A escolha desses compostos para demonstrar os difratogramas foi devido a representatividade que eles exibem para a série, o **4c** é o primeiro a apresentar a mesofase

esmética, do tipo monotrópica, o **4e** é um dos compostos de cadeia intermediária que possui uma faixa expressiva de mesomorfismo esmético e o **4h** é o único que possui mesofase exclusivamente esmética. Todos eles apresentaram dois picos de reflexão do difratograma, o primeiro pico agudo ( $d_{001}$ ) e o segundo menos intenso ( $d_{002}$ ).

A análise por DRX foi realizada em função da temperatura, dentro da faixa da mesofase esmética A, durante o resfriamento, com o intuito de obter informações sobre a organização das camadas. Sendo assim, para o composto **4c**, o experimento foi a 92 °C e apresentou  $d_{001} = 22,7$  Å e  $d_{002} = 11,7$  Å. Os compostos **4e** e **4h** foram medidos a 100 °C e apresentaram  $d_{001}$  de 26,7 Å e 32,3 Å e  $d_{002}$  de 13,7 Å e 16,5 Å, respectivamente. A razão  $d_{001}/d_{002}$  foi de aproximadamente 2, ou seja, o segundo pico foi metade do primeiro, confirmando a característica organizacional lamelar das mesofases esméticas, em que o padrão de interferência segue a seguinte sequência: (1:1/2:1/3:1/4...).

O comprimento molecular, L, do composto **4c** foi de 23,2 Å, **4e** de 26,8 Å e **4h** de 31,6 Å. Esses valores teóricos foram estimados através de cálculos no software ChemBio3D Ultra Software, versão 11.0.1. Comparando esses valores estimados (L) com os observados experimentalmente,  $d_{001}$ , (**4c** de 22,7 Å, **4e** de 26,7 Å e **4h** de 32,3 Å), nota-se que, para esses compostos, os dados experimentais foram próximos dos comprimentos teóricos da molécula. Ao passo que, ao calcular a proporção  $d_{001}/L$  foi obtido o resultado de aproximadamente 1, sendo um indicativo de que as moléculas se encaixam bem dentro das camadas sem interdigitalização. E mais, não está havendo o fenômeno de enovelamento (enrolar-se) das cadeias alquílicas, com isso, cada camada é composta por uma molécula totalmente estendida. Tampouco, as moléculas estão inclinadas dentro das camadas, podendo-se inferir que, não se trata de mesofase do tipo esmética C, porque nela a orientação média das moléculas estaria inclinada com um ângulo  $\theta$  em relação à normal, n.

Aplicando a Lei de Bragg, é possível, calcular esse ângulo de inclinação ( $\theta$ ) das moléculas nas camadas, todavia, se tratando de mesofase esmética A, é de se esperar que o ângulo  $\theta$  seja zero, uma vez que, na fase esmética as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal (n) ao plano das camadas.

#### 4.4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

As moléculas finais (**4a-b**, **4d**, **4f-h**) foram submetidas a análise por espectroscopia de absorção na região do UV-visível em solução de clorofórmio. Os espectros mostraram que todas as moléculas exibiram absorções semelhantes entre 250-320 nm e o comprimento de onda

máximo esteve em torno de 281 nm (**Figura 56**). Como era de se esperar, nenhuma mudança significativa na absorção característica dos compostos foi percebida com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia alcóxi, uma vez que esta não responde pela parte eletrônica da estrutura.

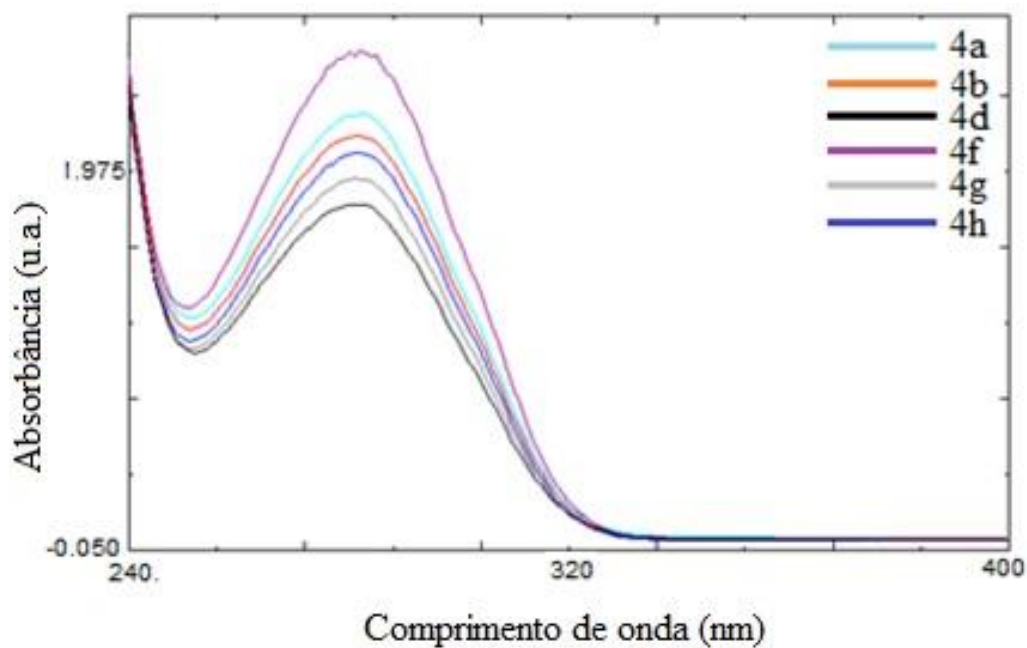
Sendo assim, o fato de não realizar a análise para todos os compostos finais não influenciou nos dados obtidos, pois o núcleo rígido é o responsável pela questão eletrônica, alterando os valores de absorbância, porém essa porção da estrutura é comum a todos os alcenos sintetizados, portanto, não foi observada mudança expressiva nas medidas de absorção.

As bandas de absorção observadas refletiram nos altos valores de coeficientes de absortividade molar ( $\epsilon = 6,6-6,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e podem ser atribuídas as transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  decorrentes do sistema conjugado entre o par de elétrons livres do oxigênio do alcóxi, o grupo benzoil e o cinamato de metila.

