



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

LUÍS VINÍCIUS GONÇALVES DE MELO

**SÍNTESE DE SULFONATOBISPERILENIMIDAS COMO MESÓGENOS
CROMÔNICOS PARA A PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS
COMO MEIO DE ALINHAMENTO EM RMN**

Recife

2023

LUÍS VINÍCIUS GONÇALVES DE MELO

**SÍNTESE DE SULFONATOBISPERILENIMIDAS COMO MESÓGENOS
CROMÔNICOS PARA A PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS
LIOTRÓPICOS COMO MEIO DE ALINHAMENTO EM RMN**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência de Materiais do Centro
de Ciências Exatas e da Natureza
da Universidade Federal de
Pernambuco para obtenção do
título de mestre.

Área de concentração:
Materiais não metálicos

Orientador: Dr. Fernando Hallwass

Coorientador: Dr. Armando Juan Navarro-Vázquez

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

M528s Melo, Luís Vinícius Gonçalves de
 Síntese de sulfonatobisperilenimidas como mesógenos cromônicos para a
 preparação de cristais líquidos liotrópicos como meio de alinhamento em RMN
 / Luís Vinícius Gonçalves de Melo. – 2023.
 73 f.: il., fig.

 Orientador: Fernando Hallwass.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
 Ciência de Materiais, Recife, 2023.
 Inclui referências.

 1. Materiais não metálicos. 2. Fases cromônicas. 3. Cristais líquidos
 liotrópicos. 4. Bisperilenimidas. 5. RMN. I. Hallwass, Fernando (orientador). II.
 Título.

 620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 160

LUIS VINICIUS GONÇALVES DE MELO

**SÍNTESE DE SULFONATOBISPERILENIMIDAS COMO MESÓGENOS
CROMÔNICOS PARA A PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS
LIOTRÓPICOS COMO MEIO DE ALINHAMENTO EM RMN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 01/09/2023

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Fernando Hallwass (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Juliana Eccher (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão a todos aqueles que contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado. Este trabalho representa o resultado de meses de dedicação, pesquisa e aprendizado, e não teria sido possível sem o apoio e o incentivo de muitas pessoas incríveis;

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela determinação, saúde e coragem perante diversos desafios acadêmicos e pessoais;

A minha família, minha mãe Marinalva, meu pai Rosinaldo e minha irmã Taynara que sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me em todos os momentos. Agradeço o encorajamento e compreensão durante esse período desafiador;

Além disso, sou imensamente grato ao meu orientador professor Fernando Hallwass e coorientador professor Armando Navarro, que desempenharam um papel fundamental em minha jornada acadêmica. As orientações, ajudas no laboratório e paciência foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos de laboratório, Danilo, Daiane, Higor, Gabriela, Leandro, Poliana e Gisela pelos momentos de descontração, ajuda e troca de conhecimentos. Como também amigos externos que fazem parte de minha vida, gratidão pelos incentivos e por acreditarem sempre;

Gostaria de agradecer à instituição acadêmica, em especial, o Departamento de Química Fundamental (DQF) que me proporcionou a oportunidade de realizar este mestrado;

Aos técnicos da Central Analítica do DQF da UFPE pelas contribuições na realização das análises de RMN e Espectroscopia de Infravermelho e UV/Vis;

Ao professor Anderson e Denise do Departamento de Física da UFPE pelas contribuições das análises de MOLP;

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo auxílio financeiro durante o mestrado;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE pela minha formação acadêmica.

RESUMO

Os cristais líquidos liotrópicos têm sido utilizados, entre outras aplicações, como meio de alinhamento em experimentos em espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para gerar anisotropia na amostra. Neste meio, os observáveis anisotrópicos de RMN, como o acoplamento dipolar, o acoplamento quadrupolar e a anisotropia do deslocamento químico, podem ser parcialmente recuperados, fornecendo novas informações geométricas a respeito da estrutura molecular. Neste trabalho foram sintetizadas três bisperilenimidas com agentes solubilizantes periféricos, contendo grupos sulfonatos para formar fases cromônicas solúveis em meio aquoso. A síntese dos compostos foi realizada a partir da conjugação do dianidrido perilenotetracarboxílico com os compostos: ácido aminoetanosulfônico, ácido sulfanílico e ácido aminometanosulfônico, formando a di(etanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-ES), o di(*p*-benzenosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólica (BPI-*p*BS) e a di(metanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-MS), respectivamente. Os rendimentos obtidos para estas sínteses foram 74% para BPI-ES, 86% para BPI-*p*BS e 73% para BPI-MS. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de RMN, Infravermelho e Ultravioleta-visível, além da Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP). A formação da mesofase foi avaliada através do desdobramento do sinal de RMN de ^2H em diferentes concentrações e nas temperaturas de 25°C e 50°C. A análise por MOLP mostrou que o sistema apresentava birrefringência. Nas condições de temperatura e concentrações estudadas, observamos a formação da mesofase no sistema BPI-ES na solução aquosa a 0,2 M, indicando que o mesógeno poderia ser utilizado como meio de alinhamento para medidas anisotrópicas de RMN.

Palavras-chave: fases cromônicas; cristais líquidos liotrópicos; bisperilenimidas; RMN.

ABSTRACT

Lyotropic liquid crystals have been used, among other applications, as alignment media in Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) experiments to generate anisotropy in the sample. In this way, the anisotropic NMR observables, such as dipolar coupling, quadrupolar coupling and chemical shift anisotropy, can be partially recovered, providing new geometric information about the molecular structure. In this work, three bisperilenimides were synthesized with peripheral solubilizing agents, containing sulfonates, to form chromonic phases soluble in aqueous medium. The synthesis of these compounds was carried out from the conjugation of perylenetetracarboxylic dianhydride with aminoethanesulfonic acid, sulphanilic acid and aminomethanesulfonic acid, forming bisperilenimide-ethanesulfonic (BPI-ES), bisperilenimide-*p*benzenesulfonic (BPI-pBS) and bisperilenimide-methanesulfonic (BPI-MS), respectively. The reaction yields obtained were 74% for BPI-ES, 86% for BPI-pBS and 73% for BPI-MS. The compounds were characterized by NMR, Infrared, Ultraviolet-visible spectroscopy, and Polarized Light Microscopy (PLM). The formation of the mesophase was evaluated by the splitting of the ^2H NMR signal at different concentrations and temperatures of 25°C and 50°C. The analyzes of PLM showed birefringence for the system. The conditions of temperature and concentrations studied, it was observed the formation of the mesophase in the BPI-ES system at 0,2 M aqueous solution, indicating that this mesogen could be used as an alignment medium for anisotropic NMR measurements.

Keywords: chromonic phases; lyotropic liquid crystals; bisperilenimides; NMR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da estrutura do Benzoato de Colesterila	16
Figura 2 –	Representação esquemática dos diferentes estados de agregação molecular: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido – mesofase nemática e (c) líquido isotrópico	17
Figura 3 –	Representação da mesofase nemática: (a) discótica e (b) calamítica	18
Figura 4 –	Representação da mesofase colestérica com o passo de hélice P	18
Figura 5 –	Representação da mesofase esmética: (a) esmética A e (b) esmética C	19
Figura 6 –	Estruturas das mesofases: (a) colunar hexagonal (Colh) e (b) colunar retangular (Colr)	20
Figura 7 –	Representação da mesofase <i>Blue Phase</i>	20
Figura 8 –	Representação da mesofase lamelar: em cor rosa as cabeças polares e em azul as cadeias hidrofóbicas	21
Figura 9 –	Representação da mesofase hexagonal em: (a) hexagonal direta e (b) hexagonal reversa. Em cor laranja as cabeças polares e em azul as cadeias hidrofóbicas	22
Figura 10 –	Representação da mesofase cúbica (a cor laranja representa as cabeças polares)	23
Figura 11 –	Representação do diagrama de fases de um CLL anfililico em água	23
Figura 12 –	Estruturas mesógenicas discóticas do (a) ácido fenantrenosulfônico e (b) cromoglicato de dissódico	24
Figura 13 –	Empilhamento das fases cromônicas: nemática (N) e hexagonal (M)	25
Figura 14 –	Representação ilustrativa de um mesógeno cromônico	26
Figura 15 –	Representação do diagrama de fase peritético do DSCG da temperatura x concentração	26
Figura 16 –	Estrutura do mesógeno cromônico bisperilênico em: (a) PTCD e (b) BPI	27
Figura 17 –	Representação das estruturas estudadas nos meios de alinhamentos	29
Figura 18 –	Representação do acoplamento dipolar entre dois núcleos heteronucleares I-S	32

Figura 19 –	Desdobramento do sinal de RMN de ^2H em (a) no meio isotrópico e (b) no meio anisotrópico	33
Figura 20 –	Representação do mecanismo da reação de imidização	39
Figura 21 –	Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 399,75 MHz) da BPI-ES em 35°C	40
Figura 22 –	Espectro de RMN de ^{13}C (D_2O , 100,51 MHz) da BPI-ES em 35°C	41
Figura 23 –	Espectro de FTIR do ácido aminoetanosulfônico	42
Figura 24 –	Espectro de FTIR do PTCd	42
Figura 25 –	Espectro de FTIR do composto BPI-ES	43
Figura 26 –	Espectro de UV/Vis dos compostos: (a) PTCd em DMF e (b) BPI-ES em H_2O	44
Figura 27 –	Espectro de RMN de ^1H do BPI- <i>p</i> BS em $\text{DMSO}-d_6$ a 35°C	46
Figura 28 –	Espectro de RMN de gCOSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ do BPI- <i>p</i> BS em $\text{DMSO}-d_6$ a 35°C	47
Figura 29 –	Espectro de RMN de ^{13}C do composto BPI- <i>p</i> BS a 35°C em $\text{DMSO}-d_6$	48
Figura 30 –	Espectro de FTIR do ácido <i>p</i> -aminobenzenosulfônico	49
Figura 31 –	Espectro de FTIR do Imidazol	50
Figura 32 –	Espectro de FTIR do composto BPI- <i>p</i> BS	51
Figura 33 –	Espectros de UV/Vis dos compostos: (a) imidazol em H_2O e (b) <i>p</i> -aminobenzenosulfônico em H_2O e (c) BPI- <i>p</i> BS em H_2O	52
Figura 34 –	Representação esquemática da reação de imidização da BPI-MS	53
Figura 35 –	Espectro de FTIR do ácido aminometanosulfônico	54
Figura 36 –	Espectro de FTIR do composto BPI-MS	55
Figura 37 –	Espectro de UV/Vis da BPI-MS em H_2O	56
Figura 38 –	Espectros de RMN de ^2H para BPI-ES 0,1M em D_2O em: (a) 25°C e (b) 50°C	57
Figura 39 –	Espectros de RMN de ^2H (a) a 25°C e (b) a 50°C do composto BPI-ES 0,2 M em D_2O	58
Figura 40 –	Espectros de RMN de ^2H em: (a) a 25°C e (b) a 50°C do composto BPI- <i>p</i> BS 0,2 M em $\text{DMSO}-d_6$	58
Figura 41 –	Espectros de RMN de ^2H (a) em 25°C e (b) em 50° do composto BPI- <i>p</i> BS 0,2M em D_2O	59

- Figura 42 –** Espectros de RMN de ^2H (a) a 25°C, (b) a 50°C em $\text{DMSO-}d_6$, e 60
espectros de RMN de ^2H (c) 25°C e (d) a 50°C em D_2O , do
composto BPI-*p*BS 0,3M
- Figura 43 –** Texturas obtidas por MOLP para BPI-ES 0,1M em D_2O em: (a) 61
rotação de polarização de luz clara e (b) rotação de polarização de
luz escura
- Figura 44 –** Texturas obtidas por MOLP para BPI-ES 0,2M em: (a) rotação de 62
polarização de luz clara (b) rotação de polarização de luz escura e
(c) lente de 50x sob o plano da amostra
- Figura 45 –** Texturas de MOLP para BPI-ES 0,3M em: (a) rotação de 63
polarização de luz clara e (b) rotação de polarização de luz escura

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPI	Bisperilenimida
BPI-ES	di(etanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica
BPI- <i>p</i> BS	di(<i>p</i> -benzenosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólico
BPI-MS	di(metanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica
CL	Cristal Líquido
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
CMC	Concentração Micelar Crítica
Col	Mesofase Colunar
Col _{hex}	Mesofase Colunar hexagonal
Col _r	Mesofase Colunar retangular
DQF	Departamento de Química Fundamental
DMF	Dimetilformamida
D ₂ O	Água deuterada
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DSCG	Cromoglicato de sódio
GO	Óxido de grafeno
Hz	Hertz
<i>J</i>	Acoplamento Escalar
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
N	Mesofase Nemática
NOE	Efeito Nuclear Overhauser

PBLG	Poli- γ -benzil-L-glutamato
PCTD	Perileno tetracarboxílico dianidrido
RCSA	Anisotropia do Deslocamento Químico residual (<i>Residual Chemical Shift Anisotropy</i>)
RDC	Acoplamento Dipolar Residual (<i>Residual Dipolar Coupling</i>)
RQC	Acoplamento Quadrupolar Residual (<i>Residual Quadrupolar Coupling</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Sm	Mesofase Esmética

LISTA DE SÍMBOLOS

B_0	Campo Magnético Externo
μ_0	Permeabilidade no vácuo
D_{ij}	Acoplamento Dipolar entre dois núcleos magnéticos
θ	Ângulo formado entre o vetor internuclear e o campo magnético
γ	Constante giromagnética
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
h	Constante de Planck
r_{ij}	Distância entre dois spins
Q	Momento quadrupolar
q	Gradiente de campo elétrico
e	Carga elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CRISTAIS LÍQUIDOS	16
1.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	17
1.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	21
1.1.3	Mesogénos Cromônicos	24
1.1.4	Fases Cromônicas de Bisperilenimidas	27
1.2	CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS COMO MEIO DE ALINHAMENTO EM RMN	28
1.3	APLICAÇÃO DOS MEIOS ORIENTADOS	30
1.3.1	Acoplamento Dipolar	31
1.3.2	Acoplamento Quadrupolar	32
1.4	OBJETIVOS	34
1.4.1	Objetivos gerais	34
1.4.1	Objetivos específicos	34
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
2.1	PROCEDIMENTOS GERAIS	35
2.1.1	Reagentes	35
2.1.2	Equipamentos	35
2.2	PREPARAÇÃO DO MÉSOGENO CROMÔNICO DE BISPERILENIMIDA	37
2.2.1	Síntese do mesógeno di(etanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-ES)	37
2.2.2	Síntese do mesógeno di(p-benzenosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólico (BPI-pBS)	37
2.2.3	Síntese do mesógeno di(metanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-MS)	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1	SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-ES	39
3.1.1	Caracterização estrutural da BPI-ES	40
3.2	SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-pBS	45
3.2.1	Caracterização estrutural da BPI-pBS	45

3.3	SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-MS	53
3.3.1	Caracterização estrutural da BPI-MS	54
3.4	INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA MESOFASE NEMÁTICA	56
4	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (CL) são uma classe de materiais que exibem propriedades únicas, combinando características tanto de sólidos cristalinos quanto de líquidos isotrópicos. Esses materiais são amplamente estudados e aplicados em diversas áreas, dentre elas: eletrônica, optoeletrônica, displays e dispositivos de sensores (Shen, 2019; Algorri *et al*, 2019). Os CLs apresentam uma fase intermediária conhecida como mesofase, a qual combina a organização e orientação de longo alcance, semelhante aos sólidos cristalinos, juntamente com a fluidez característica dos líquidos isotrópicos.

Os CLs podem ser classificados em dois grandes grupos: cristais líquidos termotrópicos (CLTs), quando a formação da mesofase depende da temperatura, e cristais líquidos liotrópicos (CLLs), quando a dependência é em relação à concentração e à temperatura.

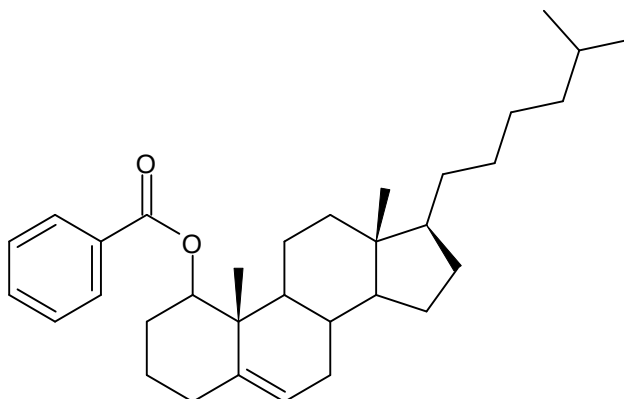
Entre os CLLs existe uma classe chamada discóticos, nos quais os mesógenos têm a capacidade de formar mesofases liotrópicas conhecidas como fases cromônicas. Estes mesógenos caracterizam-se por possuírem centros aromáticos rígidos em sua estrutura, cadeias laterais hidrofílicas de natureza iônica ou não-iônica. Atualmente, além de outras aplicações, as fases cromônicas podem ser utilizadas como meios de alinhamento em Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para a extração de observáveis anisotrópicos: acoplamentos dipolares residuais (RDC), anisotropia do deslocamento químico residual (RCSA) e acoplamento quadrupolar residual (RQC) que podem ser aplicados a diversos problemas de elucidação estrutural.

Neste trabalho foram sintetizadas três substâncias candidatas a serem utilizadas como meio de alinhamento compatível com água para aplicação em RMN. O interesse no desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados como meio de alinhamento em meio aquoso é importante para elucidação estrutural de compostos orgânicos solúveis em água, como por exemplo alguns fármacos. Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia de RMN, infravermelho, ultravioleta-visível. As suas propriedades como mesógeno foram testadas por RMN de ^2H .

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

A primeira descrição de um CL ocorreu em 1888, a partir do estudo do benzoato de colesterila pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer (Figura 1) (Reinitzer, 1888). Reinitzer observou, o que ele denominou como dois pontos de fusão, quando o composto sólido era aquecido até 145,5°C, ele se transformava em um líquido turvo, mas quando a temperatura chegava a 178,5°C, o líquido tornava-se transparente. Um ano depois, o físico Otto Lehmann, utilizando MOLP acoplado a um dispositivo de aquecimento, observou na fase intermediária, descrita por Reinitzer, o fenômeno de birrefringência devido à orientação anisotrópica de seus constituintes, embora mantivesse uma característica desordenada semelhante aos fluidos isotrópicos. Com base nessa observação, Lehmann chamou esses materiais de "cristais que fluem" (Lehmann, 1889)..

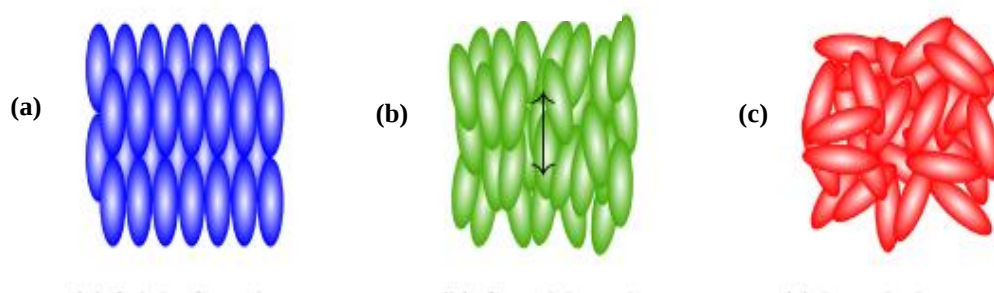
Figura 1 - Representação da estrutura do Benzoato de Colesterila



Fonte: O autor (2023).

Os CLs são uma classe de materiais que apresentam uma fase intermediária conhecida como mesofase, a qual combina propriedades de organização e orientação de longo alcance, semelhantes aos sólidos cristalinos, com a fluidez, que caracteriza os líquidos isotrópicos (Figura 2) (Bisoyi, 2021). Os sólidos cristalinos exibem anisotropia, ou seja, suas propriedades variam dependendo da direção analisada. Por outro lado, nos líquidos isotrópicos, o movimento aleatório das moléculas impede a identificação de uma direção específica, fazendo com que todas as propriedades sejam uniformes em todas as direções do espaço. (Wang *et al.*, 2018; Dierking, 2020; Bechtold, 2005).

Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes estados de agregação molecular: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido – mesofase nemática e (c) líquido isotrópico



Fonte: Oliveira (2012).

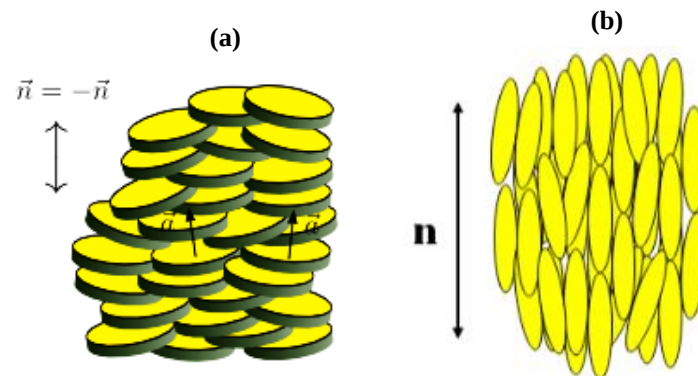
Dependendo das variáveis que controlam a formação das mesofases, os cristais líquidos classificam-se em termotrópicos (CLTs) e liotrópicos (CLLs). As moléculas com propriedades de cristais líquidos são chamadas de mesógenos. No caso dos CLTs as moléculas constituintes apresentam características anisométricas (ou seja, diferentes formas estruturais) em relação à temperatura. Por outro lado, nos CLLs ocorre a formação de agregados mesogênicos anfifílicos com solventes, geralmente água, resultando em diferentes mesofases cuja formação depende da temperatura, concentração e natureza do solvente. (Bechtold, 2005; Popov *et al.*, 2017).

1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Para os CLTs, as diversas mesofases são alcançadas ao variar a temperatura durante o processo de fusão do estado sólido para o líquido isotrópico, ou ao resfriar o líquido isotrópico. Esses CLTs exibem estados mesomórficos distintos, sendo classificados como nemáticos, esméticos, colestéricos, colunares e fases azuis.

Mesofase nemática: A mesofase nemática, que se aproxima mais das características de um líquido isotrópico, possui uma ordem orientacional de longo alcance em seus eixos. Isso significa que as moléculas estão alinhadas paralelamente umas às outras, na mesma direção de um vetor unitário chamado eixo diretor (n), sendo este ordenamento invariante à inversão do vetor diretor ($-n$) (Figura 3). No entanto, a ordem posicional das moléculas na mesofase é de curto alcance, ou seja, não há qualquer ordenamento entre seus centros de massa. A mesofase nemática é chamada de mesofase nemática discótica quando apresenta estruturas mesogênicas na forma de disco conforme representado na Figura 3a. Por outro lado, quando as moléculas se organizam paralelamente ao eixo diretor, é chamado de mesofase nemática calamítica, que apresenta estruturas em forma de bastão (Figura 3b).

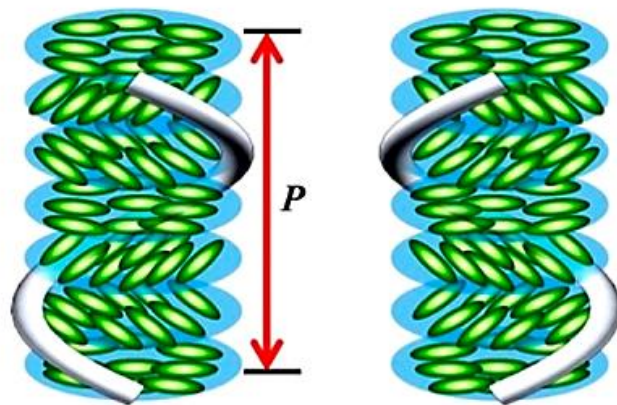
Figura 3 - Representação da mesofase nemática: (a) discótica e (b) calamítica



Fonte: Eccher (2014).

Mesofase colestérica: Também conhecida como nemática quiral, foi o primeiro estado mesomórfico da matéria descoberto no composto benzoato de colesterila (Figura 1). Essa mesofase é caracterizada pelo passo de hélice (P) e o sentido da torção, que é proveniente da superposição de diferentes planos nemáticos, causando uma torção de um plano molecular para outro, originando uma estrutura helicoidal em função de diferentes variações de temperaturas, representado na Figura 4. (Coates, 2014; Mitov, 2015; Oliveira, 2012) A mesofase colestérica é utilizada em diversos setores, mas a aplicação mais recorrente é em dispositivos de sensores térmicos e fotônicos devido à sensibilidade a pequenas variações de temperatura. (Zhang, 2021).

Figura 4 - Representação da mesofase colestérica com o passo de hélice P

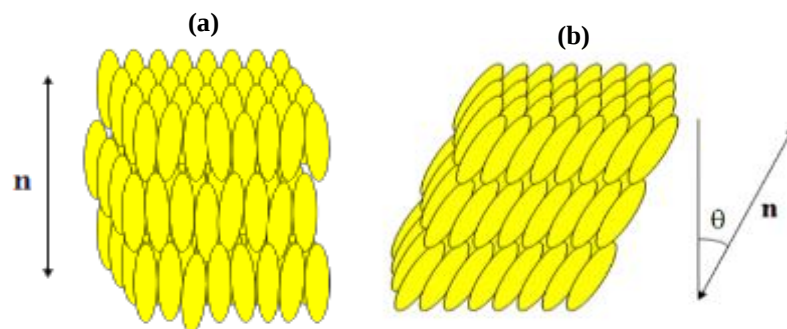


Fonte: Bisoyi (2022).

Mesofase esmética : A mesofase apresenta um estado de organização que se assemelha mais a um sólido cristalino. Nessa mesofase, os constituintes são organizados em camadas, exibindo ordem orientacional de longo alcance, na qual os eixos maiores estão dispostos perpendicularmente às camadas. Além disso, a mesofase possui ordem posicional de longo alcance em uma dimensão, em que os centros de massa dos constituintes são distribuídos paralelamente. Essa organização permite a coexistência de um estado líquido em duas dimensões, possibilitando que as camadas deslizem umas sobre as outras (Frizon, 2008).

As transições de fase ocorrem em temperaturas abaixo do domínio nemático. Nessa mesofase, variando o grau de inclinação do eixo de simetria em relação às camadas obtêm-se diferentes fases, sendo as mais conhecidas: esmética A (SmA), quando as camadas ficam perpendiculares as moléculas mesogênicas orientadas ao eixo diretor, e esmética C (SmC) quando houver formação de um ângulo θ em relação a este plano, como ilustrado na Figura 5 (Bechtold, 2005; Andrieko, 2018).

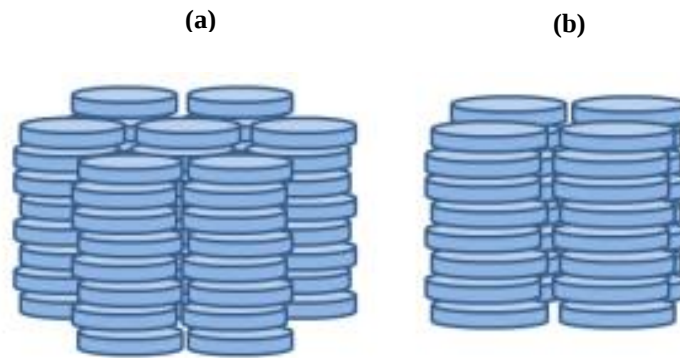
Figura 5 - Representação da mesofase esmética: (a) esmética A e (b) esmética C



Fonte: Eccher (2014).

Mesofase Colunar: Caracterizada por possuir uma simetria colunar com empilhamento molecular na forma de discos, pode ser formada com arranjo hexagonal (Colh) ou retangular (Colr), representado na Figura 6. Nessa mesofase, ao longo de uma coluna, a orientação das moléculas se assemelha a um líquido, por não possuir nenhuma correlação ao longo do eixo diretor (Oliveira, 2012; Yano, 2019).

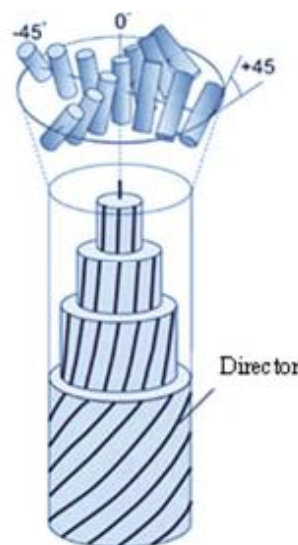
Figura 6 - Estruturas das mesofases: (a) colunar hexagonal (Colh) e (b) colunar retangular (Colr)



Fonte: adaptado de Tuzimoto (2014).

Blue Phase: A mesofase possui uma estrutura conhecida como fase azul (do inglês, *blue phase*), que é observada em temperaturas abaixo da transição para o estado líquido isotrópico e acima da fase helicoidal, como pode ser visto na Figura 7. Existem três tipos de organização encontrados: a fase de temperatura mais baixa, denominada *Blue Phase I* e *Blue Phase II*, bem como a fase de temperatura mais alta, *Blue Phase III* (Oton, 2017. Kikuchi, 2007). Inicialmente, essa mesofase não foi reconhecida como um cristal líquido devido à ausência de birrefringência, característica associada ao comportamento cristalino, e por ter uma faixa de temperatura estreita (Kikuchi, 2007).

Figura 7 - Representação da mesofase *Blue Phase*



Fonte: Rahman *et al.* (2015).

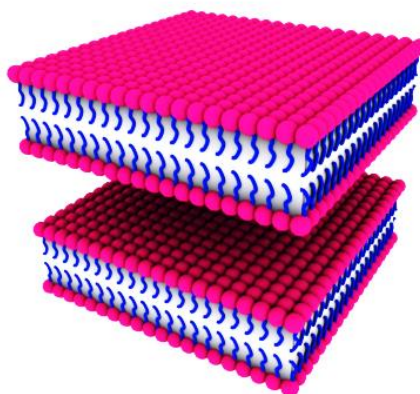
1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os CLLs, diferentemente do CLTs, não dependem somente da temperatura para formação da mesofase, mas também da concentração do mesógeno. Os CLLs são formados por moléculas anfifílicas dissolvidas em um solvente. Os compostos anfifílicos possuem dois grupos com propriedades diferentes de solubilização, uma cadeia hidrofóbica geralmente constituída por grupos aromáticos ou cadeias alifáticas de hidrocarbonetos, e um grupo hidrofílico com grupos funcionais solúveis em água ou outros solventes (Dierking, 2020).

O comportamento dos CLLs consiste na auto-organização das moléculas anfifílicas, que se agrupam formando superestruturas para minimizar o contato entre a região apolar da molécula e o solvente polar. Nesse fenômeno, a parte polar da molécula anfifílica entra em contato com a água, enquanto a região apolar fica protegida evitando o contato com a água. Esses agregados moleculares, quando possuem dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, são denominados micelas (Neto, 2021; Chen *et al.*, 2012). Em relação aos tipos de mesofase apresentada, podem ser encontradas: lamelares, cúbicas, hexagonais entre outras. As transições entre as diferentes mesofases ocorrem variando a concentração e temperatura dos constituintes do CLL.

Mesofase lamelar: Nessa mesofase, as moléculas anfifílicas se organizam em camadas planares, formando bicamadas, onde as cabeças polares ficam alinhadas ao plano da camada, enquanto as caudas apolares se orientam para o interior, criando uma região hidrofóbica. A Figura 8 ilustra a estrutura da mesofase lamelar, representando as cabeças polares em cor rosa e as cadeias hidrofóbicas em azul (Mezzenga *et al.*, 2019; Neto, 2021).

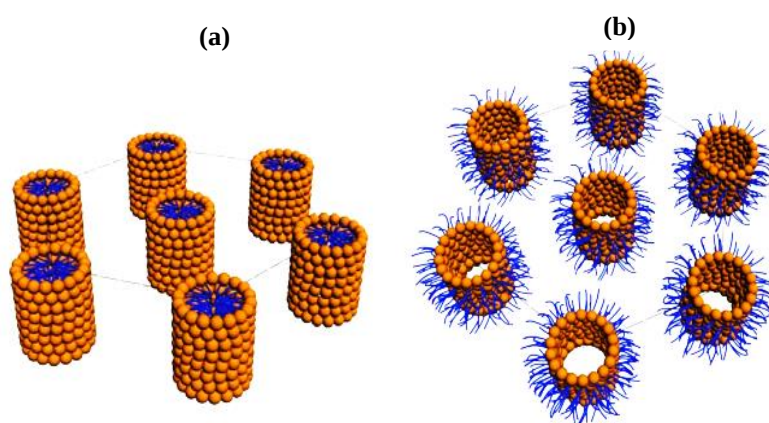
Figura 8 - Representação da mesofase lamelar: em cor rosa as cabeças polares e em azul as cadeias hidrofóbicas.



Fonte: Neto (2021).

Mesofase hexagonal: Nessa mesofase, ocorre a formação de estruturas com o formato cilíndrico. Na mesofase hexagonal direta (Figura 9a), observa-se que o solvente polar fica na parte externa da estrutura anfifílica, enquanto a cadeia de hidrocarbonetos apolares fica confinada no interior dessa mesofase. Já nas mesofases hexagonais reversas (Figura 9b), o solvente fica aprisionado no interior do CLL (Neto, 2021).

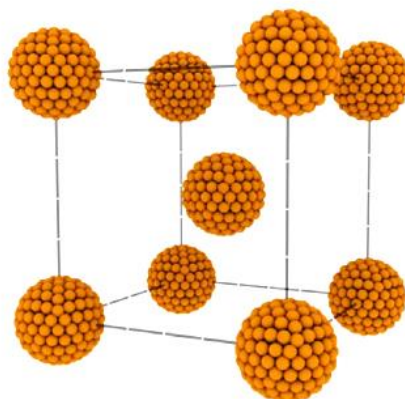
Figura 9 - Representação da mesofase hexagonal em: (a) hexagonal direta e (b) hexagonal reversa. Em cor laranja as cabeças polares e em azul as cadeias hidrofóbicas



Fonte: Neto (2021).

Mesofase cúbica: Os elementos que se agrupam e formam estruturas cúbicas exibem um arranjo bem definido em todas as três dimensões. A Figura 10 ilustra a mesofase cúbica de corpo centrado, onde cada vértice é constituído por agregados anfifílicos e no centro do cubo uma única estrutura (na cor laranja estão representadas as cabeças polares e a parte hidrofóbica está confinada internamente). Além disso, na mesofase, devido à maior organização dessas estruturas, torna-se desafiador visualizá-las usando o MOLP, ao contrário das outras estruturas. (Neto, 2021).

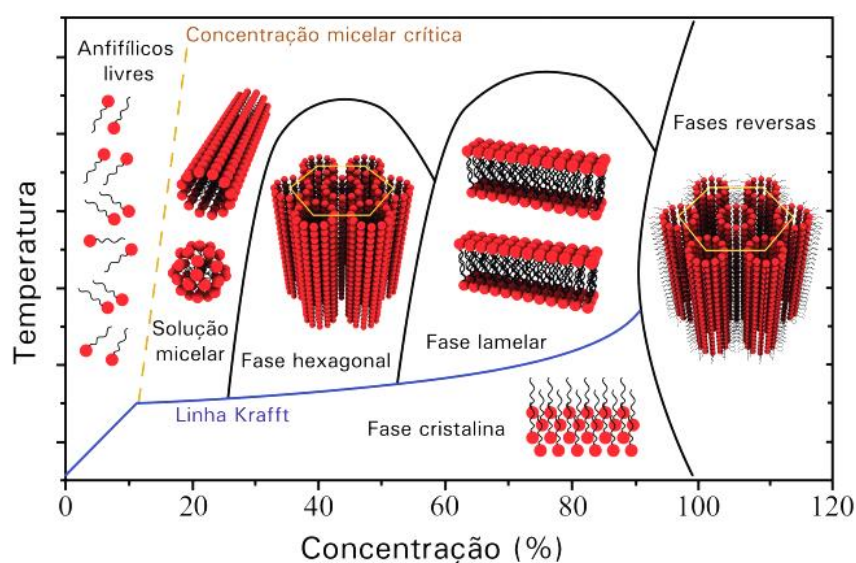
Figura 10 - Representação da mesofase cúbica (a cor laranja representa as cabeças polares)



Fonte: Neto (2021).

Estas mesofases descritas podem ser representadas através de um diagrama de fases (Figura 11) que relaciona a temperatura com a concentração. Dessa forma, é possível observar como ocorre a auto agregação dos CLLs anfifílicos à medida que a concentração aumenta. O ponto de Krafft é a a região que delimita o domínio cristalino do diagrama de fases. Em baixas concentrações de moléculas anfifílicas, as moléculas são predominantemente livres. No entanto, ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), ocorre o fenômeno de auto agregação, formando superestruturas como micelas, lamelas, entre outras. Já em concentrações elevadas de anfifílicos, ocorre a formação de estruturas inversas, nas quais a água fica aprisionada nas regiões internas (Chen *et al.*, 2012; Huang, 2018).

Figura 11 - Representação do diagrama de fases de um CLL anfifílico em água



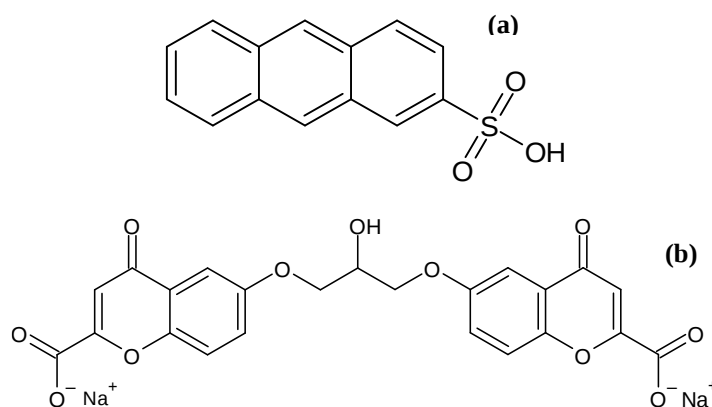
Fonte: Neto (2021).

Assim, é evidente que em concentrações abaixo da CMC, as moléculas anfifílicas permanecem livres, sem formar micelas. Por outro lado, quando a concentração ultrapassa a CMC, a quantidade de moléculas isoladas mantém-se praticamente constante, enquanto a concentração de micelas aumenta, formando diversas agregações (Neto; Salinas, 2005).

1.1.3 Mesogénos Cromônicos

As pesquisas científicas sobre os cristais líquidos discóticos tiveram início em 1915, quando Sandquist descreveu a textura óptica de uma fase nemática formada pelo ácido fenantrenossulfônico em água (Figura 12a) (Sandquist, 1945). Posteriormente, outros pesquisadores estudaram corantes e observaram, com base nos resultados, que as moléculas formavam agregados moleculares empilhados, assemelhando-se a "cartas" (Balaban e King, 1927; Jelley, 1937). No entanto, o interesse por essa classe de cristais líquidos discóticos surgiu na década de 70, com o estudo do fármaco cromoglicato de dissódio (DSCG), utilizado no tratamento de asma (Brodgen *et al.*, 1974) (Figura 12b). Observou-se que esse composto apresentava um comportamento distinto dos cristais líquidos liotrópicos convencionais, (Lydon, 2011) assemelhando-se aos CLs com mesofase nemática discótica, e foram chamados de fases cromônicas. Este nome foi atribuído devido à estrutura do DSCG. (Lydon, 2004). Dessa forma, o nome "cromônica" faz referência tanto aos corantes, uma classe de substâncias que em geral formam fases cromônicas, como também aos cromossomas, fazendo referência aos ácidos nucleicos que também podem resultar nesses compostos (Attwood e Lydon, 1984).

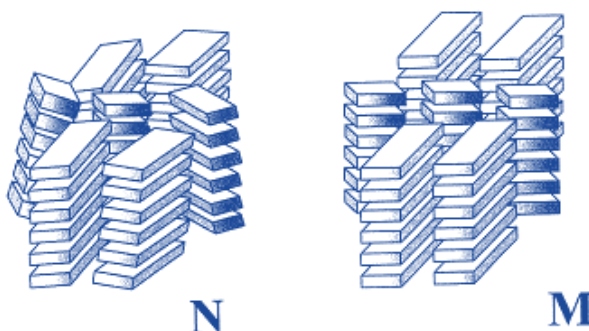
Figura 12 - Estruturas mesogénicas discóticas do (a) ácido fenantrenossulfônico e (b) cromoglicato de dissódio



Fonte: o autor (2023).

As fases cromônicas mais conhecidas são a nemática (N) e hexagonal (M), em ambas ocorre o empilhamento em colunas, variando apenas a ordem orientacional e posicional ao longo dos eixos (Figura 13) (Lydon, 2004; POTTER *et al.*, 2020). A fase nemática ocorre em concentrações mais baixas com um alinhamento paralelo dos agregados, enquanto a elevação da concentração forma-se estruturas com fase hexagonal. (Lydon, 2011).

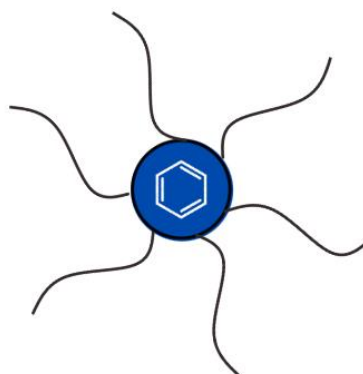
Figura 13 - Empilhamento das fases cromônicas: nemática (N) e hexagonal (M)



Fonte: Lydon (2004).