Percebe-se que, em geral, os cristais líquidos absorvem bastante na região do UV-visível. Como muitas estruturas de cristais líquidos são compostas de um ou mais anéis aromáticos, os níveis de energia ou orbitais desses anéis resultam em propriedades eletrônicas, em particular, as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Essas propriedades são frequentemente vistas em termos da presença ou ausência de conjugação. Em tais moléculas conjugadas, o elétron é deslocalizado ao longo do comprimento da estrutura conjugada, resultando na absorção da luz por mais tempo na região do seu comprimento de onda (KHOO, 2007).

Além disso, foi possível notar que os compostos da série não emitiram luz no comprimento de onda do visível, logo não são fluorescentes, uma vez que a estrutura (os grupamentos éster e cinamatos, os anéis benzênicos e o oxigênio do grupo alcóxi) não é totalmente conjugada. Os resultados revelaram que, em resumo, todos compostos sintetizados absorvem, porém não emitem na região do UV-visível, conseqüentemente não são luminescentes.

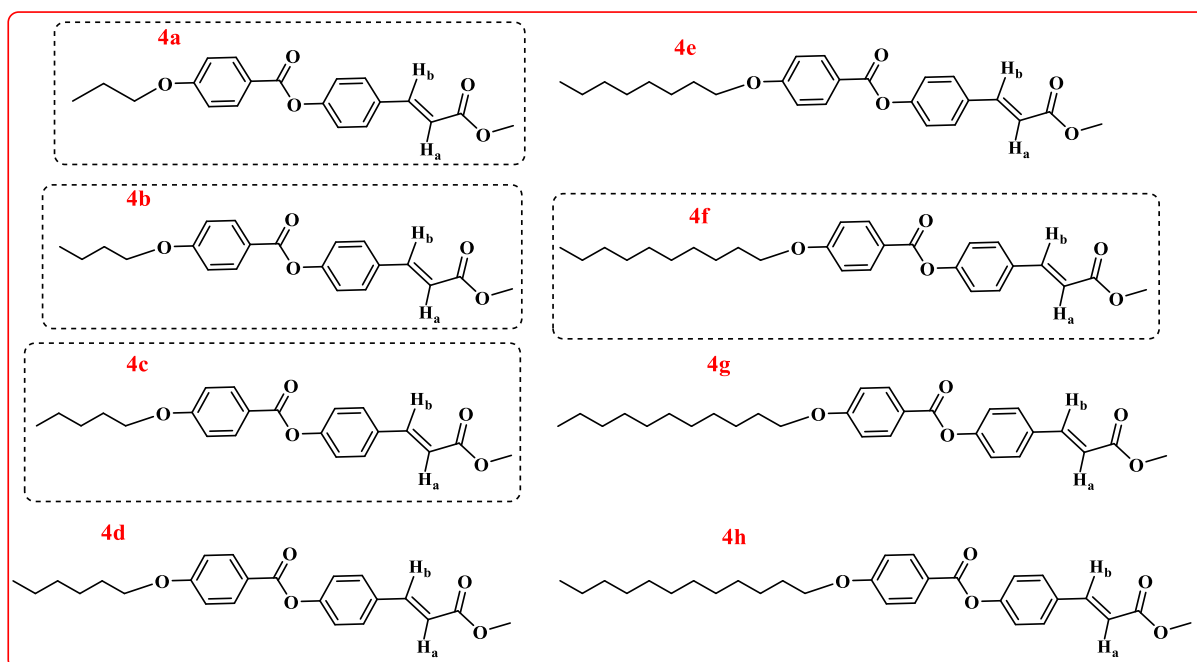
**Figura 56.** Espectro de absorção na região do UV-visível em solução de clorofórmio



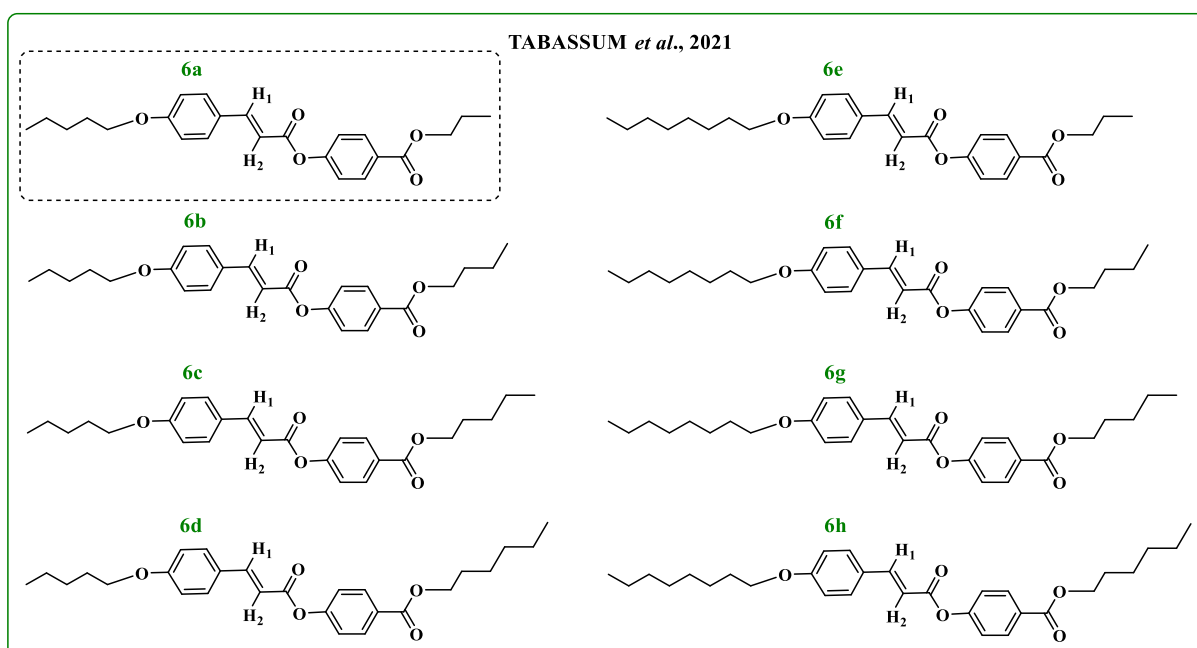
#### 4.5 ESTUDO COMPARATIVO COM CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE CINAMATOS DA LITERATURA

Em vista do que foi discutido, cabe uma comparação entre os cristais líquidos de 4-ariloxicinamatos de metila abordado neste trabalho (**Figura 57**) e as séries de Tabassum e colaboradores (2021) (**Figura 58**) e Muhammad e colaboradores (2016) (**Figura 59**) apresentadas nos artigos de revisão devido às similaridades estruturais e as diferenças de propriedades.

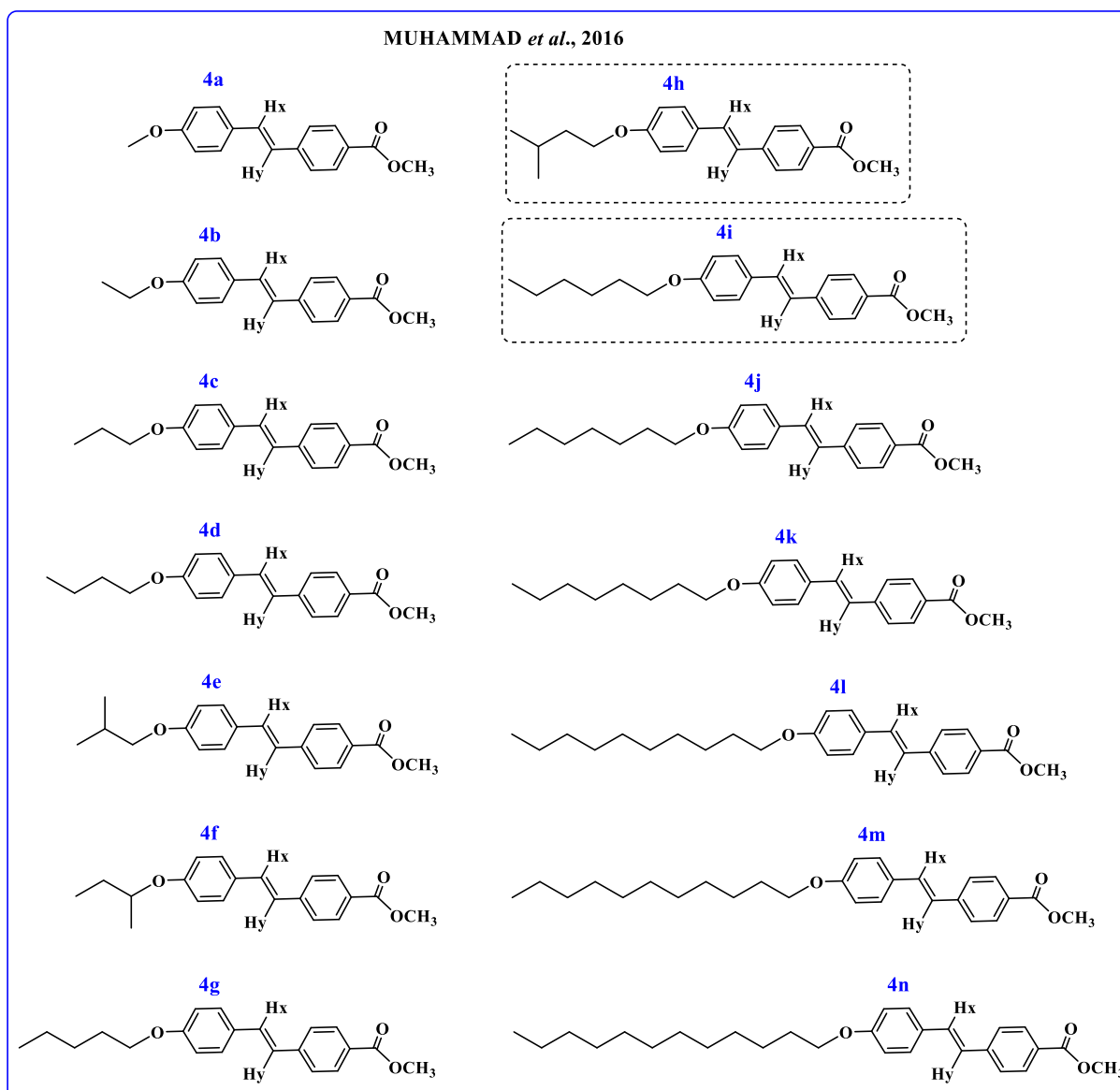
**Figura 57.** Compostos finais (**4a-h**) estudados neste trabalho



**Figura 58.** Compostos finais (**6a-h**) estudados Tabassum e colaboradores (2021)

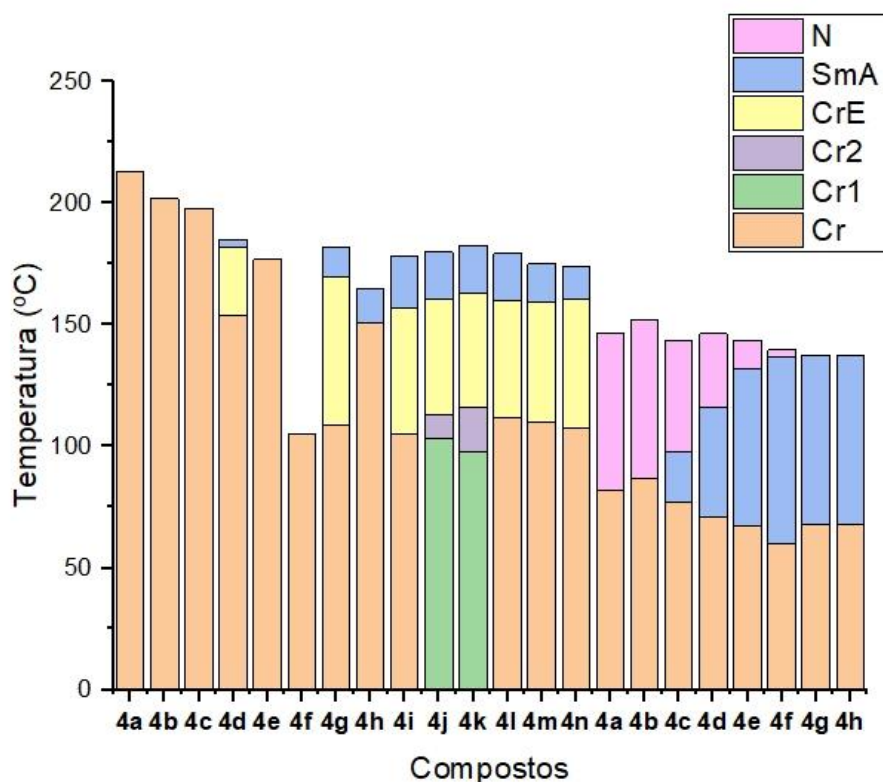


**Figura 59.** Compostos finais (**4a-n**) estudados por Muhammad e colaboradores (2016)



Em relação ao artigo publicado por Muhammad e colaboradores (2016), os derivados de 4-(4-alcoxiestiril)benzoatos de metila tiveram uma faixa curta de mesomorfismo, de no máximo  $\Delta T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$  (composto **4i**) e altas temperaturas de fusão, como foi observado para o composto **4h** ( $T_f = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Diferentemente das moléculas estudadas neste trabalho que exibiram uma faixa de mesomorfismo maior ( $\Delta T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , composto **4f**) e as transições de fase aconteceram em temperaturas menores, com ênfase para o composto **4f** em que a fusão iniciou em  $83,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O comportamento das séries está representado na **Figura 60** a seguir.