As fases cromônicas são estruturas auto-organizadas de CLL, caracterizadas por apresentarem centros rígidos devido à presença de compostos aromáticos. Além disso, elas são funcionalizadas com compostos hidrofílicos, tais como grupos periféricos de natureza iônica ou não-iônica. A literatura cita que grupos sulfonatos e carboxilatos localizados periféricamente ao grupo cromóforo, organizam as moléculas de água para formação da mesofase do cristal líquido (Cowling *et al.*, 2011). Essas diferentes funcionalizações possibilitam diversas solubilidades em solventes. Em soluções aquosas, essas fases se empilham favorecendo o resultado entálpico, devido às interações π - π do anel aromático (Walker, 2015). A Figura 14 ilustra de maneira genérica um mesógeno cromônico, no qual o centro aromático é representado em azul, e as cadeias em preto simbolizam os grupos flexíveis ligados ao anel aromático.

Figura 14 - Representação ilustrativa de um mesógeno cromônico

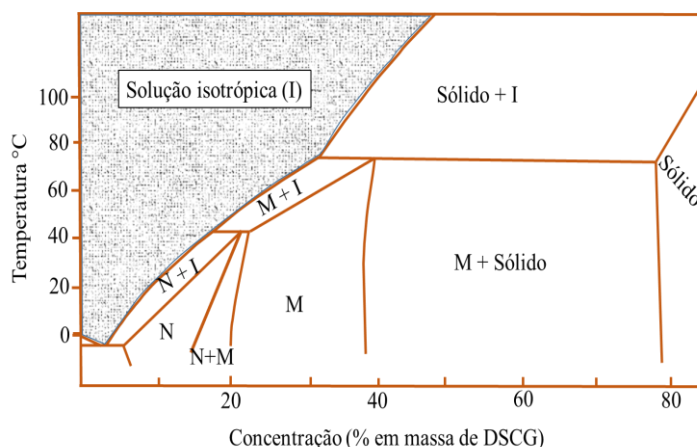


Fonte: o autor (2023)

O empilhamento das moléculas em forma de disco ocorre devido à interação π - π dos anéis aromáticos, que se sobrepõem face a face e formam agregados colunares. Acredita-se que as forças presentes entre os anéis das moléculas sejam uma combinação de interações tipo forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, que são suficientes para manter a estabilidade das moléculas na coluna (Lydon, 2004; Lu *et al.*, 2009).

No entanto, há diferenças no comportamento das fases cromônicas em comparação com os cristais líquidos liotrópicos convencionais. Por exemplo, as fases cromônicas apresentam um diagrama de fases peritético (uma fase sólida e uma fase líquida, formam uma fase sólida) em vez de eutético (uma fase líquida forma duas fases sólidas) (Figura 15), não possuem uma CMC ou temperatura de Kraft, e exibem uma característica isodésmica, indicando que as forças de agregação nas colunas são predominantemente entálpicas, em vez de entrópicas (Maiti, 2002; Lydon, 2004).

Figura 15 - Representação do diagrama de fase peritético do DSCG da temperatura x concentração



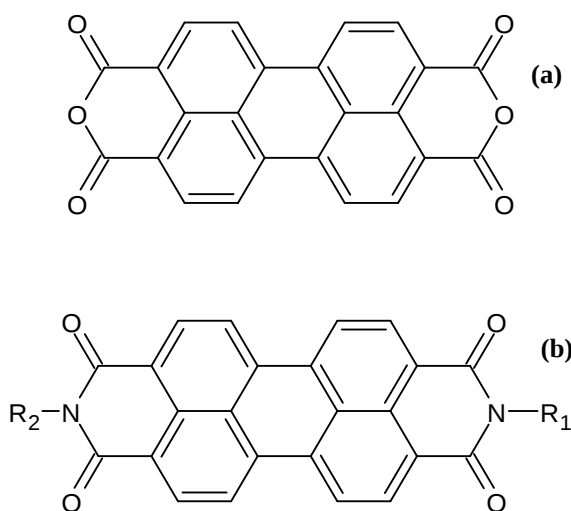
Fonte: adaptado de Lydon (2004).

Com base neste diagrama de fases relacionado ao DSCG, pode-se observar que, em baixas concentrações, o mesógeno exibe uma organização nemática (N). À medida que a concentração aumenta, o sistema tende a se organizar de maneira mais agregada resultando na formação da mesofase hexagonal (M). Em relação à temperatura, à medida que esta aumenta, ocorrem as transições da fase nemática para a fase isotrópica e da fase hexagonal para a fase isotrópica. (Lydon, 2004).

1.1.4 Fases Cromônicas de Bisperilenimidas

Os CLs bisperilenimídicos (Figura 16b) são formados pela conjugação do dianidrido bisperilênico (Figura 16a) com compostos que irão fornecer as cadeias laterais R^1 e R^2 , que podem ser iguais ou diferentes. Essas conjugações com diferentes grupos laterais fornecem diferentes propriedades, como solubilidade em água e/ou solventes orgânicos, o que permite uma ampla variedade de aplicações para esses mesógenos cromônicos

Figura 16 - Estrutura do mesógeno cromônico bisperilênico em: (a) PTCD e (b) BPI



Fonte: o autor (2023)

Os CLs a base de bisperilenimidas têm recebido uma atenção considerável devida às versáteis aplicações, por exemplo: corantes pela conjugação da BPI com Oligo etilenoglicol em água, explorando como sensor inteligente de temperatura (Gorl *et al.*, 2016); aplicações biológicas, desenvolvendo uma sonda para bioimagem intracelular de células cancerígenas

(Kulkarni *et al.*, 2019); sensores óticos (Chen *et al.*, 2020); energia fotovoltaica (Birel, 2017), meios de alinhamento em RMN (Silva *et al.*, 2021).

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS COMO MEIO DE ALINHAMENTO EM RMN

A técnica de RMN é uma das principais ferramentas para elucidação estrutural de compostos orgânicos. Entre os parâmetros comumente utilizados para determinação estrutural da estereoquímica e conformação molecular destacam-se o deslocamento químico (δ), as constantes de acoplamento escalar (J) e o efeito Nuclear Overhauser (NOE) (Pavia *et al.*, 2018). Estes parâmetros são obtidos em soluções isotrópicas onde não existe nenhuma orientação rotacional preferida da molécula em respeito ao campo magnético externo. (Nath *et al.*, 2016; GIL; Navarro-Vazquez, 2016).

Porém a introdução de um pequeno grau de anisotropia torna possível observar, de forma residual, os parâmetros anisotrópicos de RMN. Este pequeno grau de anisotropia é gerado mediante o uso dos chamados meios de alinhamento fraco. Os parâmetros anisotrópicos observados são : Acoplamento Dipolar Residual (RDC) (Thiele, 2008), Anisotropia do Deslocamento Químico Residual (RCSA) (Hallwass *et al.*, 2011; Hallwass *et al.*, 2018)) e acoplamento quadrupolar residual (RQC) (Navarro-Vazquez *et al.*, 2017; LESOT *et al.*, 2020). As informações obtidas através destes parâmetros têm sido utilizadas para atribuir a configuração relativa (Fuentes-Monteverde *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2019; Da Silva Oliveira *et al.*, 2023; Teles *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2022) , conformação (De Melo Sousa *et al.*, 2021; Sager *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021) de pequenas moléculas orgânicas, e a constituição molecular (Kummerlowe, 2011; Ndukwe *et al.*, 2020).

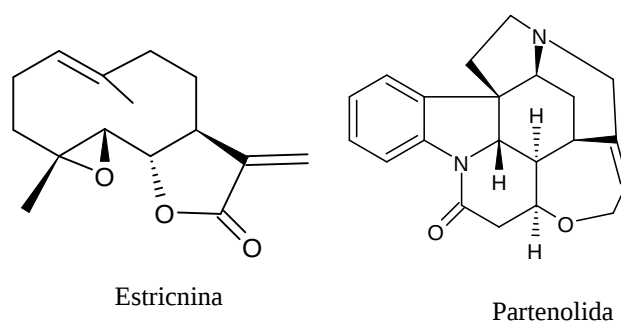
Existem duas classes principais de materiais utilizados para gerar o meio de alinhamento fraco adequado para elucidação estrutural de pequenas moléculas orgânicas mediante parâmetros anisotrópicos: os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) e o método SAG (*strain-induced alignment in a gel*, em inglês) que consiste no uso de géis poliméricos reticulados esticados ou comprimidos. (Deloche e Samulski, 1981; Thiele, 2008; Li *et al.*, 2018; Carvalho *et al.*, 2019; Carvalho *et al.*, 2023).

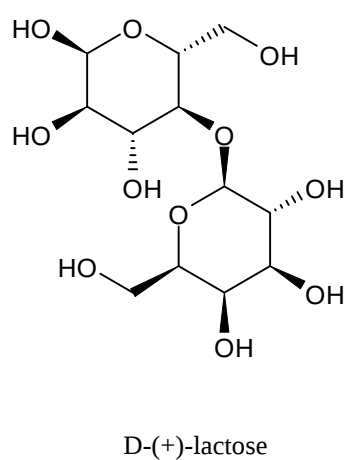
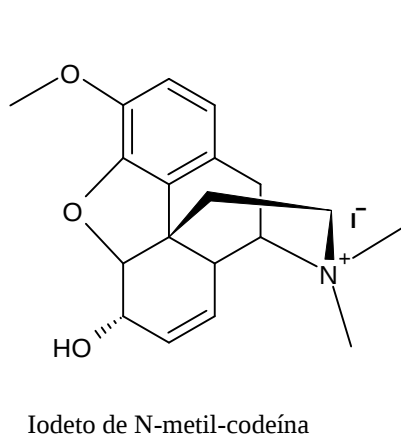
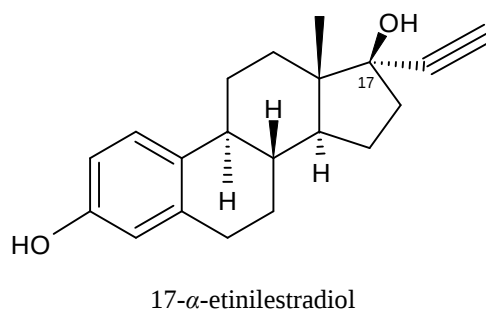
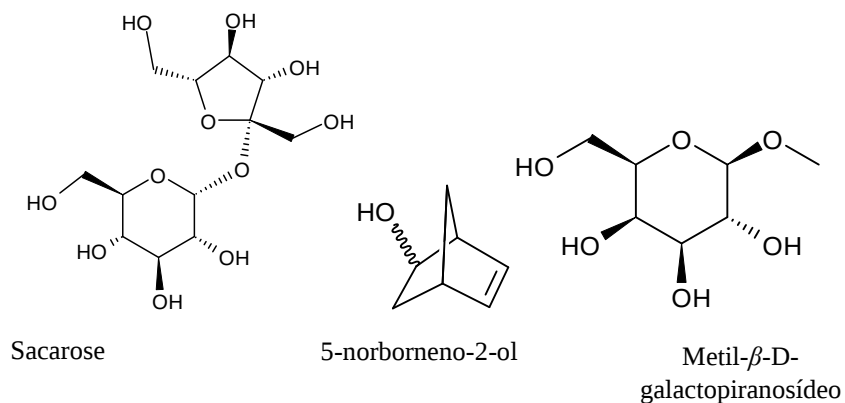
O primeiro registro do uso de um meio de alinhamento para obter parâmetros anisotrópicos em moléculas orgânicas foi feito por Saupe e Englert, que empregaram um CL nemático para orientar o benzeno (Saupe e Englert, 1963). No entanto, alguns desafios surgiram

na utilização desse sistema, por exemplo as restrições impostas pelas propriedades do solvente, alto grau de ordenamento induzido ou polaridade do mesmo. A preparação de meios de alinhamento que induzem um baixo grau de ordem permitiu que nos últimos anos se desenvolvesse a área da espectroscopia de RMN em meios parcialmente alinhados, permitindo a obtenção de espectros com alta resolução e linhas mais estreitas, facilitando a atribuição das informações necessárias para o estudo estereoquímico das moléculas (Thiele, 2007).

Os CLL mais utilizados atualmente como meio de alinhamento são os baseados em polipeptídeos helicoidais, óxido de grafeno (GO) enxertado com polímeros, e fases cromônicas. O meio mais utilizado da primeira classe é o poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG). Como exemplo podemos citar o trabalho de Ndukew *et al.*, publicado recentemente, onde foi analisado a versatilidade do PBLG com o uso de co-solvente (DMSO- d_6 /CDCl₃) como meio de alinhamento para determinação estrutural das moléculas testes com diferentes polaridades: estricnina, partenolida e sacarose (Ndukwe *et al.*, 2019). França *et al.* através das medidas de RDCs, usando GO enxertado com trifluoroetil metacrilato como meio de alinhamento, conseguiram determinar a configuração relativa do 17- α -etinilestradiol, a existência de duas conformações preferenciais em solução e ainda determinar o ângulo de oscilação do grupo alquilil em torno de 50° (França *et al.*, 2017). A fase cromônica formada pelo DSCG foi explorada por Troche-Pesqueira *et al.* (Troche-Pesqueira *et al.*, 2014) onde foi determinada a conformação das moléculas teste: metil- β -D-galactopiranosídeo, D-(+)-lactose, 5-norborneno-2-ol, e iodeto de N-metil-codeína. Silva *et al.* (Silva *et al.*, 2021) prepararam o derivado de bisperilenimida conjugado com L-valina e verificaram a eficiência da mesofase formada em água, para obter os valores de RDCs, e através do estudo determinaram o espaço conformacional da molécula da sacarose. A Figura 17 mostra a estrutura destas moléculas.

Figura 17 - Representação das estruturas estudadas nos meios de alinhamentos





Fonte: o autor (2023).

1.3 APLICAÇÃO DOS MEIOS ORIENTADOS

O princípio físico da RMN baseia-se no fato de que o spin nuclear na presença de um campo magnético interage com ele, originando dois estados de energia diferentes (α , de menor energia, quando os spins estão parcialmente orientados na direção do campo, e β , de maior

energia, quando os spins estão antiparalelos ao campo), para $I=1/2$. A diferença energética entre esses dois estados é proporcional à intensidade do campo magnético externo, B_0 . Esse fenômeno é conhecido como efeito Zeeman (Nascimento, 2016; Claridge, 2016; Pavia, 2010). Além desta, outras informações estruturais e dinâmicas podem ser obtidas considerando as interações magnéticas e eletrônicas que, em campos magnéticos intensos, podem ser tratadas como perturbações da interação de Zeeman. Essas interações incluem o deslocamento químico, que reflete a blindagem eletrônica em torno do núcleo, o acoplamento escalar spin-spin (J), através de ligações químicas, o acoplamento dipolar (D), entre spins que estão espacialmente próximos, e o acoplamento quadrupolar para núcleos com $I>1/2$.

O Hamiltoniano que descreve todas essas interações de RMN é descrito na equação 1.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_{DQ} + \mathbf{H}_J + \mathbf{H}_Q \quad (1)$$

Onde, H_Z é o hamiltoniano das interações de Zeeman, H_D é descrito como o hamiltoniano da interação dipolar, H_{DQ} é o hamiltoniano do deslocamento químico, H_J o hamiltoniano do acoplamento escalar e H_Q é o hamiltoniano quadrupolar.

1.3.1 Acoplamento Dipolar

O acoplamento dipolar surge da interação espacial entre dois momentos magnéticos de spins que estão espacialmente próximos, em que o campo magnético do spin I altera o campo magnético estático sentido pelo spin S , causando mudança na frequência de ressonância. O acoplamento dipolar pode ser classificado em dois tipos, o acoplamento homonuclear quando os pares de spins são iguais ($I-I$; $S-S$), ou heteronuclear, quando os núcleos que acoplam são diferentes ($I-S$). Em relação a designação dos spins, I é atribuído aos núcleos ativos em RMN de maior abundância, como por exemplo o ^1H , e S aos núcleos de menor abundância, como por exemplo o ^{13}C . A magnitude do acoplamento dipolar entre dois núcleos distintos é descrita pelo Hamiltoniano dado na Equação 2.

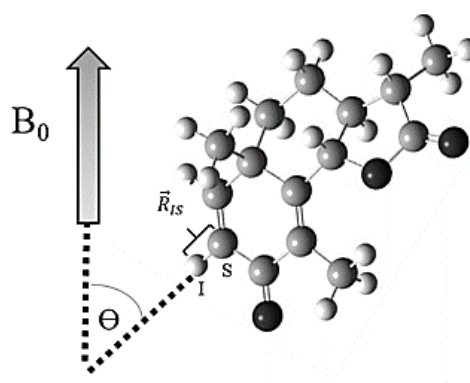
$$\mathbf{H}_{IS} = k \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z \quad (2)$$

Onde, k é definida como a constante de acoplamento dipolar que pode ser mensurada através da Equação 3.

$$k = - \left(\frac{\mu_o}{4\pi^2} \right) \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \quad (3)$$

Onde, μ_o é a permeabilidade no vácuo, $\hbar$ é a constante de Plank dividida por 2π , θ é o ângulo formado entre a direção do campo magnético externo e o vetor internuclear que une os dois spins, γ_I e γ_S são, respectivamente, as constantes giromagnéticas dos spins nucleares I e S , r_{IS} é a distância internuclear entre os dois spins I e S , I_z e S_z são, respectivamente, os operadores de I e S do spin nuclear na componente de magnetização Z . A Figura 18 representa o acoplamento dipolar dos núcleos de $I - S$ de uma molécula.

Figura 18 - Representação do acoplamento dipolar entre dois núcleos heteronucleares I-S



Fonte: Teles (2015).

O termo entre os *brackets* $\left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle$ representa a média do movimento em função da orientação angular dos spins da molécula. Assim, em uma solução isotrópica, o movimento browniano das moléculas reduz o valor do acoplamento dipolar para zero, impedindo a extração do acoplamento dipolar. No entanto, se uma parte da molécula estiver parcialmente orientada em um meio de alinhamento fraco, uma pequena restrição do movimento de 0,01 a 0,1% permite a recuperação parcial deste acoplamento dipolar que é chamado de RDC. (CID, 2015).

1.3.2 Acoplamento Quadrupolar

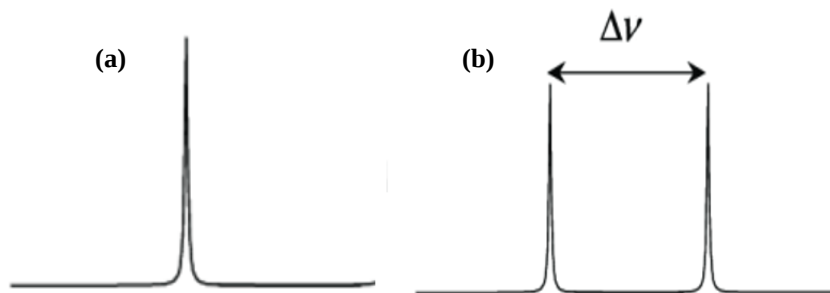
Núcleos que possuem spin nuclear maior que $1/2$, são classificados de núcleos quadrupolares, isto é, possuem quadrupolo elétrico sensível que interage com gradiente de

campo elétrico (Suits, 2006). Por exemplo, para um núcleo isolado do isótopo ^2H , que possui spin $I=1$, existem três níveis de energia possíveis (-1, 0 e +1), de acordo com a degenerescência de níveis ($2I + 1$, onde I é o número de spin). No meio isotrópico é observado apenas um sinal, entretanto, no meio anisotrópico o sinal é desdobrado em dois sinais. Esse par de linhas, também conhecido como acoplamento quadrupolar, pode ser representado pela Equação 4 (Suits, 2006).

$$\Delta\nu = \frac{3e^2qQ}{2h} S_{\text{system}} \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \quad (4)$$

Onde, Q corresponde ao momento quadrupolar, q é o gradiente de campo elétrico, e é a carga elétrica. Dessa forma, o fator (e^2qQ) é conhecido como a constante quadrupolar nuclear. θ é o ângulo entre o tensor de gradiente de campo elétrico e o campo magnético. A expressão S_{system} é designada como parâmetro de ordem. A Figura 19 mostra o espectro de um núcleo quadrupolar na fase isotrópica e anisotrópica. Neste trabalho, a determinação da constante de acoplamento quadrupolar residual (RQC) do solvente deuterado será utilizada para avaliar a homogeneidade e o grau de ordem do meio de alinhamento, verificado pelo desdobramento de linha do espectro de ^2H (*splitting*, em inglês) (Trigo-Mouriño *et al.*, 2010).

Figura 19 - Desdobramento do sinal de RMN de ^2H em (a) no meio isotrópico e (b) no meio anisotrópico



Fonte: Sugimura; Luckhursts (2016, p. 110).

Com o desenvolvimento de equipamentos de RMN com alta sensibilidade é possível a determinação dos valores de RQCs de ^2H de moléculas orgânicas em abundância natural, com a finalidade de resolver problemas estruturais (Navarro-Vázquez *et al.*, 2017; Lesot *et al.*, 2020).

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo a síntese de cristais líquidos liotrópicos derivados de bisperilenimidas, solúveis em água, e o estudo da formação da fase cromônica para sua utilização como meios de alinhamento em RMN.