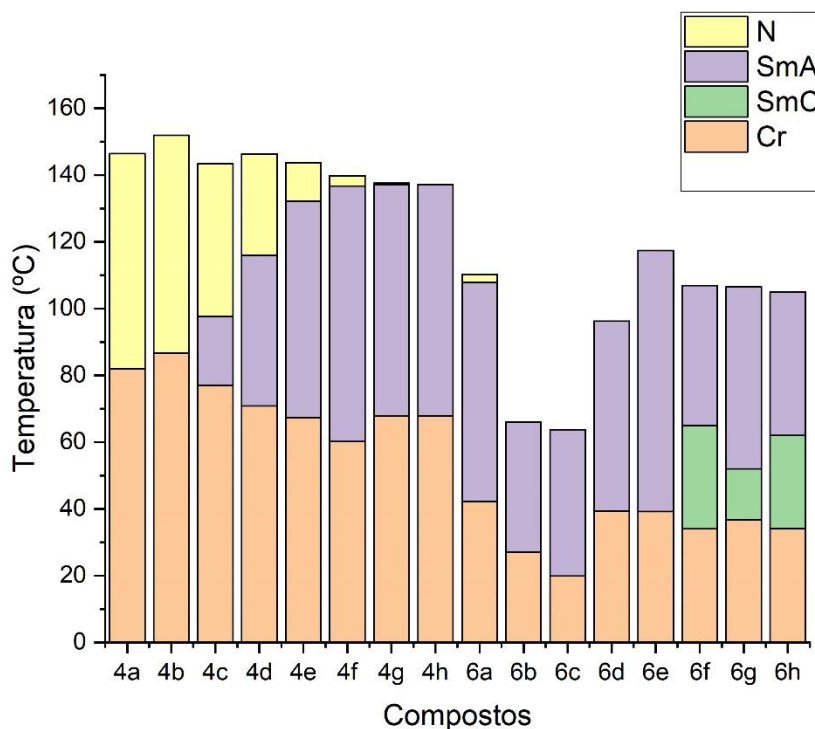
**Figura 60.** Comportamento mesomórfico no resfriamento da série de Muhammad e colaboradores (2016) (**4a-n**) e da série estudada neste trabalho (**4a-h**)



A diferença entre as séries decorre da inserção do éster como grupo de ligação entre os anéis aromáticos, que confere um aumento na anisotropia de polarizabilidade da estrutura, produzindo faixas de mesomorfismo mais amplas e a redução do ponto de fusão. Em contrapartida, as moléculas sintetizadas por eles apresentaram além de absorção em 338-340 nm, forte emissão na faixa de 418,5 a 424,0 nm, já os ésteres deste trabalho não foram luminescentes, apenas absorvendo na região de 250-320 nm.

No artigo publicado por Tabassum e colaboradores (2021), o alongamento da cadeia alcóxi dos derivados de alcóxicarbonilfenil-4-alcóxicinamato em conjunto com a introdução de dois grupamentos carbonílicos excluiu quase por completo o comportamento nemático, pois observou-se majoritariamente as fases SmA e SmC, porém **6a** foi o único membro com pequena faixa nemática ( $\Delta T_N = 1,8$  °C). Nos arilalcóxicinamatos, por sua vez, a fase nemática foi observada em exclusividade para membros de cadeia curta (**4a-b**) e o aumento gradual do comprimento da cadeia para C<sub>5</sub> reduziu a faixa nemática, até atingir o comprimento C<sub>12</sub>, no qual o comportamento foi exclusivamente esmetogênico. O comportamento das séries está representado na **Figura 61**.

**Figura 61.** Comportamento mesomórfico no resfriamento da série estudada neste trabalho (**4a-h**) e da série de Tabassum e colaboradores (2021) (**6a-h**)



Percebeu-se também que, os compostos **4c** (discutido neste trabalho) e **6a** da série do Tabassum e colaboradores (2021) possuem semelhanças estruturais e algumas diferenças nas propriedades térmicas. O homólogo **6a** apresentou menores temperaturas de fusão ( $79,2\text{ °C}$ ) e clareamento ( $110,0\text{ °C}$ ), comparado ao composto **4c** com  $T_f = 101,9\text{ °C}$  e  $T_c = 143,9\text{ °C}$ , além disso o **6a** exibiu mesofases esmética A e nemática enantiotrópicas, diferentemente do **4c** que apresentou enantiotropismo nemático e monotropismo esmético A.



## 5. CONCLUSÃO

O estudo para avaliar a estabilidade térmica, TGA, apontou que a série em questão engloba vários compostos com elevada estabilidade, visto que, tiveram temperaturas de decomposição acima de 230 °C, além de começarem a degradar bem depois da faixa de transição líquida-cristalina, com destaque para o composto **4f**, com dez átomos de carbono na cadeia alcóxi que apresentou a maior temperatura de decomposição, 315 °C.

Os alcenos finais foram estudados por técnicas de caracterização térmica e todos apresentaram mesomorfismo, portanto, são cristais líquidos termotrópicos. As texturas observadas por MOLP indicaram os tipos de mesofases presentes na série, nemática e esmética A, que são características de cristais líquidos calamíticos, exatamente como foi planejado inicialmente. A mesofase nemática mostrou texturas de defeito e domínios do tipo *Schlieren*, enquanto a fase esmética A do tipo leque focal-cônica e *fan-shaped*.

Todas as transições de mesofase observadas por MOLP foram confirmadas nos ciclos de aquecimento e resfriamento do DSC. Foi claramente demonstrada a dependência do comprimento da cadeia alcóxi para o sistema estudado, em que compostos com cadeia alcóxi menores (**4a** e **4b**) apresentaram comportamento exclusivamente nemático. O aumento do número de átomos de carbono provocou a redução da faixa nemática e o aumento gradativo da faixa esmética A, como foi exemplificado pelos compostos **4d-g**. O composto de maior cadeia, **4h**, apresentou mesomorfismo esmetogênico. O alceno **4c** demonstrou um comportamento incomum em relação as demais moléculas, pois exibiu mesofase esmética A monotrópica. A série revelou uma ampla faixa de mesomorfismo de até 80 °C, com atenção ao composto **4f** que possui a maior faixa. Cabe destacar, também, o composto **4b**, que apresentou a maior estabilidade da série com elevada temperatura de clareamento, 153,7 °C.

O estudo por DRX apontou a existência, tão somente, dos picos de reflexão  $d_{001}$  e  $d_{002}$  e uma relação  $\frac{1}{2}$  entre eles, marcando a organização lamelar da mesofase esmética, reforçando as texturas observadas por MOLP. A análise do experimento dentro da faixa de mesofase registrada no DSC, levou a inferir sobre a organização das camadas, na qual as moléculas se encaixam bem sem interdigitalização, cada uma está totalmente estendida compondo uma camada, essas moléculas não estão enroladas ou inclinadas, afirmando acerca da mesofase esmética do tipo A.

Os resultados da análise por espectroscopia de absorção na região do UV-visível revelaram que, os compostos não são luminescentes, uma vez que todos absorvem, porém nenhum emite na região do UV-visível.

## 6. SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 6.1 MATERIAIS

O brometo de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfônio foi adquirido da Sigma-Aldrich e o diclorometano foi fornecido por Riedel-deHaën (Seelze, Alemanha). O acetato de etila comercial e a acetona foram previamente destilados. O progresso da reação foi monitorado usando cromatografia em camada delgada em sílica gel 60F254 folhas de Al pré-revestidas fornecidas pela Merck (Alemanha).

### 6.2 INSTRUMENTAÇÃO

O aparelho de ponto de fusão Gallenkamp MFB 595 foi usado para a determinação dos pontos de fusão, que são relatados como não corrigidos.

Os espectros de IR foram registrados no espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram adquiridos usando o espectrômetro de RMN Bruker Avance 300 MHz. Os valores  $\delta$  são referenciados ao TMS.

As estabilidades térmicas dos compostos foram determinadas usando TGA Q50 V6.2 Build 187.

As temperaturas de transição de fase dos compostos foram determinadas em Mettler Toledo DSC 823e.

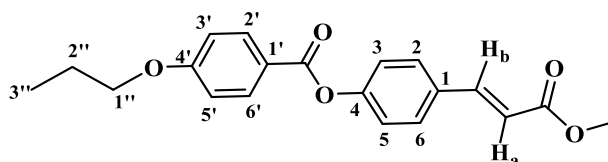
O microscópio óptico de polarização Leica DM-2500P equipado com câmera Leica DFC 500 e estágio quente Linkam T 95 SC foi usado para registrar as texturas de defeitos.

As medições de difração de raios X foram feitas no difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) usando radiações  $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ) e os comprimentos moleculares foram estimados pelo ChemBio3D Ultra Software, versão 11.0.1, PerkinElmer Informatics. Inc., Waltham, MA, EUA.

### 6.3 MÉTODO GERAL PARA A SÍNTESE DOS ALCENOS FINAIS

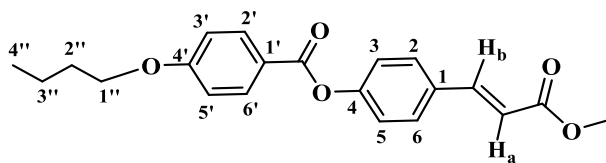
A síntese dos 4-ariloxibenzaldeídos (**3a-h**) foi relatada em outros trabalhos. Os compostos finais 4-ariloxicinamatos de metila (**4a-h**) foram sintetizados a partir do brometo de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfônio (9,35 g, 0,0218 mol) e quantidades equivalentes (0,0218 mol) do respectivo 4-ariloxibenzaldeído seguindo as condições padrão da reação de Wittig. Os ésteres produzidos foram purificados por cromatografia em coluna usando mistura dos solventes n-hexano : acetato de etila (7:3) e, em seguida, cristalização a partir da acetona. Os dados de caracterização dos compostos estão dispostos a seguir:

#### 4-(4-propoxibenzoiloxi)cinamato de metila (**4a**)



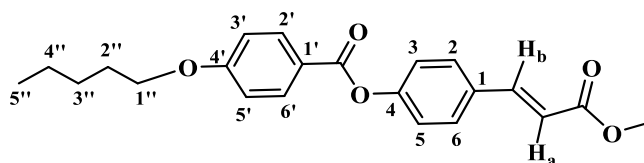
Rendimento: 64%; p.f.: 150-152°C;  $R_f = 0.61$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3043 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ), 2948, 2882, 2844 (estiramento  $3 \times \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 1734, 1715 (estiramento  $2 \times \text{C}=\text{O}$ ), 1634 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1597, 1471 (estiramento  $2 \times \text{arom. C}=\text{C}$ ), 1255, 1201, 1165, 1061 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 984, 849 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.09 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, H-3''), 1.88 (sexteto,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.03 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-a), 7.00 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3,5), 7.61 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-2,6), 7.72 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-b), 8.16 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 10.52 (C-3''), 22.46 (C-2''), 51.82 ( $-\text{OCH}_3$ ), 69.80 (C-1''), 114.35 (C-3',5'), 117.80 (C-a), 121.11 (C-1'), 122.43 (C-3,5), 129.28 (C-2,6), 131.94 (C-1), 132.38 (C-2',6'), 143.93 (C-b), 152.58 (C-4), 163.70 (C-4'), 164.69 ( $-\text{COO}-$ ), 167.43 ( $-\text{COOCH}_3$ ).