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar cristais líquidos liotrópicos baseados em bisperilenimida mediante conjugação com os seguintes ácidos aminossulfônicos: ácido *p*-aminobenzenosulfônico, ácido aminometanosulfônico e ácido aminoetanosulfônico (taurina).
- Caracterizar as bisperilenimidas sintetizadas utilizando a espectroscopia de RMN, FTIR e UV/Vis.
- Verificar a formação da mesofase nemática em diferentes concentrações e temperaturas através da acoplamento quadrupolar residual do núcleo de ^2H ;
- Avaliar as texturas ópticas dos CLLs pela técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada .

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

2.1.1 Reagentes

A Tabela 1 apresenta todos os reagentes utilizados nas sínteses dos CLLs. Todos foram usados sem nenhuma etapa prévia de purificação.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação dos mesógenos

Reagentes	Marca	Pureza
Perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidrido	SIGMA ALDRICH	97%
Ácido <i>p</i> -aminobenzenosulfônico	SIGMA ALDRICH	99%
Ácido aminometanosulfônico	SIGMA ALDRICH	97%
	Nutranatus	100%
Acetona	DINÂMICA	99,9%
Hidróxido de Sódio	Química Moderna	97%
Hidróxido de Potássio	NEON	85%
Imidazol	NEON	99%
Acetato de Zinco	NEON	99%
Diclorometano	SIGMA ALDRICH	99%
DMSO	SIGMA ALDRICH	99,9%
D ₂ O	SIGMA ALDRICH	99,9% ^a
DMSO- <i>d</i> ₆	SIGMA ALDRICH	99,9% ^a

a) Grau de deuteração

Fonte: O autor (2023).

2.1.2 Equipamentos

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando o espectrômetro Agilent de 400 MHz disponível na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE. Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 23°C e 60°C com frequências de ressonância de 399,75 MHz para ¹H, 61,36 MHz para ²H e 100,51 MHz para ¹³C. Utilizaram-se tubos de RMN padrão de 5 mm e os solventes utilizados foram D₂O (*D*, 99,9%) e DMSO-*d*₆ (*D*, 99,9%). Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (*ppm*).

Para a caracterização das BPIs sintetizadas (BPI-ES e BPI-*p*BS) por RMN, foram dissolvidos 5 mg em 0,5 mL de D₂O e/ou DMSO-*d*₆. Os experimentos de RMN de ¹H, ¹³C, gCOSY ¹H-¹H foram necessários para realizar a atribuição dos sinais de RMN dos compostos formados.

A sequência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de RMN de ^1H da BPI-ES (BPI-ES) foi a de pulso simples (*single pulse*) com pulso de $5,95\mu\text{s}$, tempo de aquisição de 2,56s, 32 transientes, tempo de espera 1 s, largura espectral de 3,2 kHz, e tempo total de aquisição de 1min 29s. O espectro de RMN de ^{13}C foi adquirido aplicando-se desacoplamento de ^1H em banda larga durante a aquisição, pulso de $4,75\mu\text{s}$, tempo de aquisição de 1,49 s, 1024 transientes, tempo de espera 1s, largura espectral de 21,9 kHz e tempo total de aquisição de 2h.

O espectro de RMN de ^1H da BPI-*p*-benzenosulfônico (BPI-*p*BS) foi adquirido com a sequência de pulso simples (*single pulse*) com pulso de $5,95\mu\text{s}$, tempo de aquisição de 2,55s, 16 transientes, tempo de espera 5s, largura espectral de 6,41 kHz, e tempo total de aquisição de 1min 20s. O espectro de RMN de ^{13}C foi adquirido aplicando-se desacoplamento de ^1H em banda larga durante a aquisição, pulso de $4,86\mu\text{s}$, tempo de aquisição de 2,33 s, 2048 transientes, tempo de espera 1s, largura espectral de 20,3 kHz e tempo total de aquisição de 2h33min. O espectro de RMN gCOSY ^1H - ^1H para BPI-*p*BS foi adquirido com tempo de aquisição de 0,31 s, tempo de espera 1,0 s, 16 transientes, 256 incrementos em t_1 , largura espectral de 3,2 kHz e tempo total de aquisição de 1h 45s.

Para análise da formação da fase nemática foram preparadas soluções em diferentes concentrações e temperaturas para cada mesógeno formado. Para o composto BPI-ES em D_2O foram preparadas soluções nas concentrações 0,1 M e 0,2 M. Para a BPI-*p*BS foram feitas medidas em dois solventes: D_2O e $\text{DMSO}-d_6$, nas concentrações de 0,1 M; 0,2 M; e 0,3 M. Os experimentos foram obtidos realizando RMN de ^2H , variando a temperatura de 25 a 50°C .

Os espectros de FTIR foram obtidos em um equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/ FT-NIR, localizado no laboratório da Central Analítica do DQF. Utilizaram-se pastilhas de KBr e a faixa de número de onda foi de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

As medidas de UV/Vis foram realizadas em um espectrômetro PerkinElmer Lambda 650, também localizado no laboratório da Central Analítica do DQF. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 700-200 nm, com resolução UV/Vis de 0,17nm, em cubetas de quartzo nos solventes D_2O e DMF.

As imagens de Microscopia Óptica de Luz Polarizada foram realizadas em um microscópio óptico de luz polarizada, localizado no laboratório de Fotônica do Departamento de Física da UFPE.

Os espectros de RMN, FTIR e UV/Vis foram processados nos programas MNova versão 14.3 disponibilizado pela empresa MestreLab Research e Origin Versão do ano 2018, respectivamente.

2.2 PREPARAÇÃO DO MÉSOGENO CROMÔNICO DE BISPERILENIMIDA

A preparação dos compostos seguiu duas metodologias distintas.. A primeira, aplicada para a síntese dos BPI-ES e BPI-MS, foi adaptada do grupo de pesquisa NMRDev da UFPE, que tem derivatizado sistemas cromônicos bisperilênicos com diferentes aminoácidos (Silva, 2018). A segunda metodologia foi realizada com base no procedimento descrito por Pandey (Pandey *et al.*, 2016). Foi realizado o teste de solubilidade para cada composto em vários solventes: acetonitrila, dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), álcool metílico, álcool etílico, acetona, dimetilformamida (DMF) e água.

2.2.1 Síntese do mésogeno di(etanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-ES)

Para a síntese da BPI-ES, foi preparada uma solução contendo perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidrido (PTCD) (1g, 2,54mmols) em 67,5 mL de DMSO em um balão de fundo redondo conectado a um sistema de refluxo. O sistema foi aquecido por 1h em um banho de óleo a 100°C, com agitação constante. Após essa etapa, uma segunda solução foi preparada contendo NaOH (0,507g, 12,7mmols) em 10 mL de água destilada, seguido pela adição de taurina (1,58g, 12,7mmols). Essa solução foi homogeneizada em um agitador vórtex e adicionada ao balão de fundo redondo a 100°C. A mistura foi mantida em aquecimento por 4h. O produto resultante foi deixado à temperatura ambiente para decantação do cristal líquido. Em seguida, foi filtrado por 2h, usando um funil de filtro com placa porosa. Durante o processo de filtração a vácuo, o produto foi lavado várias vezes com acetona para remover resíduos de DMSO. O produto foi transferido para um dessecador e mantido por 24h para remover a água residual. A reação teve rendimento de 74%. Em relação ao teste de solubilidade observou-se que o composto foi solúvel somente em água.

2.2.2 Síntese do mésogeno di(*p*-benzenosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólico (BPI-*p*BS)

Os compostos PTCD (1g, 2,54mmols), ácido sulfanílico (1,3g, 7,62mmols), acetato de zinco (350mg, 2,2mmols) e 6g de imidazol foram misturados. A mistura foi colocada em um balão de fundo redondo, equipado com três bocas e submetida a refluxo a 180°C por 6 horas em atmosfera de nitrogênio. Após o tempo de reação, o sistema foi deixado em repouso para resfriamento, filtrado, e em seguida lavado várias vezes com diclorometano para remover o excesso de imidazol. Por fim, o precipitado foi submetido a vácuo por 24 horas no dessecador. Nesta reação foi obtido um rendimento de 86%. O produto formado foi solúvel em água e DMSO.

2.2.3 Síntese do mésogeno di(metanosulfônico)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-MS)

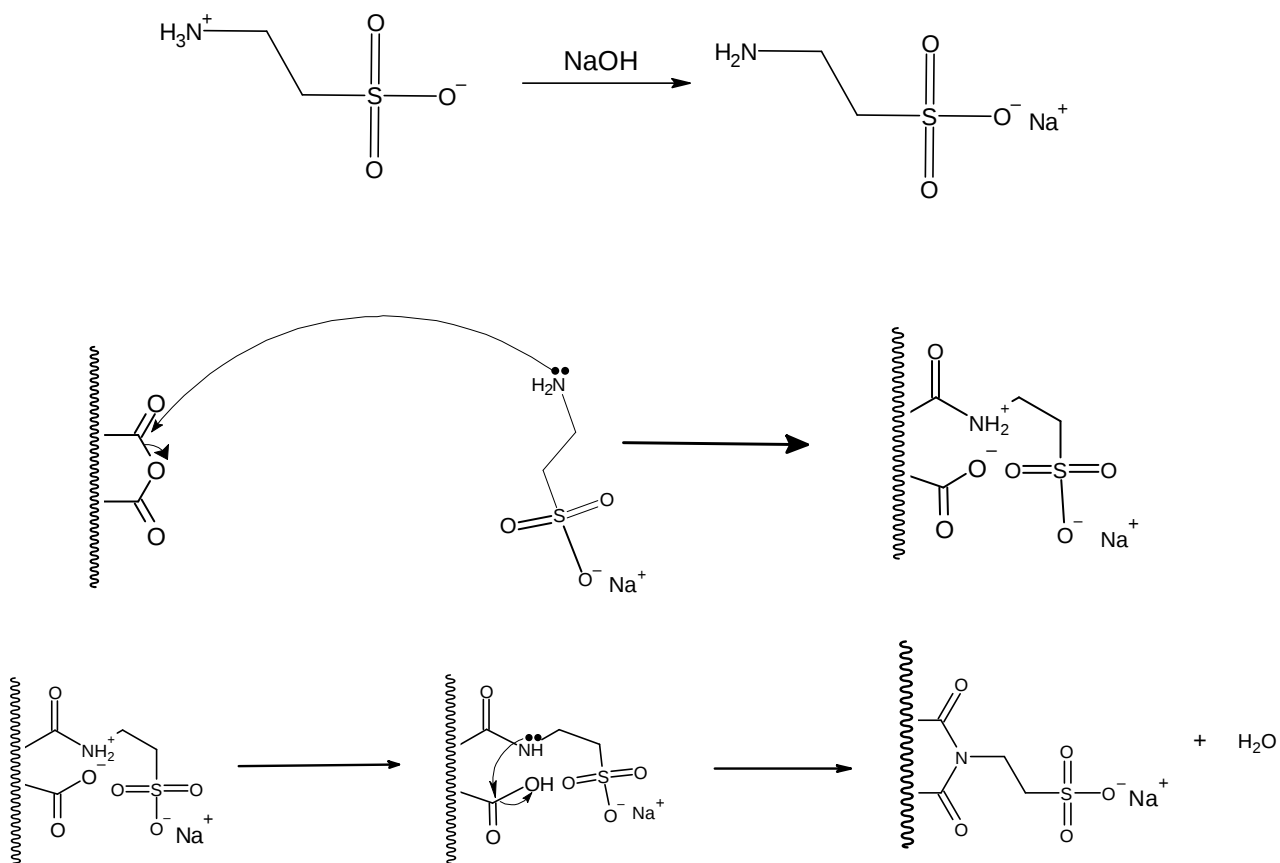
PTCD (1g, 2,54mmols) foi dissolvido em 67,5 mL de DMSO. A solução resultante foi transferida para um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo. O sistema foi aquecido por 1 hora em um banho de óleo a 100°C, com agitação constante. Em seguida, preparou-se uma solução de NaOH (0,509g, 12,7mmols) em 10 mL de água destilada, e adicionou-se o ácido aminometanosulfônico (1,74g, 12,7mmols). Essa solução foi homogeneizada e adicionada ao balão de fundo redondo a 100°C. A mistura foi mantida em aquecimento por 4 horas. O precipitado resultante foi deixado em temperatura ambiente para estabilização e, em seguida, filtrado. Durante a filtração a vácuo, utilizou-se um funil de filtro com placa porosa de tamanho 4 e realizaram-se lavagens com acetona para remover o DMSO residual. Este composto foi solúvel somente em água e obteve rendimento de 73%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-ES

Esta reação pode provavelmente acontecer pela condensação do anidrido bisperilênico com a base conjugada, na forma de sulfonato de sódio da taurina. Um possível mecanismo para esta reação de condensação é ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Representação de um possível mecanismo da reação de imidização.



Fonte: O autor (2023)

Como pode ser visto na Figura 20, a reação entre uma solução contendo o aminoácido em sua forma zwitteriônica e o NaOH resulta na formação do aminoácido reativo. Em seguida, deve ocorrer o ataque nucleofílico do grupo amina do aminoácido ao grupo carbonila do

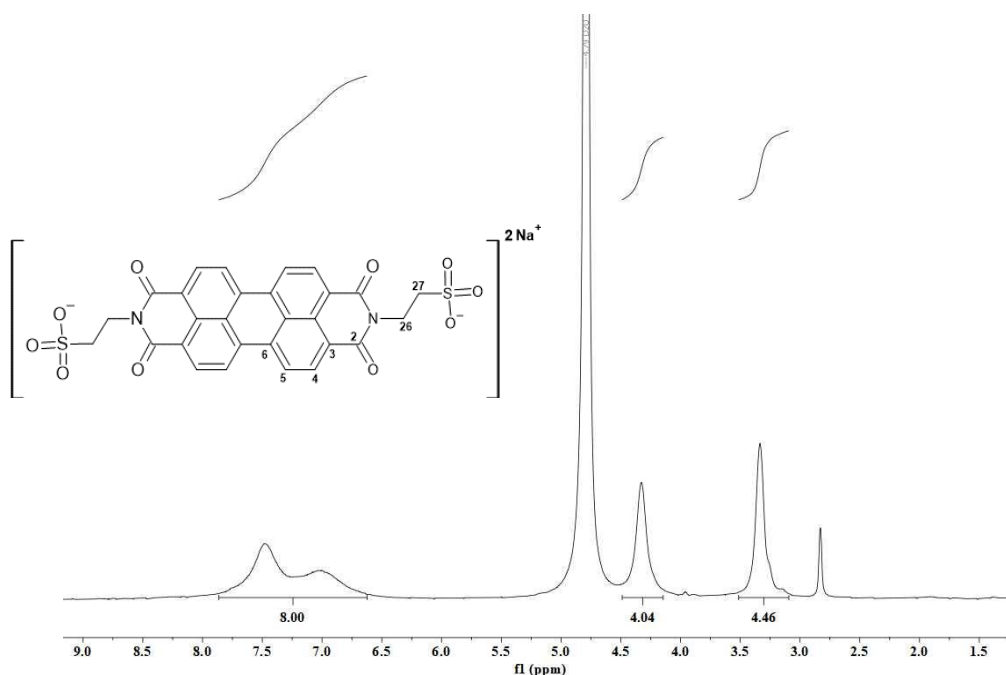
anidrido, levando à formação da primeira ligação C-N. Por fim, ocorre a transferência de prótons, resultando na formação de uma amida intermediária, seguida pelo ataque intramolecular da amida na carboxila para formar a imida, e formação de água.

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA BPI-ES

Foram realizados experimentos de RMN unidimensionais (^1H e ^{13}C) para atribuição dos sinais do mesógeno formado, bem como, medidas espectroscópicas de UV/Vis e FTIR.

O espectro de RMN de ^1H do composto di(etanosulfônico)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica em D_2O está apresentado na Figura 21. Os sinais entre 6,6 e 7,7ppm (integral: 8H), com área de integração igual a oito, foram atribuídos aos prótons aromáticos do perileno. O sinal em 4,48ppm (integral: 4H) aos hidrogênios ligados no carbono vizinho ao grupo sulfonato. O sinal em 3,43ppm (integral: 4H) foi relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono vizinho ao grupo imida. Em 4,78ppm observou-se os hidrogênios residuais da água deuterada usada como solvente e referência, e o sinal em 2,81 ppm ao DMSO residual da reação.

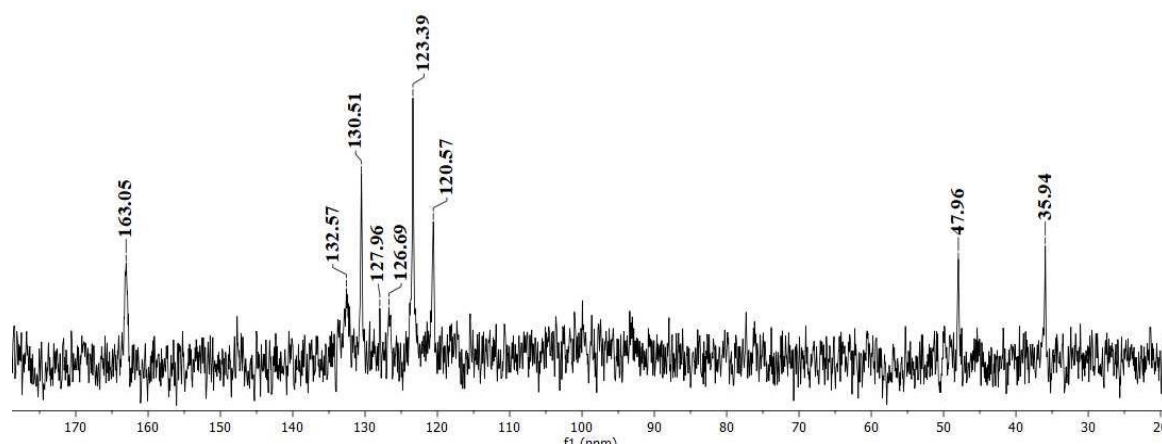
Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 399,75 MHz) da BPI-ES em 35°C



Fonte: o autor (2023).

O espectro de RMN de ^{13}C da BPI-ES está apresentado na Figura 22. O sinal em 163,05ppm foi atribuído ao carbono carbonílico. Os seis sinais na região entre 132,57 e 120,57ppm foram atribuídos aos carbonos aromáticos da estrutura do perileno. Por fim, os sinais nas regiões mais blindadas em 47,96ppm (H27) e 35,94ppm (H26) foram atribuídos aos metilenos do grupamento da etanosulfônico.

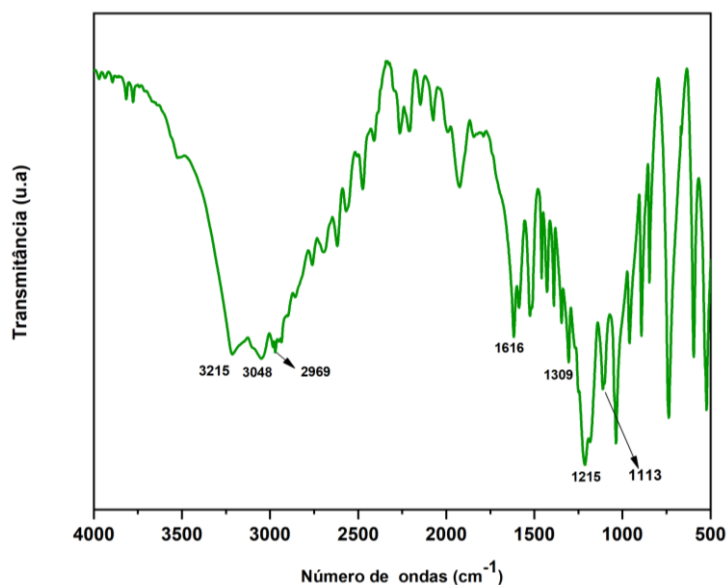
Figura 22 - Espectro de RMN de ^{13}C (D_2O , 100,51 MHz) da BPI-ES em 35°C



Fonte: O autor (2023).

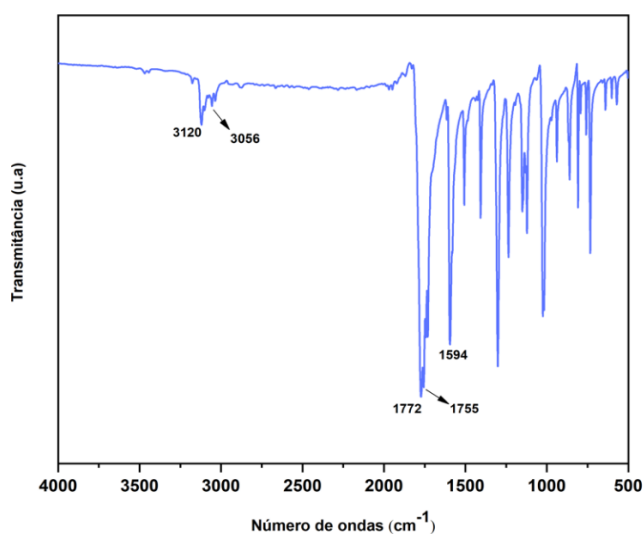
Além da caracterização por espectroscopia de RMN, foi realizado experimento de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para confirmar as bandas absorptivas características dos grupos funcionais presente nos reagentes utilizados e no produto obtido. As Figuras 23, 24 e 25 apresentam os espectros de FTIR do ácido aminoetanosulfônico, do PTCd, e da BPI-ES formada, respectivamente.