#### 4-(4-butíloxi)benzoiloxi)cinamato de metila (4b)



Rendimento: 66%; p.f.: 151-153°C;  $R_f = 0.61$  (*n*-hexano:acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3042 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ), 2955, 2873 (estiramento  $2 \times \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 1740, 1714 (estiramento  $2 \times \text{C=O}$ ), 1634 (estiramento  $\text{C=C}$ ), 1597, 1579, 1507 (estiramento  $3 \times \text{C=C}$  arom.), 1253, 1200, 1164, 1058 (estiramento  $\text{C-O}$  éter, éster), 986, 851 (deformação  $\text{C-H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.02 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, H-4''), 1.54 (sextet,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-3''), 1.84 (quin,  $J = 6.3$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.08 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-a), 7.00 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-3,5), 7.61 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-b), 8.16 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 13.86 (C-4''), 19.21 (C-3''), 31.13 (C-2''), 51.80 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.04 (C-1''), 114.35 (C-3',5'), 117.81 (C-a), 121.12 (C-1'), 122.42 (C-3,5), 129.27 (C-2,6), 131.96 (C-1), 132.37 (C-2',6'), 143.93 (C-b), 152.59 (C-4), 163.71 (C-4'), 164.68 ( $-\text{COO}-$ ), 167.42 ( $-\text{COOCH}_3$ ).

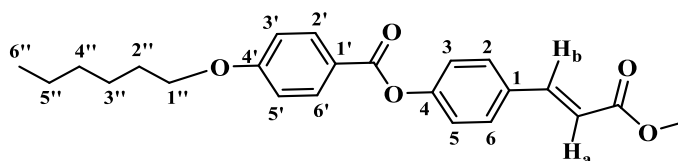
#### 4-(4-pentíloxi)benzoiloxi)cinamato de metila (4c)



Rendimento: 63%; p.f.: 138-141°C;  $R_f = 0.62$  (*n*-hexano:acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3042 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ) 2950, 2914, 2868 (estiramento  $3 \times \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 1714 (estiramento  $\text{C=O}$ ), 1631 (estiramento  $\text{C=C}$ ), 1598, 1502 (estiramento  $2 \times \text{C=C}$  arom.), 1253, 1209, 1154, 1072 (estiramento  $\text{C-O}$  éter, éster), 993, 847 (deformação  $\text{C-H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H, H-5''), 1.39-1.51 (m, 4H, H-4'',3''), 1.85 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-3,5), 7.61 (d,

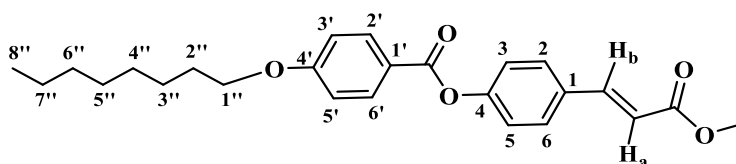
$J = 8.4$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-b), 8.15 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.05 (C-5''), 22.46 (C-4''), 28.14 (C-3''), 28.80 (C-2''), 51.79 (-COOCH<sub>3</sub>), 68.35 (C-1''), 114.35 (C-3',5'), 117.81 (C-a), 121.11 (C-1'), 122.42 (C-3, 5), 129.27 (C-2,6), 131.95 (C-1), 132.37 (C-2',6'), 143.92 (C-b), 152.59 (C-4), 163.71 (C-4'), 164.68 (-COO-), 167.41 (-COOCH<sub>3</sub>).

#### 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)cinamato de metila(4d)



Rendimento: 65%; p.f.: 142-145°C;  $R_f = 0.62$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3043 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ) 2938, 2866, 2849 (estiramento  $3 \times \text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 1731, 1715 (estiramento  $2 \times \text{C}=\text{O}$ ), 1637 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1599, 1511 (estiramento  $2 \times \text{C}=\text{C}$  arom.), 1252, 1207, 1161, 1064 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 982, 848 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.94 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H, H-6''), 1.35-1.42 (m, 4H, H-5'',4''), 1.50 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-3''), 1.84 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 4.07 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3,5), 7.60 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-b), 8.15 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.04 (C-6''), 22.60 (C-5''), 25.66 (C-3''), 29.06 (C-2''), 31.55 (C-4''), 51.76 ((-OCH<sub>3</sub>), 68.37 (C-1''), 114.36 (C-3',5'), 117.83 (C-a), 121.14 (C-1'), 122.40 (C-3,5), 129.24 (C-2,6), 131.96 (C-1), 132.36 (C-2',6'), 143.90 (C-b), 152.61 (C-4), 163.72 (C-4'), 164.65 (-COO-), 167.38 (-COOCH<sub>3</sub>).

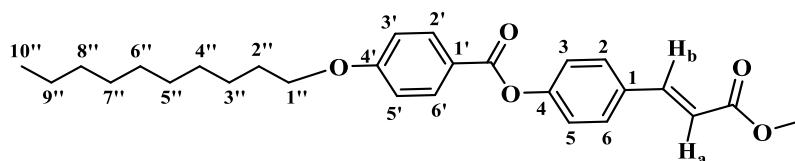
#### Metil 4-(4-octiloxibenzoiloxi)cinamato de metila (4e)



Rendimento: 64%; p.f.: 143-146°C;  $R_f = 0.63$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3042 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ), 2952, 2922, 2855 (estiramento  $3 \times \text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 1737, 1716

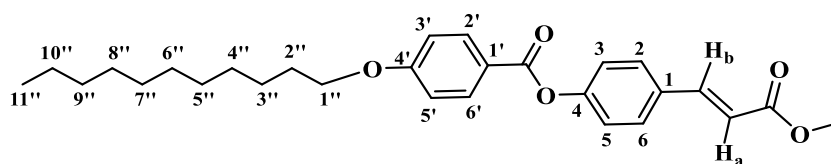
(estiramento  $2 \times \text{C}=\text{O}$ ), 1634 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1599, 1579, 1509 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$  arom.), 1256, 1222, 1163, 1060 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 986, 852 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.92 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, H-8''), 1.32-1.39 (m, 8H, H-4''-7''), 1.50 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-3''), 1.85 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3,5), 7.60 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-b), 8.15 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.12 (C-8''), 22.67 (C-7''), 25.99 (C-3''), 29.09, 29.23, 29.33 ( $3 \times$  carbonos alifáticos), 31.81 (C-6''), 51.75 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.37 (C-1''), 114.36 (C-3',5'), 117.83 (C-a), 121.14 (C-1'), 122.40 (C-3,5), 129.24 (C-2,6), 131.96 (C-1), 132.36 (C-2',6'), 143.90 (C-b), 152.61 (C-4), 163.72 (C-4'), 164.65 ( $-\text{COO}-$ ), 167.38 ( $-\text{COOCH}_3$ ).

#### 4-(4-deciloibenzoiloxi)cinamato de metila (4f)



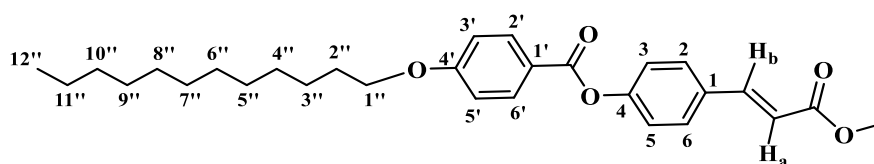
Rendimento: 66%; p.f.: 152-155°C;  $R_f = 0.64$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3066 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ), 2918, 2850 (estiramento  $2 \times \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 1719 (estiramento  $\text{C}=\text{O}$ ), 1639 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1604, 1508 (estiramento arom.  $\text{C}=\text{C}$ ), 1255, 1202, 1166, 1081 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 983, 850 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, H-10''), 1.26-1.39 (m, 12H, H-4''-9''), 1.50 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-3''), 1.84 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3,5), 7.60 (d,  $J = 8.4$  Hz, H-2,6), 7.72 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H, H-b), 8.16 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.14 (C-10''), 22.70 (C-9''), 25.99 (C-3''), 29.09 ( $2 \times \text{C}$ ), 29.33, 29.37, 29.56 ( $5 \times$  carbonos alifáticos), 31.91 (C-8''), 51.76 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.37 (C-1''), 114.36 (C-3',5'), 117.83 (C-a), 121.14 (C-1'), 122.40 (C-3,5), 129.25 (C-2,6), 131.96 (C-1), 132.36 (C-2',6'), 143.90 (C-b), 152.61 (C-4), 163.72 (C-4'), 164.65 ( $-\text{COO}-$ ), 167.38 ( $-\text{COOCH}_3$ ).

#### 4-(4-undeciloxibenzoiloxi)cinamato de metila (4g)



Rendimento: 67%; p.f.: 135-138°C;  $R_f = 0.64$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3067 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ), 2917, 2849 (estiramento  $2 \times \text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 1720 (estiramento  $\text{C}=\text{O}$ ), 1638 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1600, 1582, 1508 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$  arom.), 1254, 1202, 1165, 1081 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 984, 851 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, H-11''), 1.29-1.40 (m, 14H, H-4''-10''), 1.50 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-3''), 1.84 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-3,5), 7.61 (d,  $J = 8.4$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-b), 8.15 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.15 (C-11''), 22.71 (C-10''), 25.98 (C-3''), 29.10, 29.36, 29.37, 29.57, 29.61, 29.67 (6  $\times$  carbonos alifáticos), 31.93 (C-8''), 51.77 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.37 (C-1''), 114.35 (C-3',5'), 117.82 (C-a), 121.15 (C-1'), 122.41 (C-3,5), 129.24 (C-2,6), 131.95 (C-1), 132.37 (C-2',6'), 143.90 (C-b), 152.61 (C-4), 163.72 (C-4'), 164.66 ( $-\text{COO}-$ ), 167.39 ( $-\text{COOCH}_3$ ).

#### 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)cinamato de metila (4h)



Rendimento: 66%; p.f.: 124-126°C;  $R_f = 0.66$  (*n*-hexano: acetato de etila; 7:3); IR (ATR,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ); 3067 (estiramento  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ), 2917, 2849 (estiramento  $2 \times \text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 1720 (estiramento  $\text{C}=\text{O}$ ), 1639 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$ ), 1600, 1508 (estiramento  $\text{C}=\text{C}$  arom.), 1253, 1202, 1164, 1080 (estiramento  $\text{C}-\text{O}$  éter, éster), 984, 852 (deformação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano arom. *para* subst.). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, H-12''), 1.29-1.41 (m, 16H, H-4''-11''), 1.50 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-3''), 1.84 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-2''), 3.84 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-1''), 6.44 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-a), 6.99 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H-3',5'), 7.26

(d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-3,5), 7.61 (d,  $J = 8.7$  Hz, H-2,6), 7.73 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H, H-b), 8.15 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-2',6'). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14.16 (C-12"), 22.72 (C-11"), 25.99 (C-3"), 29.10, 29.38 ( $2 \times \text{C}$ ), 29.58, 29.61, 29.66, 29.68 ( $7 \times$  carbonos alifáticos), 31.94 (C-8"), 51.78 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.37 (C-1"), 114.36 (C-3',5'), 117.82 (C-a), 121.12 (C-1'), 122.41 (C-3,5), 129.25 (C-2,6), 131.95 (C-1), 132.36 (C-2',6'), 143.91 (C-b), 152.60 (C-4), 163.71 (C-4'), 164.66 ( $-\text{COO}-$ ), 167.40 ( $-\text{COOCH}_3$ ).



**REFERÊNCIAS**

- AGRA-KOOIJMAN, D. M.; KUMAR, S. X-Ray Scattering Investigations of Liquid Crystals. **Handbook of Liquid Crystals**, p. 1–38, 2014.
- AGUIAR, L. DE O. et al. Investigation of thermal and luminescent properties in 4,7-diphenylethynyl-2,1,3- benzothiadiazole systems. **Liquid Crystals**, 2017.
- AL-MUTABAGANI, L. A. et al. Synthesis, optical and dft characterizations of laterally fluorinated phenyl cinnamate liquid crystal non-symmetric system. **Symmetry**, v. 13, n. 7, 2021.
- ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, 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.
- BROWN, G. H.; SHAW, W. G. The Mesomorphic State Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v. 57, n. 6, p. 1049–1157, 1957.
- BUSHBY, R. J.; KAWATA, K. Liquid crystals that affected the world: Discotic liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 38, n. 11–12, p. 1415–1426, 2011.
- CAREY, F.A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis**. 5<sup>a</sup> Ed. ed.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 4<sup>a</sup> Ed. ed. New York.
- CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. **Pramana**, v. 9, n. 5, p. 471–480, 1977.
- COLLINGS, P. J.; HIRD, M.; HUANG, C. C. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**. v. 66
- COSTA, P.R.R.; PILLI, R.A.; PINHEIRO, S. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. 2<sup>a</sup> Ed. São Paulo, 2019.
- COWLING, S. J. Optical Microscopy Studies of Liquid Crystals. **Handbook of Liquid Crystals**, p. 1–38, 2014.
- CRISTIANO, R. et al. 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds. **Liquid Crystals**, v. 33, n. 9, p. 997–1003, 2006.
- 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 ROSA, R. R. et al. Hybrid liquid crystals tetrazolyl and isoxazolyl cinnamates. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 11, p. 1659–1670, 2016.