No espectro do ácido aminoetanosulfônico (Figura 23), verifica-se uma banda forte na região de 3215cm^{-1} que se estende até 2300cm^{-1} , com estruturas finas no lado de menor frequência, evidenciando a presença do grupo NH_3^+ (Silverstein, 2005. p.96). Em 2969cm^{-1} observa-se uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-H, sendo o carbono com hibridização sp^3 . O sinal em 1616cm^{-1} foi atribuído ao dobramento N-H. Por fim, as, 1309cm^{-1} e 1215cm^{-1} 1113cm^{-1} são referentes ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. (Pavia, 2015; Ma *et al.*, 2018).

Figura 23 - Espectro de FTIR do ácido aminoetanosulfônico

Fonte: o autor (2023)

Para o espectro de FTIR do PTCD (Figura 24) observam-se as bandas de absorção em 3120cm^{-1} e 3056cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação C-H do anel aromático. Também são visíveis duas bandas de absorção em 1772cm^{-1} e 1755cm^{-1} , características da vibração da ligação C=O de anidrido simétrica e assimétrica, presente no composto PTCD. Em 1594cm^{-1} é observado o estiramento das ligações C=C do anel aromático

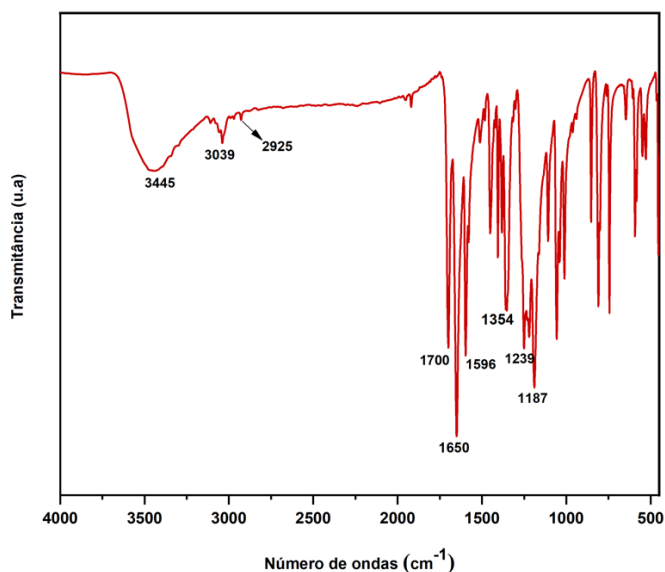
Figura 24 - Espectro de FTIR do PTCD

Fonte: O autor (2023)

Na Figura 25 é possível observar a banda de absorção em 3445cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H devido à presença de umidade, a banda em 3039cm^{-1} foi atribuída

ao estiramento das ligações C-H do anel aromático perilénico. O pico em 2925cm^{-1} confirma a presença de estiramento da ligação C-H do fragmento da etanosulfônico. Em 1700cm^{-1} e 1650cm^{-1} à presença do estiramento C=O da imida. A banda de vibração em 1596cm^{-1} é característica do estiramento C=C em aromáticos. As regiões de 1354cm^{-1} , 1236cm^{-1} e 1187cm^{-1} foram atribuídas ao grupo $-\text{SO}_3^-$. (Silverstein, 2005).

Figura 25 - Espectro de FTIR do composto BPI-ES

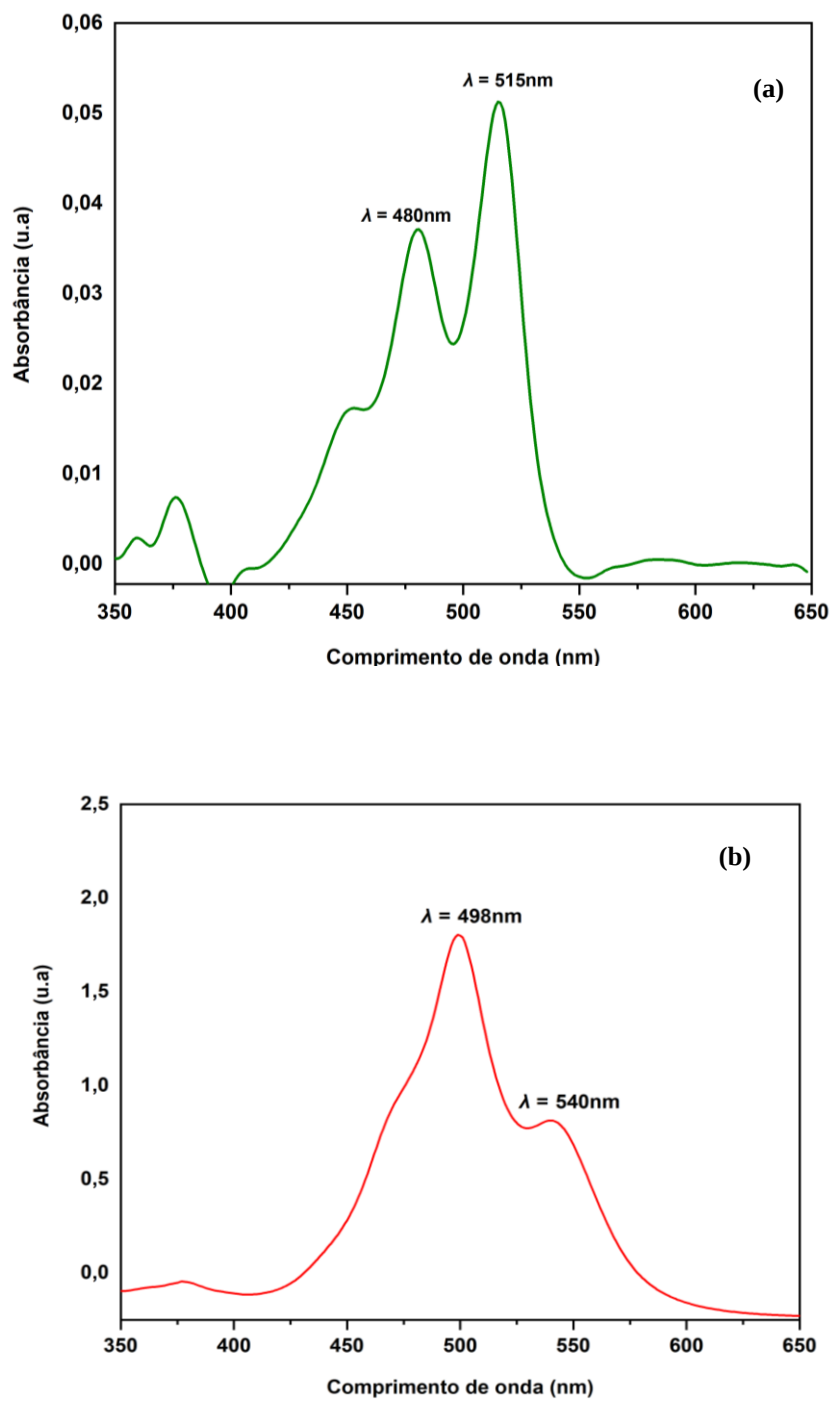


Fonte: O autor (2023).

Através da análise dos espectros de FTIR é possível observar que os sinais característicos da $-\text{NH}_3^+$, assim como NH_2 livre da amina não estão presentes no espectro do composto BPI-ES. Em contrapartida, tornam-se aparentes as regiões características dos grupos sulfonato, imida e perileno, evidenciando a formação do composto esperado.

O reagente de partida PTCD e a BPI-ES possuem grupos cromóforos. A caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível pode fornecer mais uma evidência da formação da BPI-ES (Figura 26).

Figura 26 - Espectro de UV/Vis dos compostos: (a) PTCD em DMF e (b) BPI-ES em H₂O



Fonte: O autor (2023).

No espectro UV/Vis do composto PTCD, apresentado na Figura 26a, realizado em DMF, observam-se duas banda intensas de absorção na região do visível com comprimento de onda em 480 nm e 515 nm, proveniente das transições π - π^* do sistema aromático do perileno (Oltean *et al.*, 2012). No espectro da PBI-ES é observado o deslocamento destas duas bandas

para a região do vermelho (*red shift*) de 18nm e 25 nm, respectivamente (Figura 26b). Este efeito confirma a formação da imida com o grupo extensor conjugado do etanosulfônico, agindo como um grupo auxocromo. A natureza do anel perilênico, um grupo retirador de elétrons, desloca a densidade eletrônica do nitrogênio da imida (grupo doador de elétrons) no sentido do perileno, mudando a polarizabilidade da molécula como um todo no estado excitado, causando este *red shift*. (Ma *et al.*, 2015). Ma e colaboradores observaram efeito semelhante no estudo de derivados de BPI conjugados com a fenilalanina e o ácido glutâmico (Ma *et al.*, 2015).

Além disso, o valor da relação entre a intensidade das bandas de maior absorção ($\text{Intensidade}_{(538\text{ nm})}/\text{Intensidade}_{(499\text{ nm})}$) pode ser usado para interpretar o grau de agregação das moléculas na solução, valores menores de 0,7 indicam que as moléculas de bisperilenimida apresentam agregação em solução aquosa. (Burian, 2017). Na amostra estudada foi encontrado o valor de 0,5 para esta relação, mostrando que mesmo na solução diluída ocorreu a agregação das moléculas BPI-ES.

3.2 SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-PBS

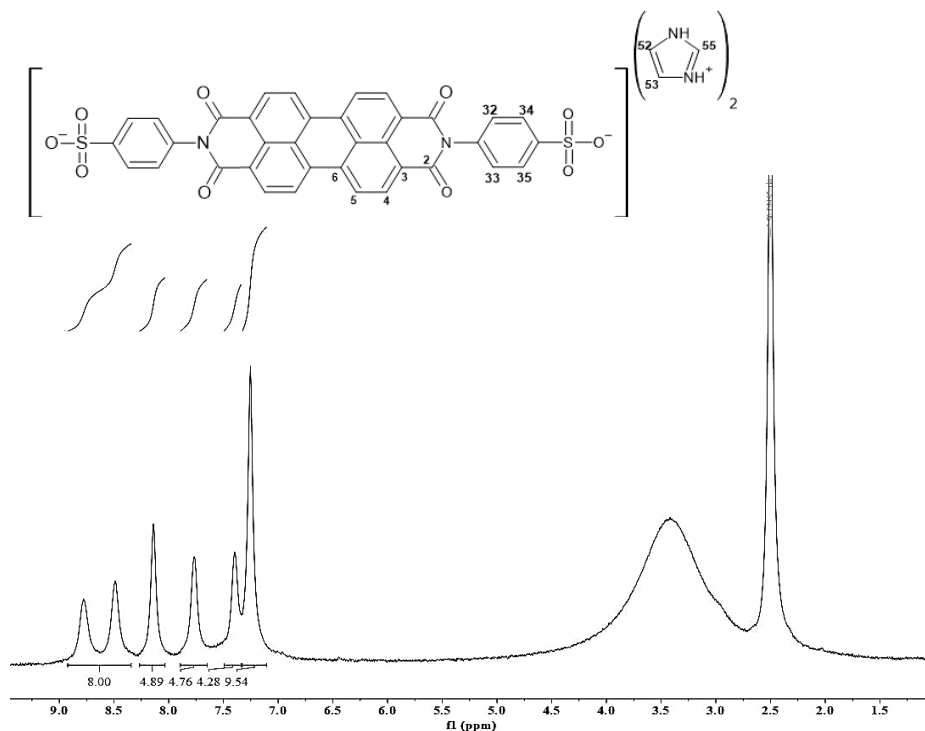
Para esta síntese, o mecanismo de reação indicado na Figura 19 revelou-se inadequado devido à baixa reatividade dos reagentes iniciais. Nessa perspectiva, a abordagem de síntese proposta por Pandey e colaboradores empregou o imidazol e o acetato de zinco. O acetato de zinco desempenhou um papel crucial ao manter o ambiente em condições alcalinas, viabilizando assim a conjugação necessária para a formação da diimida. (Pandey *et al.*, 2016).

3.2.1 Caracterização do cristal líquido BPI-*p*BS

Na Figura 27 é apresentado o espectro de RMN de ^1H do CL di(*p*-benzenosulfônico)-perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólico. Os sinais em 8,49 e 8,77 ppm foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do perileno, com área total de integração equivalente a 8H (Silva *et al.*, 2021). Os sinais em 7,37 (integral:4H) e 7,77 (integral:4H) ppm foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do anel *p*-benzenosulfônico. Os sinais em 8,14 (4H) e 7,25 (integral: 8H) foram atribuídos aos hidrogênios do imidazol. (Pandey *et al.*, 2016) O sinal intenso alargado em 3,40ppm corresponde a água residual, mesmo após a secagem. Por fim, o sinal do DMSO- d_6 usado como solvente e referência em 2,50 ppm. É importante salientar, que

os sinais não apresentaram a multiplicidade característica esperada referente aos acoplamentos escalares J_{H-H} , isto se deve a um certo grau de agregação das moléculas da BPI-*p*BS.

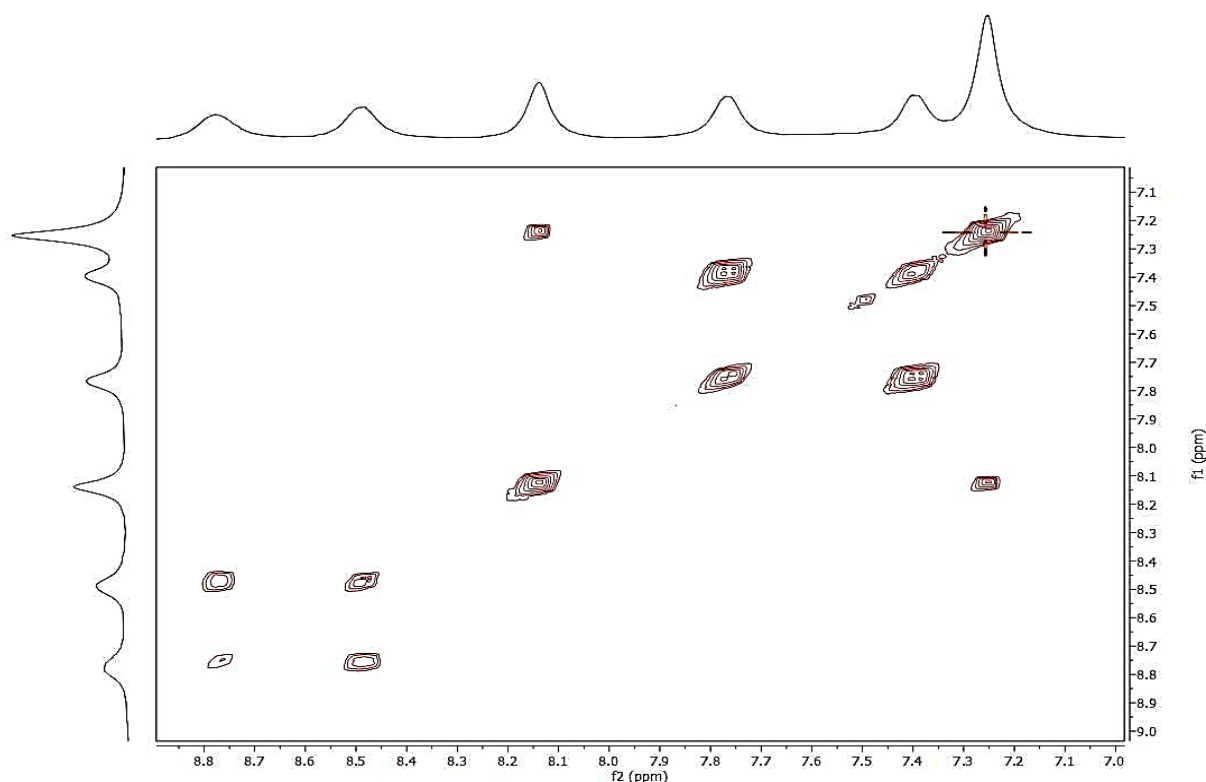
Figura 27 - Espectro de RMN de ^1H do BPI-*p*BS em $\text{DMSO-}d_6$ a 35°C



Fonte: O autor (2023).

Para confirmar as atribuições dos sistemas de spins feitas no espectro de RMN de ^1H , foi realizado o espectro bidimensional de gCOSY ($^1\text{H-}^1\text{H}$). Na Figura 28 é possível verificar os picos de correlações entre os sinais em 8,14 e 7,25 (H53 e H55); a correlação entre os sinais 7,77 e 7,37 ppm (H32 e H34); e a correlação entre os sinais 8,77 e 8,49 (H4 e H5). Dessa forma, o experimento de gCOSY $^1\text{H-}^1\text{H}$ confirmou as atribuições realizadas no espectro 1D RMN de ^1H .

Figura 28 - Espectro de RMN de gCOSY ^1H - ^1H do BPI-*p*BS em $\text{DMSO-}d_6$ a 35°C



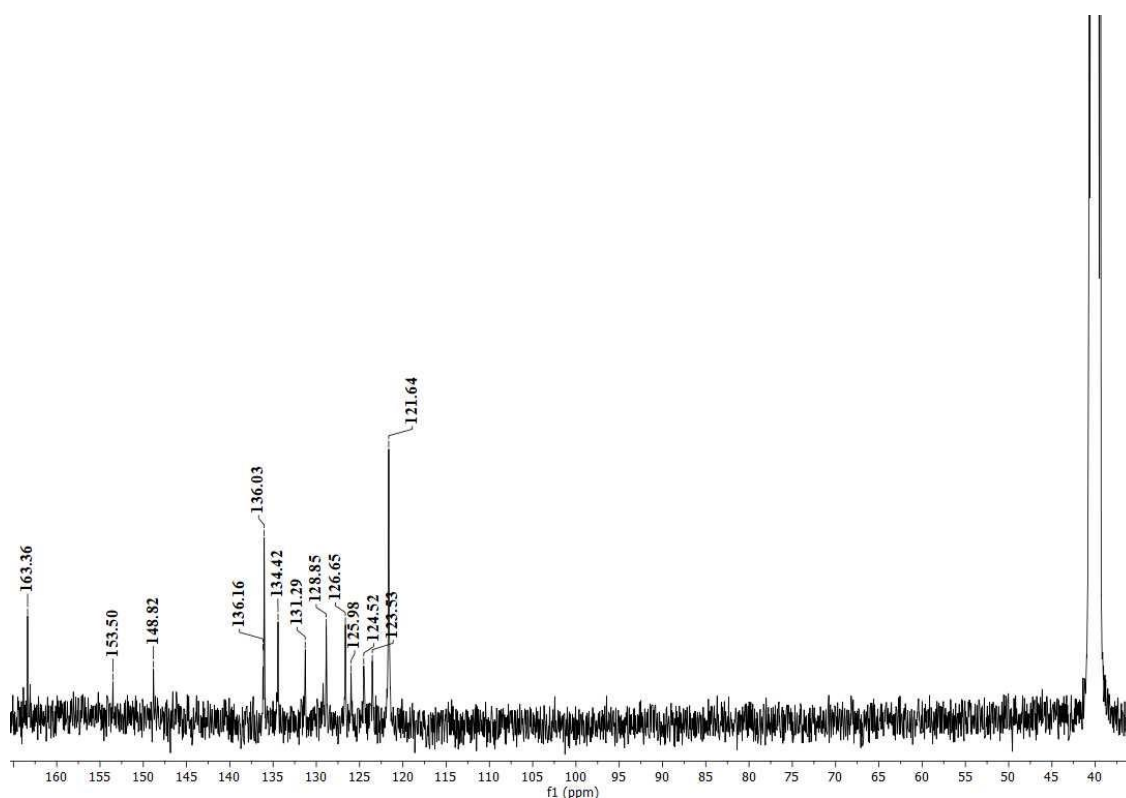
Fonte: O autor (2023).

O valor da integração dos sinais no espectro de RMN corresponde à quantidade relativa do número de spins que apresenta determinada frequência. Observa-se que o valor da integração dos sinais da molécula de imidazol corresponde a presença de quatro moléculas, atuando como contra-íon, para cada PBI. Se considerarmos somente o equilíbrio eletrostático esperaríamos encontrar somente duas moléculas de imidazol, porém a integração do mesmo corresponde ao dobro do esperado. Isso ocorreu provavelmente devido à formação de sistemas π -stacks, resultantes das interações π - π entre o anel do imidazol e o sistema aromático do perileno. Efeito semelhante foi observado por FU ao estudar o comportamento do imidazol em diferentes sistemas conjugados (Fu *et al.*, 2019). Acredita-se que o fato da organização das fases cromônicas em colunas com empilhamento face-a-face favoreceu a formação de sistemas com o dobro de moléculas de imidazol. A síntese deste produto foi repetida duas vezes e o resultado obtido foi o mesmo.

A Figura 29 mostra o experimento de RMN de ^{13}C para confirmar a presença dos treze carbonos quimicamente diferentes presente no cristal líquido formado, sendo eles: 163,36ppm, 153,50ppm, 148,82ppm, 136,16ppm, 136,03ppm, 134,42ppm, 131,29ppm, 128,85ppm, 126,65ppm, 125,98ppm, 124,52ppm, 123,33ppm e 121,64ppm. O sinal em 163,36ppm foi

atribuído ao carbono carbonílico. Os demais sinais correspondem aos carbonos aromáticos presentes no *p*-benzenosulfônico (quatro carbonos) e no perileno (seis carbonos), e ainda dois carbonos associados ao imidazol. No entanto, seriam necessários experimentos bidimensionais heteronucleares, como HSQC e HMBC, para fazer a atribuição inequívoca de todos os sinais. O experimento de HSQC ^1H - ^{13}C foi realizado, porém o espectro não apresentou sinais de correlações ^1H - ^{13}C . Isto ocorreu provavelmente a agregação das moléculas e consequente alargamento dos sinais

Figura 29 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto BPI-*p*BS a 35°C em $\text{DMSO-}d_6$

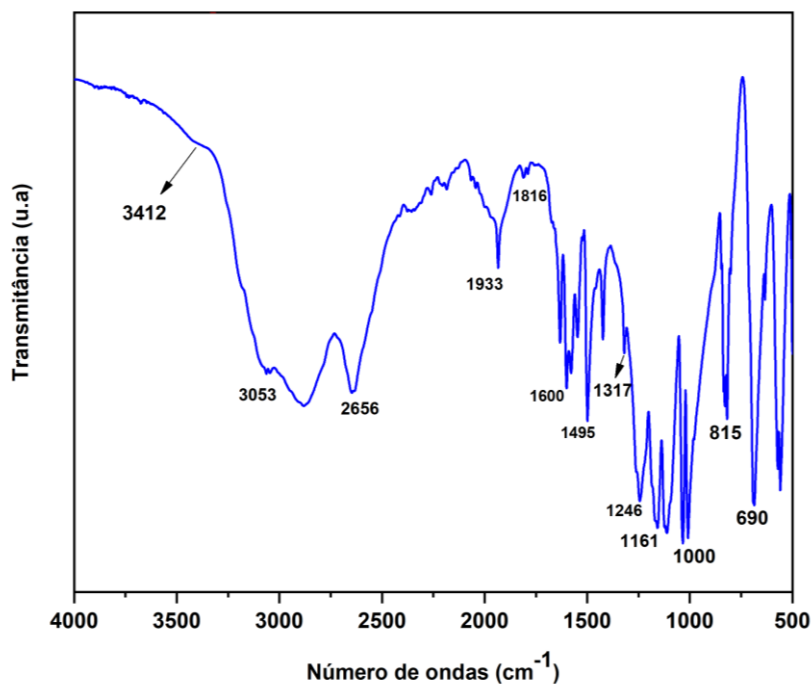


Fonte: O autor (2023).

Na Figura 30 é apresentado o espectro de FTIR do *p*-aminobenzenosulfônico, material de partida utilizado na síntese do mesógeno cromônico. A partir dessa análise, é possível observar uma banda alargada com um ombro em 3412 cm^{-1} , proveniente do estiramento N-H, do grupo $-\text{NH}_2$. Em 1600 cm^{-1} é indicada a presença do estiramento do anel aromático ($\text{C}=\text{C}$), o sinal em 1933 cm^{-1} e 1816 cm^{-1} é devido à combinação de bandas que caracterizam o padrão do anel *p*-substituído, bem como a banda em 815 cm^{-1} . As bandas em 1317 cm^{-1} , 1246 cm^{-1}

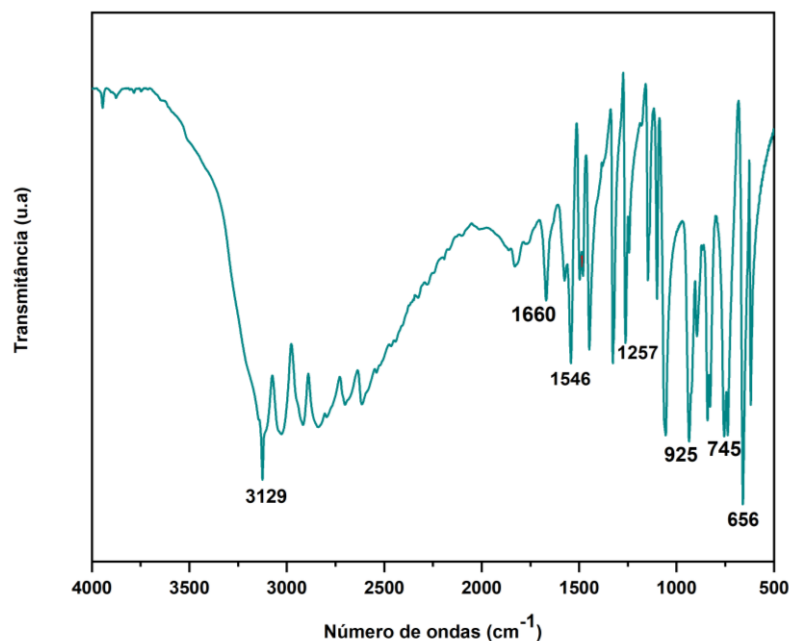
1161 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento S=O, assimétrico e simétrico, respectivamente, e a banda em 690 cm^{-1} ao estiramento da ligação S-O do grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$). (Pavia, 2010).

Figura 30 - Espectro de FTIR do ácido *p*-aminobenzenosulfônico



Fonte: O autor (2023).

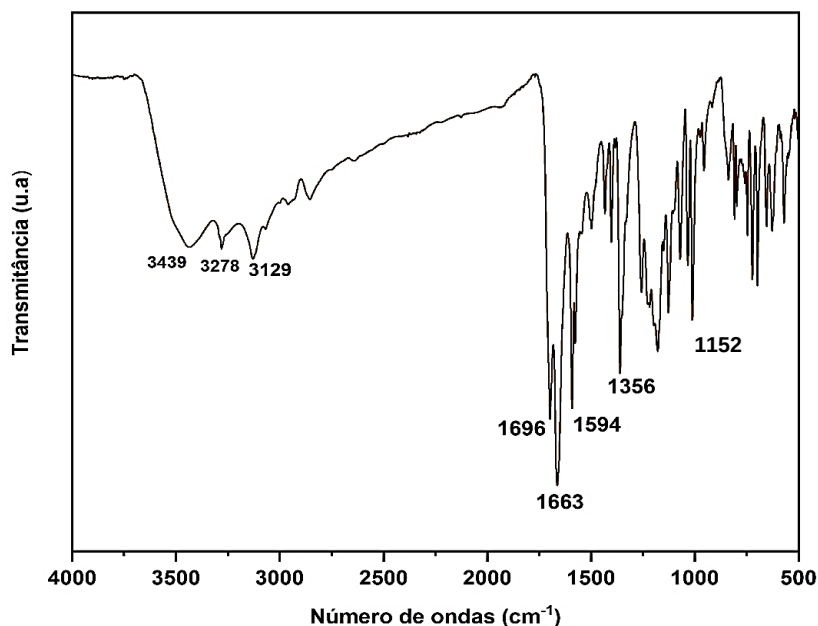
A Figura 31 mostra o espectro de FTIR do imidazol que atua contra-íon na formação do CLL de BPI-*p*BS. A banda de absorção em 3129 cm^{-1} refere-se ao estiramento C-H, quando o carbonos possui hibridização sp^2 . A banda em 1660 cm^{-1} é devido ao estiramento C=N, em 1542 cm^{-1} foi identificada a banda de deformação fora do plano do anel, em 1257 cm^{-1} ocorre o estiramento C-N e em 746 cm^{-1} ao dobramento do grupo $-\text{NH}_2$. Além disso, foi verificada a banda de deformação da ligação C-H em 656 cm^{-1} . Esses sinais estão de acordo com os encontrados na literatura (Thavamani *et al.*, 2016)

Figura 31 - Espectro de FTIR do Imidazol

Fonte: O autor (2023).

Na Figura 32 é encontrado o espectro de FTIR da BPI-*p*BS, mostrando as bandas de absorção das funções orgânicas presente e ausência de alguns sinais dos reagentes de partida utilizado. Foi verificada a presença de um pico em 3439cm^{-1} devido ao estiramento da ligação O-H proveniente da umidade. A banda em 3278cm^{-1} refere-se ao estiramento N-H do imidazol. O pico em 3129cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C-H dos carbonos sp^2 , em 1696cm^{-1} é referente ao estiramento C=O de imidas, e em 1663cm^{-1} devido à ligação C=C. Além disso, também se observa em 1594cm^{-1} a deformação angular da ligação N-H. A região em 1356cm^{-1} , 1238cm^{-1} e 1152cm^{-1} foi atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo SO_3^- .

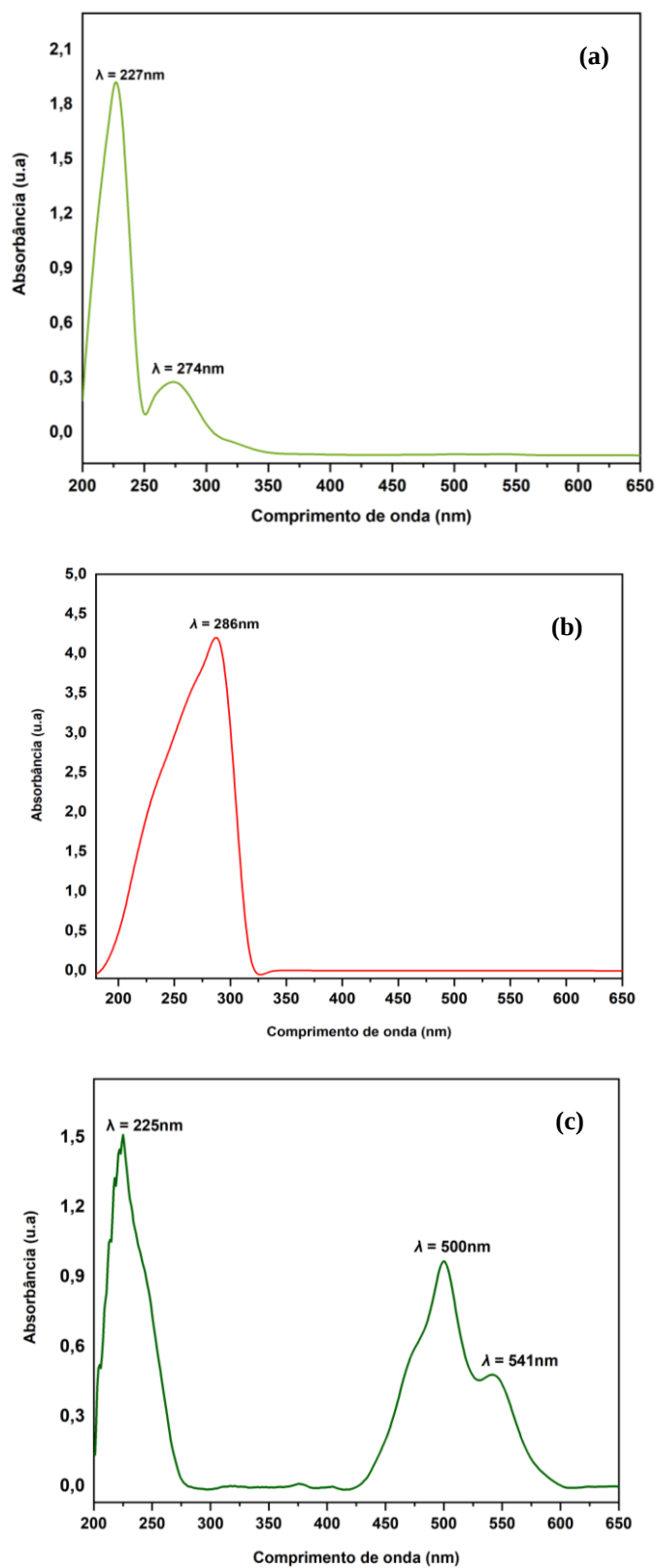
Figura 32 - Espectro de FTIR do composto BPI-*p*BS



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 33 apresenta-se os espectros de espectroscopia UV/Vis do imidazol, *p*-aminobenzenosulfônico e do mesógeno formado. Um pico de comprimento de onda máximo de absorção do imidazol é observado na região do ultravioleta em 227nm (Figura 32a). Esta é a transição eletrônica $\pi - \sigma^*$ do grupo C=N do anel de imidazol (Thavamani *et al.*, 2016). O espectro de UV/Vis do PTCd pode ser visualizado na Figura 25a . O espectro do *p*-aminobenzenosulfônico (Figura 32b) mostra um sinal com comprimento de onda máximo de 286nm, esta região é característica das transições eletrônicas do anel benzeno substituído, sendo deslocado para o vermelho devido ao efeito complementar dos substituintes sulfônico e amino na posição *para*. Por fim, o BPI-*p*BS (Figura 32c) apresentou comprimento de onda máximo em 225nm, devido à absorção do imidazol, e outras duas bandas em 500nm e 541 nm, correspondente às transições eletrônicas do anel de BPI, resultando em um deslocamento para o vermelho (*red shift*) de 20nm e 26nm, respectivamente. Este efeito, maior do que o observado para o composto BPI-ES, se deve ao aumento da conjugação no sistema cromóforo do anel perilênico.

Figura 33 - Espectros de UV/Vis dos compostos: (a) imidazol em H₂O e (b) p-aminobenzenosulfônico em H₂O e (c) BPI-*p*BS em H₂O



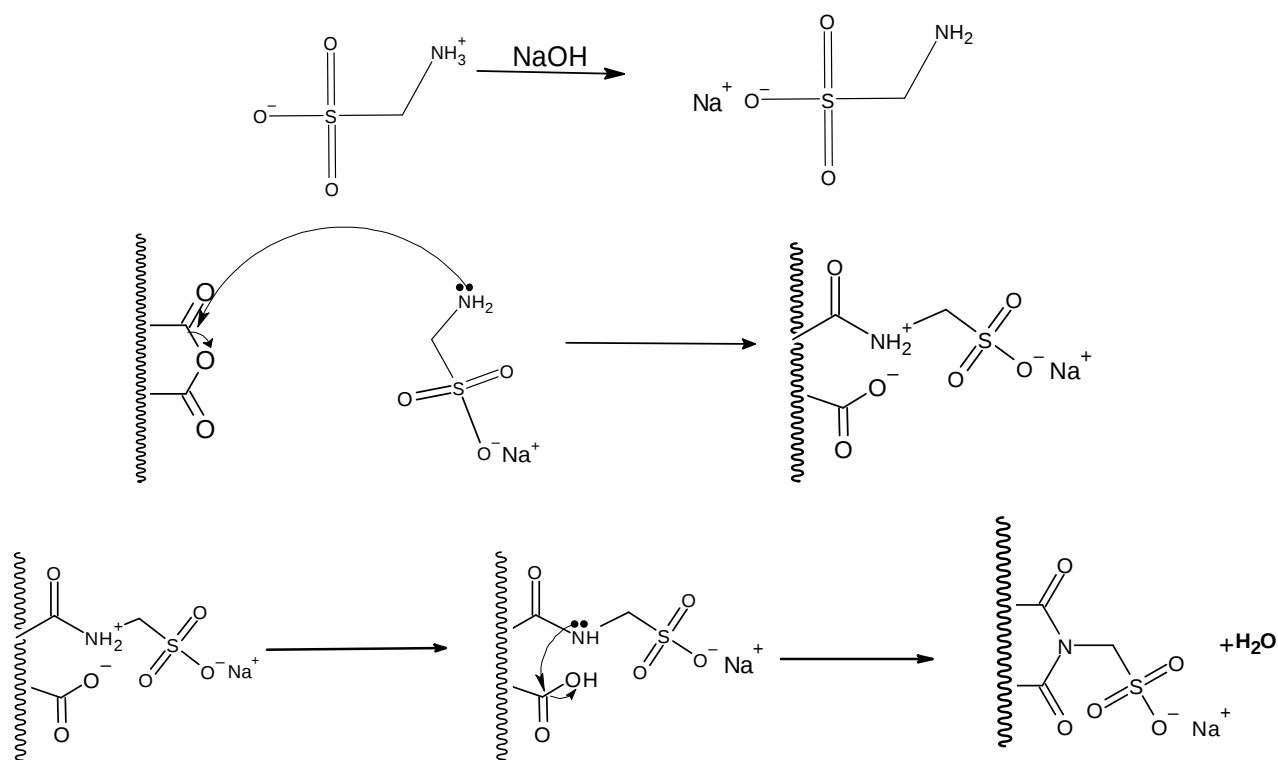
Fonte: O autor (2023).

A relação entre as intensidades das bandas ($\text{Intensidade}_{(541 \text{ nm})}/\text{Intensidade}_{(500 \text{ nm})}$) foi calculada sendo o valor encontrado 0,6, indicando que está ocorrendo a agregação das moléculas (Burian, 2017).

3.3 SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO BPI-MS

A reação provavelmente ocorre devido à condensação do anidrido bisperilênico com a base conjugada. A Figura 34 ilustra um possível mecanismo para essa reação de condensação.

Figura 34 - Representação esquemática do possível mecanismo da reação de imidização da BPI-MS



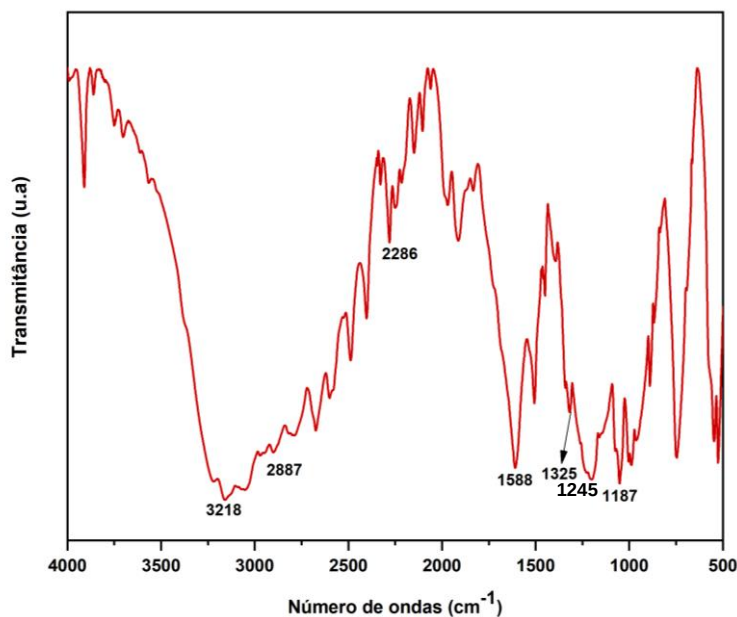
Fonte: O autor (2023).

Semelhante ao mecanismo da Figura 19, a reação entre uma solução contendo o ácido aminosulfônico em sua forma zwitteriônica e NaOH resulta na formação do composto reativo. Em seguida, ocorreu o ataque nucleofílico do grupo amina ao grupo carbonila do anidrido, levando à formação da primeira ligação C-N. Por fim, ocorre a transferência de prótons, resultando na formação de uma amida intermediária, seguida pelo ataque intramolecular da amida na carboxila para formar a imida, e formação de água.

3.3.1 Caracterização estrutural da BPI-MS

Para caracterização e confirmação da BPI-MS, foram realizados experimentos de FTIR e UV/VIS. A Figura 35 mostra o espectro de FTIR do composto de partida, ácido aminometanosulfônico, usado na síntese.

Figura 35 - Espectro de FTIR do ácido aminometanosulfônico



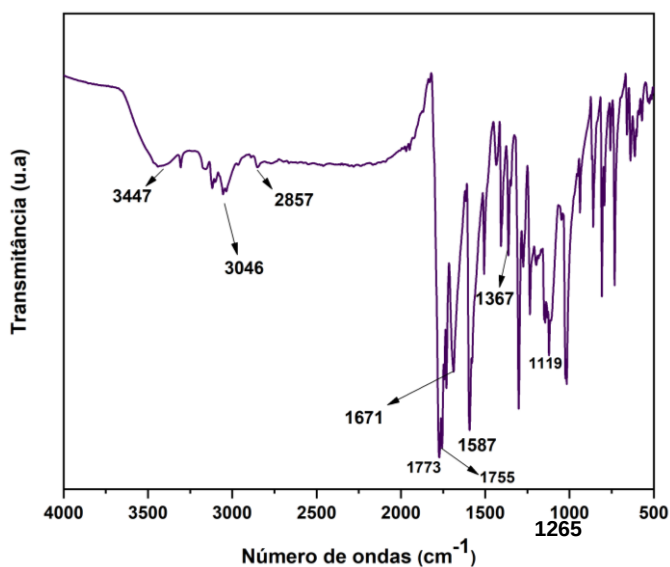
Fonte: O autor (2023).