DEMUS, D. et al. Handbook of Liquid Crystals Set. **Handbook of Liquid Crystals Set**, 1998.

DEMUS, D. .; GOODBY, J.; GRAY, G. W. **Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals - Volume 1**. v. 1

DEMUS, D. .; GOODBY, J.; GRAY, G. W. **Handbook of Liquid Crystals: High molecular weight liquid crystals - Volume 3**.

DIERKING, I. **Polarizing Microscopy - The Polarizing Microscope**.

ECCHER, J. et al. Image processing as a tool for phase transitions identification. **Journal of Molecular Liquids**, v. 153, n. 2–3, p. 162–166, 2010.

ELY, F. et al. CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS: A QUIRALIDADE REVELA AS SUAS CORES. **Quimica Nova**, v. 30, n. 7, p. 1776–1779, 2007.

FLEISCHMANN, E. K.; ZENTEL, R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 34, p. 8810–8827, 2013.

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

GAIKWAD, P. P.; DESAI, M. T. Liquid Crystalline Phase & its Pharma Applications. **International Journal of Pharma Research & Review IJPRR**, v. 2, n. 212, p. 40–52, 2013.

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.

GHOSH, T.; LEHMANN, M. Recent advances in heterocycle-based metal-free calamitics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 47, p. 12308–12337, 2017.

GOODBY, J. W. hlc004 Phase transition Prof Goodby. 2014.

GRAMSBERGEN, E. F.; DE JEU, W. H. X-ray study of the sharpness of the smectic A layer structure. **Liquid Crystals**, v. 4, n. 4, p. 449–455, 1989.

GROENEWOUD, W. M. Thermogravimetry. In: *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*. p. 61–76, 2001.

HALLIDAY, D.; RESNIK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 9ª Ed. ed. Rio de Janeiro.

KAAFARANI, B. R. Discotic liquid crystals for opto-electronic applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 378–396, 2011.

KASHYAP, D. et al. “Effect of the linking unit on the calamitic-shaped liquid crystal: a comparative study of two homologous series of benzoate and cinnamate linked compounds”.

**Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 681, n. 1, p. 58–70, 2019.

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.

KHOO, I.-C. **Liquid Crystals**.

KOSHTI, R. R. et al. New Schiff's base cinnamates/benzoates liquid crystals with lateral methyl substitutes: characterisation, mesomorphic behaviour and DFT calculation. **Liquid Crystals**, v. 49, n. 2, p. 248–263, 2022.

KOTIAN, S. Y. et al. Small molecule based five-membered heterocycles: A view of liquid crystalline properties beyond the biological applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111686, 2020.

KROIN, T. Cristais líquidos. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 2, n. 1, p. 25–30, 1985.

KVICK, Å. Materials Science Applications of X-ray Diffraction. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, n. 1978, p. 1248–1257, 1999.

LEHMANN, O. Über fließende Krystalle. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 4U, n. 1, p. 462–472, 1889.

MATRONIANI, R.; WANG, S. H. Thermal degradation of polymer systems having liquid crystalline oligoester segment. **Polimeros**, v. 27, n. 4, p. 280–284, 2017.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. Tradução d ed. São Paulo, 2012.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**, p. 1–688, 2008.

MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R. Cristais Líquidos Ferroelétricos - CLF. Uma abordagem sintética. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 354–362, 2001.

MUELLER-GOYMANN, C. C. Liquid Crystals in Drug Delivery. **Encyclopedia of Pharmaceutical Technology- Volume 20**, p. 117–146, 2001.

MUHAMMAD, K. et al. Mesomorphic and fluorescence properties of methyl 4-(4-alkoxystyryl)benzoates. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 7, p. 863–873, 2016.

MUHAMMAD, K. et al. Alkoxy/halostyryl benzoic acids: Synthesis, crystal structure, and study of mesomorphic and photophysical properties. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 650, n. 1, p. 32–45, 2017.

NETO, A. M. F. Os cristais líquidos. **Independent**, v. 7, p. 253, 1991.

PALLOVÁ, L. et al. Bent-core liquid crystals with a 2-substituted 3-hydroxybenzoic acid central core. **Liquid Crystals**, v. 44, n. 8, p. 1306–1315, 2017.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia**. 2ª Ed. ed. São Paulo, 2015.

PHILIP, H. M. Liquid crystal physics and materials. **Encyclopedia of Modern Optics**, v. 1–5, p. 8–11, 2018.

PRIME, R. B. et al. Thermogravimetric Analysis (TGA). **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**, p. 241–317, 2008.

RAJAK, P.; NATH, L. K.; BHUYAN, B. Liquid crystals: An approach in drug delivery. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 81, n. 1, p. 11–23, 2019.

RODRIGUES, L. D. et al. 1,2,3/1,2,4-Triazole containing liquid crystalline materials: An up-to-date review of their synthetic design and mesomorphic behavior. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111909, 2020.

ROY, B.; DE, N.; MAJUMDAR, K. C. Advances in metal-free heterocycle-based columnar liquid crystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 46, p. 14560–14588, 2012.

SACKMANN, H.; DEMUS, D. The Polymorphism of Liquid Crystals. **Molecular Crystals**, v. 2, n. 1–2, 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.

SELVARASU, C.; KANNAN, P. Alkyloxy azo-cinnamate ester based thermotropic liquid crystals and their photophysical investigations. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 648, n. 1, p. 77–87, 2017.

SILVA, F. M. DA; LACERDA, P. S. B. DE; JONES JUNIOR, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103–110, 2005.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D. . **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7Ed. ed. Rio de Janeiro, 2010.

TABASSUM, J. et al. Alkoxy-carbonylphenyl 4-alkoxycinnamate liquid crystals with antiparallel packing. **Liquid Crystals**, v. 48, n. 13, p. 1908–1918, 2021.

WESTPHAL, E. Síntese E Caracterização De Novos Cristais Líquidos Discóticos Foto-Isomerizáveis. p. 131, 2009.

WINGE, M. ET. AL. **Glossário Geológico Ilustrado**. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/>>. Acesso em: 25 maio. 2020.