Inicialmente observa-se que este espectro apresenta bastante similaridade com o espectro FTIR do ácido aminoetanosulfônico (Figura 23), uma vez que as funções orgânicas presentes nos dois compostos são as mesmas. A banda intensa que se estende de aproximadamente 3200cm^{-1} até 2300cm^{-1} está relacionada a presença do estiramento NH_3^+ . Sobreposto a essa banda intensa, existe o sinal em 2887cm^{-1} referente à ligação C-H do carbono sp^2 . A banda em 1588cm^{-1} foi atribuída ao dobramento N-H. As bandas na região em 1317cm^{-1} , 1245cm^{-1} e 1187cm^{-1} foram atribuídas ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, conforme discutido anteriormente.

A Figura 36 apresenta o espectro de FTIR do mesógeno BPI-MS, mostrando as bandas absorptivas dos grupos que surgem devido à conjugação ao PTCD.. Para esse composto são visíveis bandas de absorção proveniente do anel conjugado do perileno, do substituinte metanosulfônico, bem como a ausência de bandas correspondentes ao estiramento do grupo NH_3^+ . Em 3447cm^{-1} pode ser atribuída a presença do grupo O-H devido à umidade. A banda

em 3046 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C-H do anel perilênico, enquanto em 2857 cm^{-1} , confirma-se a presença do estiramento C-H do grupo metilênico. As bandas em 1773 cm^{-1} e 1755 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupamento imida. A absorção destas duas bandas apresenta valores muito próximos ao determinado para o composto BPI-ES (Figura 20). A banda em 1671 cm^{-1} está relacionada à presença do estiramento C=C. As bandas em 1367 , 1265 cm^{-1} e 1119 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo $-\text{SO}_3^-$. (Silverstein, 2005) Estas absorções indicam a formação do composto BPI-MS.

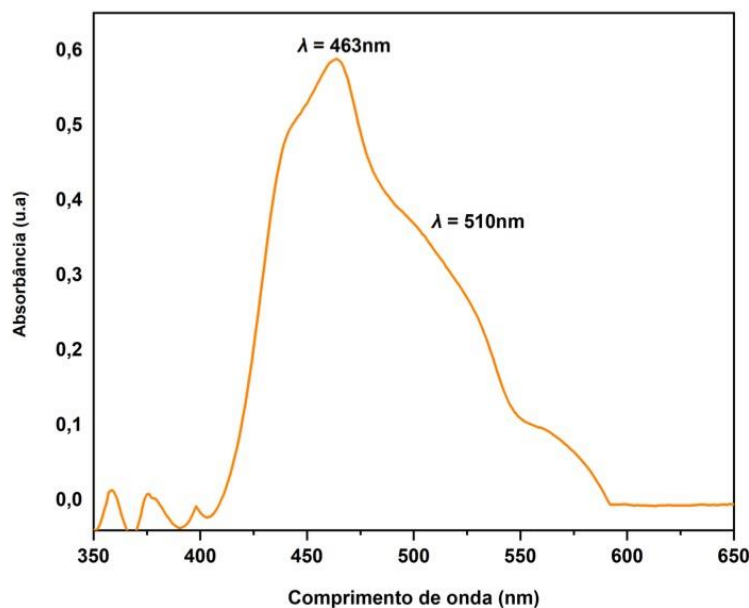
Figura 36 - Espectro de FTIR do composto BPI-MS.



Fonte: o autor (2023)

O espectro UV/Vis do composto BPI-MS foi realizado em água (Figura 37). O pico de comprimento de onda máximo foi observado em 463 nm , bem como um ombro em 510 nm , característicos da absorção do grupo cromóforo do anel perilênico. O espectro da BPI-MS mostrou bandas mais alargadas que as observadas nos espectros da BPI-ES (Figura 26b) e BPI-*p*BS (Figura 36c), podendo inferir que o composto exibe uma maior agregação em água. Foi calculada também relação entre a intensidade das bandas ($\text{Intensidade}_{(510\text{ nm})}/\text{Intensidade}_{(463\text{ nm})}$), sendo o valor encontrado 0,5. (Burian, 2017).

Figura 37 - Espectro de UV/Vis da BPI-MS em H₂O



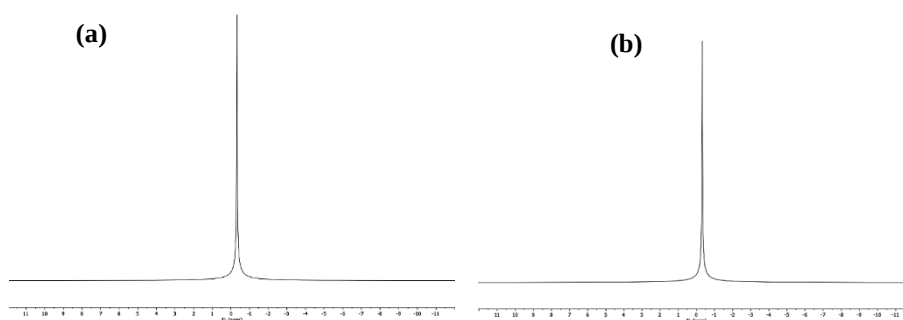
Fonte: O autor (2023).

3.4 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA MESOFASE NEMÁTICA

Após a caracterização dos compostos sintetizados, realizou-se um estudo para avaliar as propriedades destes compostos como mesógenos. Para isso, aplicamos a metodologia utilizada por Tam-Chang et al., que estudaram a formação da fase cromônica de derivados da BPI através da RMN de ^2H (núcleo quadrupolar, $I=1$), e da MOLP (Tam-Chang *et al.*, 2004). A literatura também cita a utilização de RMN de ^{23}Na ($I=3/2$), outro núcleo quadrupolar, para observar a formação da fase nemática de BPI derivatizadas com alanina. (Draper, 2018). Conforme citado na Introdução, a inserção de um certo grau de ordenação no sistema pode recuperar parte do acoplamento quadrupolar, gerando o desdobramento dos sinais no espectro do núcleo quadrupolar (*splitting*), que neste caso será utilizado para verificar a formação da fase nemática e avaliar o grau de alinhamento.

Foram realizados experimentos de RMN de ^2H em diferentes concentrações e temperaturas. Na Figura 38 é apresentado o espectro de RMN de ^2H nas temperaturas de 25°C e 50°C, em D₂O para uma solução 0,1 M de BPI-ES. O sinal detectado no espectro provém dos núcleos de deutério do solvente, neste caso D₂O. Nas duas temperaturas medidas são observados sinais singletes, ou seja, a solução está isotrópica.

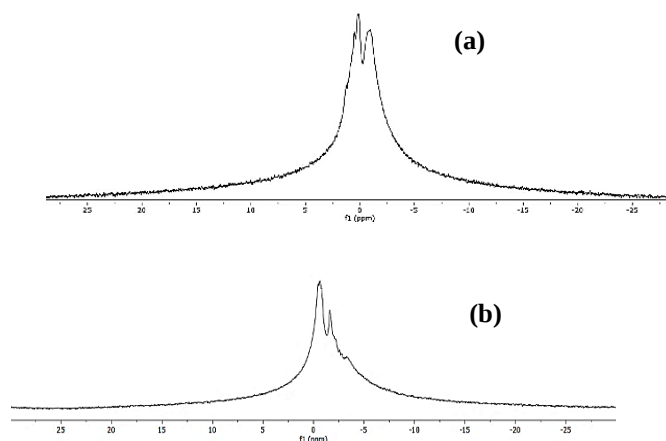
Figura 38 - Espectros de RMN de ^2H para BPI-ES 0,1M em D_2O em: (a) 25°C e (b) 50°C



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 39 são mostrados os espectros de RMN de ^2H da solução 0,2 M de BPI-ES em D_2O , nas temperaturas de 25°C e 50°C. Observamos que aumentando a concentração houve o desdobramento do sinal devido ao acoplamento quadrupolar residual. Isto indica que nesta concentração o sistema formou a fase nemática. Os estudos reportados por Silva (2021), utilizando bisperilenimida substituída com aminoácido L-Valina, descreveram que a formação da mesofase nemática, para esse derivado, ocorreu somente a partir da concentração de 0,4M e abaixo de 27°C (Silva *et al.*, 2021). Desta forma, o composto BPI-ES parece um candidato mais eficiente para futuras aplicações como meio de alinhamento para RMN, pois a fase nemática é formada em concentrações menores. O desdobramento quadrupolar em 25°C (Figura 39a) foi de aproximadamente 60 Hz, e a 50°C (Figura 39b) foi de 65 Hz. Estes resultados mostram que o grau de ordenamento da fase nemática sofre pouca variação com a temperatura após a formação da mesma. Silva (Silva *et al.*, 2023) observou este mesmo efeito estudando BPI substituída com o aminoácido Leucina, enquanto para a BPI substituída com Valina esta transição varia gradualmente com a diminuição da temperatura.

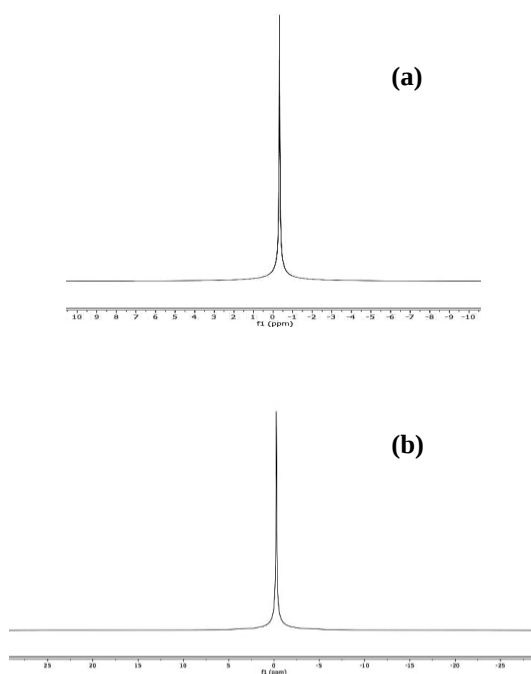
Figura 39 - Espectros de RMN de ^2H (a) a 25°C e (b) a 50°C do composto BPI-ES 0,2 M, em D_2O



Fonte: o autor (2023)

Como o mesôgeno BPI-*p*BS apresentou solubilidade em DMSO e água, foi investigada a formação da mesofase nestes dois solventes. Foram realizados experimentos de RMN de ^2H nas concentrações de 0,2M e 0,3M em $\text{DMSO}-d_6$ e D_2O . Nas Figuras 40 e 41 estão mostrados os espectros obtidos nos experimentos de RMN de ^2H , para as temperaturas de 25°C e 50°C, em solução 0,2 M em $\text{DMSO}-d_6$ e D_2O , respectivamente.

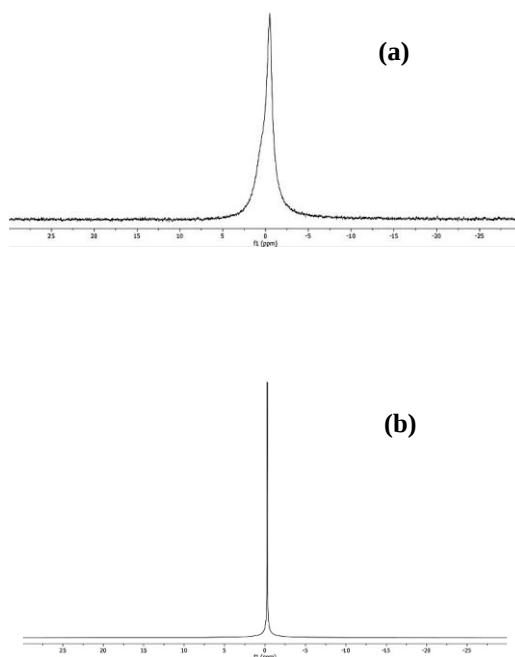
Figura 40 - Espectros de RMN de ^2H em: (a) 25°C e (b) a 50°C do composto BPI-*p*BS 0,2 M em $\text{DMSO}-d_6$.



Fonte: O autor (2023).

Observa-se que na solução de DMSO- d_6 (Figura 40) em ambas as temperaturas os sinais são estreitos, indicando que nas condições estudadas o sistema apresenta-se isotrópico. Por outro lado, na solução de D₂O (Figura 41) é possível observar, na temperatura mais baixa (25°C), um alargamento do sinal. Este alargamento pode ser atribuído a um possível início da formação da fase nemática.

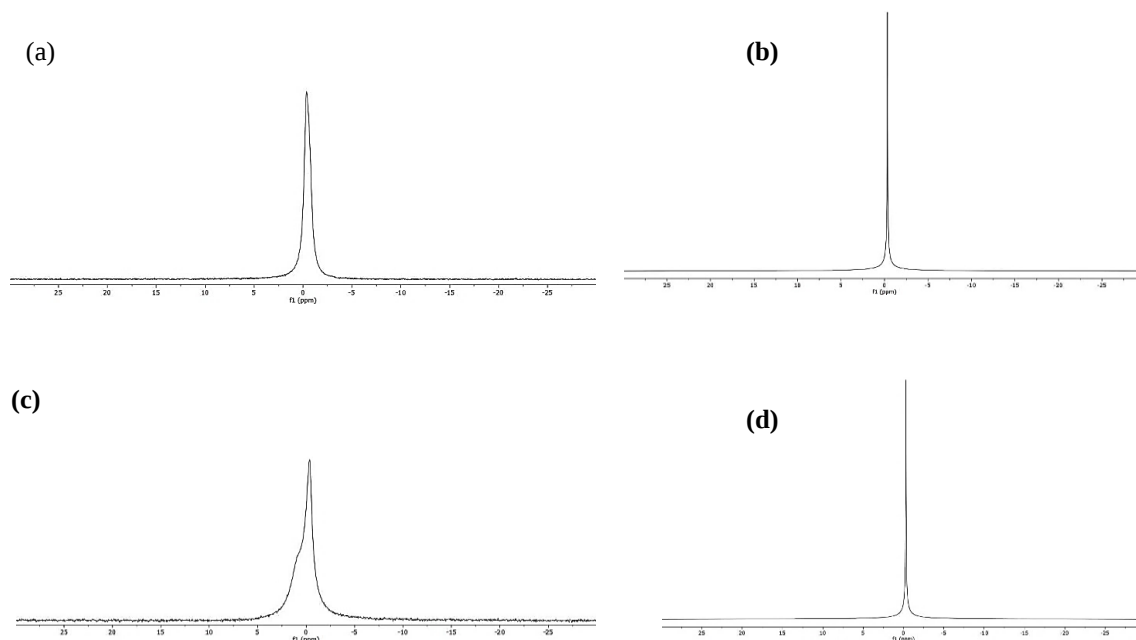
Figura 41 - Espectros de RMN de ^2H (a) em 25°C e (b) em 50° do composto BPI-*p*BS 0,2 M em D₂O



Fonte: O autor (2023).

Foram conduzidos experimentos em D₂O e DMSO- d_6 na concentração de 0,3M, nas temperaturas de 25°C e 50°C (Figura 42). Analisando os espectros obtidos nesta concentração, foi observado que na temperatura mais baixa, 25°C, o sinal do deutério apresenta um certo alargamento nos dois solventes, enquanto que a 50°C o sinal é estreito. Isto sugere que em ambos solventes a BPI-*p*BS estaria iniciando a formação de fase nemática a baixa temperatura, e a 50°C o sistema estaria isotrópico.

Figura 42 - Espectros de RMN de ^2H (a) a 25°C, (b) a 50°C em $\text{DMSO-}d_6$, e espectros de RMN de ^2H (c) 25°C e (d) a 50°C em D_2O , do composto BPI-*p*BS 0,3 M

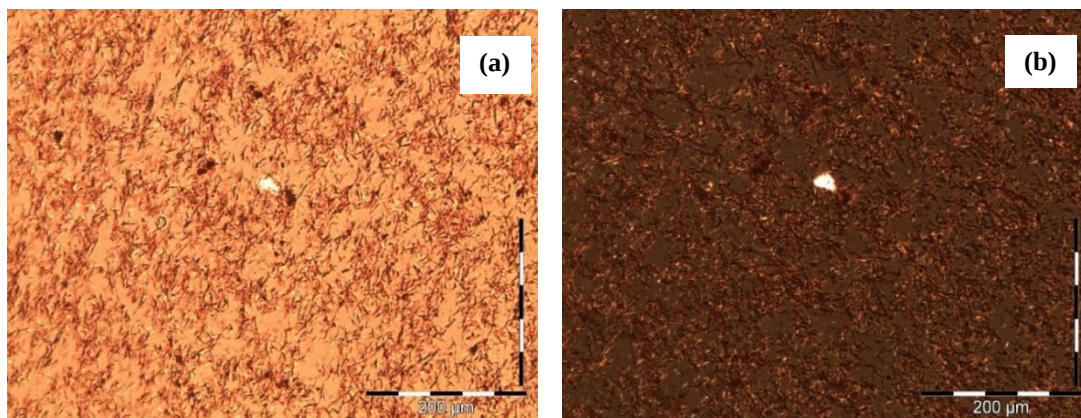


Fonte: O autor (2023).

Para o BPI-MS, não foi possível realizar a elucidação estrutural através da técnica de RMN, nem conduzir a análise da formação da fase nemática a partir dos experimentos de RMN de ^2H , devido aos problemas técnicos no equipamento de RMN.

Para a caracterização das propriedades ópticas apresentadas pelos CLLs, empregou-se a técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), a qual considera os índices de refração da luz polarizada ao atravessar o plano de polarização do material. Desta forma, foram feitas análises para verificar as texturas da BPI-ES em solução aquosa nas concentrações de 0,1 M; 0,2 M e 0,3 M. A Figura 43 apresenta as texturas em diferentes rotações de polarizações para a concentração 0,1 M. Foi possível verificar que a BPI-ES apresenta birrefringência em ambos os planos de polarização.

Figura 43 - Texturas obtidas por MOLP para BPI-ES 0,1M em D₂O em: (a) rotação de polarização de luz clara e (b) rotação de polarização de luz escura

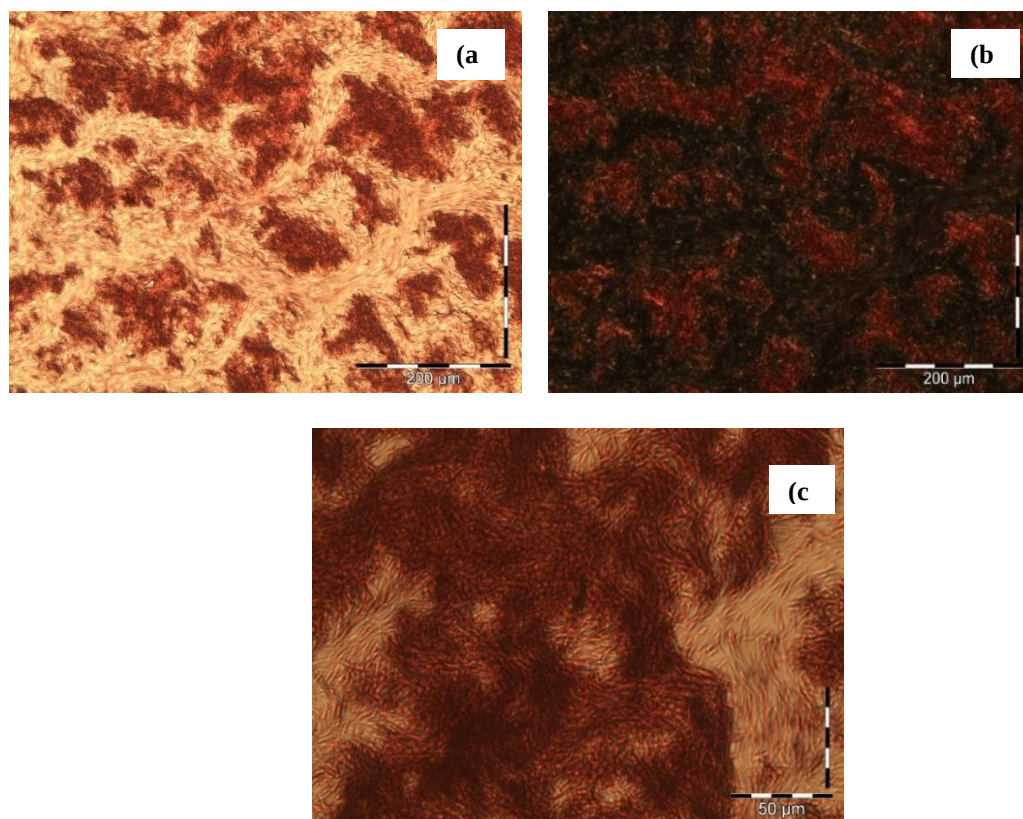


Fonte: o autor (2023).

Sendo assim, se encontram em uma orientação não alinhada do mesógeno com o eixo óptico de propagação da luz polarizada, permitindo a visualização de diferentes texturas ao ajustar o plano de polarização. A região brilhante, circulada na Figura 42, pode estar relacionada ao vidro, material onde a solução foi depositada.

Ao aumentar a concentração da BPI-ES para 0,2 M (Figura 44) notou-se que as texturas revelaram domínios birrefringentes e um parâmetro de ordem foi induzido na amostra. A Figura 44b exibe certos domínios homeotrópicos, ou seja, algumas moléculas do mesógeno exibem grau de alinhamento perpendicular à superfície, evidenciado por essas regiões escuras. A Figura 44c é uma ampliação usando a lente de magnificação 50x em uma área específica da amostra.

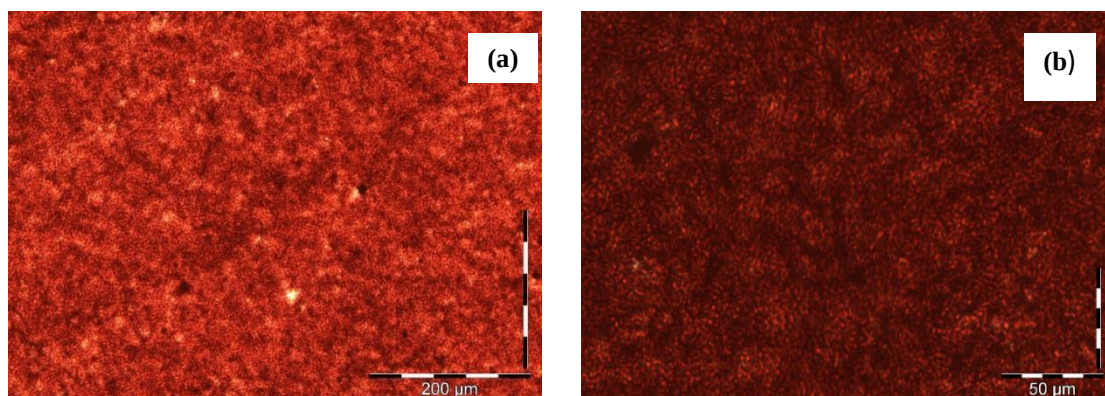
Figura 44 - Texturas obtidas por MOLP para BPI-ES 0,2M em: (a) rotação de polarização de luz clara (b) rotação de polarização de luz escura e (c) lente de 50x sob o plano da amostra



Fonte: o autor (2023).

As imagens para a BPI-ES para concentração de 0,3M são apresentadas na Figura 45. É notável birrefringência em ambas as estruturas, indicando uma maior agregação do mesógeno. Esse fenômeno sugere que as moléculas estejam com uma orientação lateral empilhada em colunas paralelas à superfície (Sebastian *et al.*, 2017).

Figura 45 - Texturas de MOLP para BPI-ES 0,3M em: (a) rotação de polarização de luz clara e (b) rotação de polarização de luz escura



Fonte: O autor (2023).

Essa organização altamente estruturada sugere a influência da concentração no arranjo das moléculas e no comportamento global do sistema. Esses resultados são essenciais para a compreensão das propriedades dos mesógenos cromônicos e aplicações potenciais como meio de alinhamento em RMN e outras áreas.

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram sintetizadas três bisperilenimidas conjugadas a ácidos aminosulfônicos: di(etanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-ES), di(*p*-benzenosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) diimidazólica (BPI-*p*BS) e di(metanosulfônico) perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) disódica (BPI-MS). A metodologia escolhida forneceu os produtos com bons rendimentos. Os compostos obtidos foram confirmados através das espectroscopias de RMN, FTIR. UV/Vis. A formação da fase cromônica foi investigada através de RMN de ^2H .

Em relação à BPI-ES, o composto exibiu o desdobramento do sinal de deutério característico da formação da mesofase nemática na concentração de 0,2M em D_2O , na faixa de temperatura de 25°C a 50°C. Além disso, as imagens obtidas por MOLP evidenciaram o comportamento birrefringente nos planos de polarização. Esse resultado demonstra um potencial promissor para o composto ser usado como meio de alinhamento em RMN.

Os dados de RMN do composto BPI-*p*BS mostraram a presença de quatro moléculas de imidazol como contra-íon. Esse fenômeno foi atribuído à existência dos sistemas π -stack entre o anel do imidazol e o anel perilênico. Nas concentrações e temperaturas estudadas não foi observada a formação da fase nemática neste sistema.

Os dados obtidos através dos espectros de FTIR e UV/Vis permitiram inferir a formação do composto BPI-MS.

Através do estudo realizado, novas perspectivas de investigação se abriram:

- 1) Caracterizar o composto BPI-MS por espectroscopia de RMN e avaliar a sua propriedade com mesógeno;
- 2) Aplicar o sistema BPI-ES como meio de alinhamento, utilizando uma molécula teste;
- 3) Investigar por outras técnicas de caracterização a morfologia das fases cromônicas (MEV e AFM);
- 4) Realizar cálculos de teóricos, bem como medidas de difração de Raio-X, para confirmar a presença dos quatro anéis de imidazol como contra-íon.

REFERÊNCIAS

ALGORRI, J.. Recent advances in adaptive liquid crystal lenses. **Crystals**, v. 9, n. 5, p. 272, 2019.

ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, v. 267, p. 520-541, 2018.

AROULANDA, Christie et al. Investigation of the enantioselectivity of three polypeptide liquid-crystalline solvents using NMR spectroscopy. **Enantiomer**, v. 6, n. 5, p. 281-287, 2001.

ATTWOOD, T. K. et al. The distinction between chromonic and amphiphilic lyotropic mesophases. **Liquid Crystals**, v. 7, n. 5, p. 657–668, 1990.

ATTWOOD, T. K.; LYDON, J. E. Lyotropic Mesophase Formation by Anti-Asthmatic Drugs. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 108, n. 3–4, p. 349–357, 1984.

ATTWOOD, T. K.; LYDON, J. E.; JONES, F. The chromonic phases of dyes. **Liquid Crystals**, v. 1, n. 6, p. 499–507, 1986.

BALABAN, Isidore Elkanah; KING, Harold. CCCC VII.—Trypanocidal action and chemical constitution. Part VII. s-Carbamides and arylamides of naphthylamine-di-and-tri-sulphonic acids with some observations on the mesomorphic state. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3068-3097, 1927.

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.

BİREL, O. A review on perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimide molecules. **Celal Bayar University Journal of Science**, v. 13, n. 2, p. 379-386, 2017.

BISOYI, Hari Krishna; LI, Quan. Liquid crystals: versatile self-organized smart soft materials. **Chemical reviews**, v. 122, n. 5, p. 4887-4926, 2021.

BURIAN, M., *et al.* Structural and optical properties of a perylene bisimide in aqueous media. **Chemical Physics Letters**, v. 683, p. 454-458, 2017.

- CARVALHO, D et al. Chemically cross-linked polyacrylonitrile. A DMSO compatible NMR alignment medium for measurement of residual dipolar couplings and residual chemical shift anisotropies. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 302, p. 21-27, 2019.
- CARVALHO, D et al. An Acrylonitrile-Based Copolymer Gel as an NMR Alignment Medium for Extraction of Residual Dipolar Couplings of Small Molecules in Aqueous Solution. **ChemPlusChem**, v. 88, n. 2, p. e202200446, 2023.
- CID, M. M.; BRAVO, J.; Structure Elucidation in Organic Chemistry: The Search for the Right Tools, **John Wiley & Sons**, v. 1, p. 493-520, 2015.
- CLARIDGE, T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. **Elsevier Science: Oxford**, v. 3rd ed., 2016.
- CHEN, S et al. Perylene diimide-based fluorescent and colorimetric sensors for environmental detection. **Sensors**, v. 20, n. 3, p. 917, 2020.
- CHEN, Z et al. Lyotropic liquid crystalline phase behaviour in amphiphile–protic ionic liquid systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 11, p. 3825-3836, 2012.
- COATES, D. Development and applications of cholesteric liquid crystals. **Liquid Crystals**, p. 1–13, 2015.
- COWLING, J.; ELLIS, Colin; GOODBY, John W. Anthraquinone Liquid crystal dichroic dyes—a new form of chromonic dye?. **Liquid Crystals**, v. 38, n. 11-12, p. 1683-1698, 2011.
- OLIVEIRA, L et al. Phomactinine, the First Nitrogen-Bearing Phomactin, Produced by *Biatrispora* sp. CBMAI 1333. **Journal of Natural Products**, v. 86, n. 8, p. 2065-2072, 2023.
- DELOCHE, B.; SAMULSKI, E. T. Short-Range Nematic-like Orientational Order in Strained Elastomers: A Deuterium Magnetic Resonance Study. **Macromolecules**, v. 14, n. 3, p. 575–581, 1981.
- DE MELO SOUSA, C et al. Effect of the solvent on the conformation of monocrotaline as determined by isotropic and anisotropic NMR parameters. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 561-568, 2021.
- DIERKING, I; MARTINS, A. Novel trends in lyotropic liquid crystals. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 604, 2020.

DRAPER, Emily R. et al. Aligning self-assembled perylene bisimides in a magnetic field. **Chemical Communications**, v. 54, n. 78, p. 10977-10980, 2018.

ECCHER, J. Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

FRANCA, H et al. Complete NMR assignment and conformational analysis of 17- α -ethinylestradiol by using RDCs obtained in grafted graphene oxide. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 55, n. 4, p. 297-303, 2017.

FUENTES-MONTEVERDE, Juan Carlos C. et al. Connection of Isolated Stereoclusters by Combining ^{13}C -RCSA, RDC, and J-Based Configurational Analyses and Structural Revision of a Tetraprenyltoluquinol Chromane Meroterpenoid from *Sargassum muticum*. **Marine drugs**, v. 20, n. 7, p. 462, 2022.

GÖRL, D., SOBERATS, B., HERBST, S., STEPANENKO, V., WÜRTHNER, F. Perylene bisimide hydrogels and lyotropic liquid crystals with temperature-responsive color change. **The Royal Society of Chemistry**, v. 11, p. 6786-6790, 2016.

HALLWASS, F et al. Residual chemical shift anisotropy (RCSA): a tool for the analysis of the configuration of small molecules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 40, p. 9487-9490, 2011.

HALLWASS, Fernando et al. Measurement of residual chemical shift anisotropies in compressed polymethylmethacrylate gels. Automatic compensation of gel isotropic shift contribution. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 321-328, 2018.

HUANG, Y; GUI, S. Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. **RSC advances**, v. 8, n. 13, p. 6978-6987, 2018.

JELLEY, E. E. Nature Publishing Group, v. 138, p. 1009–1011, 1936; **Nature Publishing Group**, v. 139, p. 631–632, 1937.

KULKARNI, B; MALHOTRA, M; JAYAKANNAN, M. Perylene-Tagged Polycaprolactone Block Copolymers and Their Enzyme-Biodegradable Fluorescent Nanoassemblies for Intracellular Bio-imaging in Cancer Cells. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 12, p. 3375-3388, 2019.

- KUMMERLÖWE, G.; LUY, B. Residual dipolar couplings as a tool in determining the structure of organic molecules. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 483–493, 2009.
- LESOT, Philippe et al. Multinuclear NMR in polypeptide liquid crystals: Three fertile decades of methodological developments and analytical challenges. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 116, p. 95-120, 2020.
- LI, G. et al. Self-Assembly of Helical Polymers and Oligomers to Create Liquid Crystalline Alignment for Anisotropic NMR Parameters. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 43, n. 14, p. 2100898, 2022.
- LI, G.-W. et al. Residual Dipolar Couplings in Structure Determination of Natural Products. **Natural Products and Bioprospecting**, v. 8, n. 4, p. 279–295, 2018.
- LI, Xiao-Lu et al. Stereochemical elucidation of natural products from residual chemical shift anisotropies in a liquid crystalline phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 5, p. 2301-2309, 2019.
- LI, Xiao-Lu et al. Weizhouochrones: Gorgonian-derived symmetric dimers and their structure elucidation using anisotropic NMR combined with DP4+ probability and CASE-3D. **Journal of Natural Products**, v. 85, n. 7, p. 1730-1737, 2022.
- LU, W.; CHEN, Y; ROY, V; CHUI, S. Supramolecular polymers and chromonic mesophases self-organized from phosphorescent cationic organoplatinum(II) complexes in water. **Angew. Chemie - Int. Ed.** 48, 7621–7625, 2009.
- LYDON, J. Chromonic mesophases. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 6, p. 480–490, 2004.
- LYDON, J. Chromonic review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 45, p. 10071, 2010
- LYDON, J. Chromonic liquid crystalline phases. **Liquid Crystals**, v. 38, p. 1663–1681, 2011.
- MA, G; SUN, N; YU, Q. *et al.* Characterization of Separation and Purification Technology and Identification of Taurine from the Bovine Liver. **Food Anal. Methods** 11, 415–425, 2018.
- MA, Y., LI, X., WEI, X. *et al.* Synthesis and properties of amino acid functionalized water-soluble perylene diimides. **Korean J. Chem. Eng.** 32, 1427–1433, 2015.

MAITI, P. K; LANSAC, Y; GLASER, M.. Isodesmic self-assembly in lyotropic chromonic systems. **Liq. Cryst.** 29, 619–626, 2002;

MANDLE, R; COWLING, S; GOODBY, J. A nematic to nematic transformation exhibited by a rod-like liquid crystal. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 18, p. 11429–11435, 2017.

MARX, A.; THIELE, C. Orientational Properties of Poly- γ -benzyl-L-glutamate: Influence of Molecular Weight and Solvent on Order Parameters of the Solute. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 1, p. 254–260, 2009.

MEZZENGA, R. et al. Nature-Inspired design and application of lipidic lyotropic liquid crystals. **Advanced Materials**, v. 31, n. 35, p. 1900818, 2019.

MITOV, M. Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 7, p. 1245–1250, 2015.

MITOV, M. Cholesteric liquid crystals in living matter. **Soft Matter**, v. 13, n. 23, p. 4176–4209, 2017.

NASCIMENTO, C. **Ressonância magnética nuclear**. Editora Blucher, 2016.

NAVARRO-VÁZQUEZ, A.; BERDAGUÉ, P.; LESOT, P. Integrated Computational Protocol for the Analysis of Quadrupolar Splittings from Natural-Abundance Deuterium NMR Spectra in (Chiral) Oriented Media. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 10, p. 1252–1266, 2017.

NDUKWE, IKENNA E. *et al.* PBLG as a versatile liquid crystalline medium for anisotropic NMR data acquisition. **Chemical Communications**, v. 55, n. 30, p. 4327–4330, 2019.

NDUKWE, Ikenna E. *et al.* Unequivocal structure confirmation of a breitefussin analog by anisotropic NMR measurements. **Chemical Science**, v. 11, n. 44, p. 12081–12088, 2020.

NETO, A. Os cristais líquidos. **São Paulo: Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Disponível em:** < http://portal.if.usp.br/gfcx/sites/portal.if.usp.br.ifusp/files/os_cristais_liquidos.pdf >. Acesso em 07 de Agosto de 2022 v. 4.

NETO, A. Fluidos complexos na matéria condensada: os cristais líquidos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.

NETO, A; SALINAS, S. **The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties**. OUP Oxford, p.8-25. 2005.

OLIVEIRA,B. **Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos**. 2012. 126 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

OLTEAN, Mircea et al. Absorption spectra of PTCDI: A combined UV–Vis and TD-DFT study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 703-710, 2012.

OTON, E. et al. Monodomain blue phase liquid crystal layers for phase modulation. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 44575, 2017.

PANDEY, R. *et al.* Proton conductive nanosheets formed by alignment of metallo-supramolecular polymers. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 21, p. 13526-13531, 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 5. ed. São Paulo: CENGAGE, 2018.

POTTER, Thomas D.; WALKER, Martin; WILSON, Mark R. Self-assembly and mesophase formation in a non-ionic chromonic liquid crystal: Insights from bottom-up and top-down coarse-grained simulation models. **Soft Matter**, v. 16, n. 41, p. 9488-9498, 2020.

PRESTEGARD, J. H.; BOUGAULT, C. M.; KISHORE, A. I. Residual Dipolar Couplings in Structure Determination of Biomolecules. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 8, p. 3519–3540, 2004.

POPOV, N., HONAKER, L. W., POPOVA, M., USOL'TSEVA, N., MANN, E. K., JÁKLI, A., POPOV, P. Thermotropic liquid crystal-assisted chemical and biological sensors. **Materials**, v. 11, p. 1-28, 2017.

RAHMAN, M. D. A., MOHD SAID, S., BALAMURUGAN, S. Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 1-21, 2015.

REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liquid Crystals**, v. 5, n. 1, p. 7–18, 1989.

- ROSTAMI-TAPEH-ESMAIL, E. Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications. **Dyes and Pigments**, v. 180, p. 108488, 2020.
- SAGER, E. *et al.* Determination of configuration and conformation of a reserpine derivative with seven stereogenic centers using molecular dynamics with RDC-derived tensorial constraints. **Chemistry—A European Journal**, v. 26, n. 63, p. 14435-14444, 2020.
- SANDQVIST, H. Eine anisotrope Wasserlösung. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 48, n. 2, p. 2054–2055, 1915.
- SAUPE, A.; ENGLERT, G. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Orientated Molecules. **Physical Review Letters**, v. 11, n. 10, p. 462–464, 1963.
- SEBASTIÁN, N *et al.* Ferroelectric-ferroelastic phase transition in a nematic liquid crystal. **Physical Review Letters**, v. 124, n. 3, p. 037801, 2020.
- SHEN, Y; DIERKING, I. Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2512, 2019.
- SILVA, D. G. B.; HALLWASS, F.; NAVARRO-VÁZQUEZ, A. Single experiment measurement of residual dipolar couplings in aqueous solution using a biphasic bisperylene imide chromonic liquid crystal. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 408–413, 2021.
- SILVA, D.G.B; HALLWASS. F.; NAVARRO-VÁZQUEZ, A. informação ainda não publicada. 2023.
- SOLGADI, A. *et al.* NMR in chiral polypeptide liquid crystals: the problem of amines. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 18, n. 13, p. 1511–1516, 2007.
- SUGIMURA, A., LUCKHURST, G. R. Deuterium NMR investigations of fieldinduced director alignment in nematic liquid crystals. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 74-79, p. 37-74, 2016.
- SUITS, B. H. Nuclear quadrupole resonance spectroscopy. In: **Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**. Vij DR (Ed.), Kluwer Scientific, 2006.
- TAM-CHANG, S; IVERSON, I.; HELBLEY, J. Study of the chromonic liquid-crystalline phases of bis-(N, N-diethylaminoethyl) perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide

dihydrochloride by polarized optical microscopy and ^2H NMR spectroscopy. **Langmuir**, v. 20, n. 2, p. 342-347, 2004.

TELES, R. R. **Parâmetros Anisotrópicos de RMN como Ferramenta para a Determinação Estrutural de Moléculas Orgânicas**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco – Recife, 142 f., 2015.

TELES, R. et al. Atribuição da Estereoquímica da α -santonina através das medidas do Acoplamento Dipolar Residual. **Química Nova**, v. 38, p. 1345-1350, 2015.

THIELE, C. M. Simultaneous Assignment of All Diastereotopic Protons in Strychnine Using RDCs: PELG as Alignment Medium for Organic Molecules. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 69, n. 22, p. 7403–7413, 2004.

THIELE, C. M. Use of RDCs in rigid organic compounds and some practical considerations concerning alignment media. **Concepts in Magnetic Resonance Part A: Bridging Education and Research**, v. 30, n. 2, p. 65–80, 2007.

THIELE, C. M. Residual Dipolar Couplings (RDCs) in Organic Structure Determination. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 34, p. 5673–5685, 2008.

TRIGO-MOURINO, Pablo et al. Conformational analysis of an isoquinolinium hydrochloride in water using residual dipolar couplings. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 9, p. 3101-3104, 2010.

TROCHE-PESQUEIRA, E.; CID, M.-M.; NAVARRO-VÁZQUEZ, A. Disodium cromoglycate: exploiting its properties as a NMR weak-aligning medium for small organic molecules. **Org. Biomol. Chem.**, v. 12, n. 12, p. 1957–1965, 2014.

TUZIMOTO, P. A. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades mesomórficas e fotofísicas de compostos contendo as unidades tiadiazolfenantrolina, antraquinona, tiadiazol e triazol**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

WALKER, M; WILSON, M.. A simple model for chromonic aggregation. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 612, n. 1, p. 117-125, 2015.

WANG, Ling; URBAS, Augustine M.; LI, Quan. Nature-inspired emerging chiral liquid crystal nanostructures: from molecular self-assembly to DNA mesophase and nanocolloids. **Advanced Materials**, v. 32, n. 41, p. 1801335, 2020.

YANO, Keiichi et al. Nematic-to-columnar mesophase transition by in situ supramolecular polymerization. **Science**, v. 363, n. 6423, p. 161-165, 2019.

YU, L. J.; SAUPE, A. Deuteron Resonance of D₂O of Nematic Disodium Cromoglycate-Water Systems. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 80, n. 1, p. 129–134, 1982.

ZHAI, Jiali et al. Non-lamellar lyotropic liquid crystalline lipid nanoparticles for the next generation of nanomedicine. **ACS nano**, v. 13, n. 6, p. 6178-6206, 2019.

ZHANG, W. et al. Temperature-Responsive Photonic Devices Based on Cholesteric Liquid Crystals. **Advanced Photonics Research**, v. 2, n. 7, p. 2100016, 2021.