



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOÃO PAULO FERREIRA MOTA

**MACROMOLÉCULAS DERIVADAS DO CARDANOL HIDROGENADO:
SÍNTESE E PROPRIEDADES LÍQUIDO CRISTALINAS**

FORTALEZA

2016

JOÃO PAULO FERREIRA MOTA

MACROMOLÉCULAS DERIVADAS DO CARDANOL HIDROGENADO:
SÍNTESE E PROPRIEDADES LÍQUIDO CRISTALINAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M871m Mota, João Paulo Ferreira.
Macromoléculas derivadas do cardanol hidrogenado: síntese e propriedades líquido cristalinas / João Paulo Ferreira Mota. – 2016.
110 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. Porfirinas assimétricas. 2. Ftalocianinas. 3. Cristal líquido. 4. LCC técnico. 5. Recristalização. I. Título.
CDD 540
-

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

João Paulo Ferreira Mota

Tese aprovada em: **16/08/2016.**

Dra. Selma Elaine Mazzetto
(Orientadora-UFC)

Dr. Francisco Geraldo Barbosa
(UFC)

Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
(UFC)

Dra. Maria da Conceição Ferreira de Oliveira
(UFC)

Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
(UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir conhecer e aprender com várias pessoas incríveis nessa caminhada.

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela orientação, conselhos e demonstração de trabalho e perseverança.

Aos professores participantes da banca examinadora, Profa. Dra. Maria Alessandra de Sousa Rios, Profa. Dra. Maria da Conceição Ferreira de Oliveira, Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa e Prof. Dr. Pierre Basílio de Almeida Fechine pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos Professores Dr. Claudenilson da Silva Clemente e Dr. Diego Lomonaco, pelas contribuições.

Aos meus filhos Sara e João Filho, por me proporcionarem momentos de reflexão e felicidade.

A minha esposa Marly, pela paciência, compreensão e apoio.

Aos meus pais Maria e Faustino por me ensinarem valores como respeito, humildade, lealdade e companheirismo.

Aos meus irmãos Vânia, Lucivaldo, David e Lucivânia a quem sou extremamente grato.

Aos colegas de curso e de laboratório Viviane Gomes, Dr. Francisco Jonas, Antônio Eufrázio, Ryan, Nayane, Wanderson, Mayara, Fernando, Lucas, Davi, Joice, Sheyliane, Agda, Leôncio, Roberto e Lorena pela colaboração e amizade.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM, Física - UFC), por disponibilizar seu laboratório para a realização das medidas de Microscopia Óptica e Difração de Raios-X.

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN, UFC), pelas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono (RMN ^{13}C).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), pelas medidas de quantificação elementar (análise elementar, UFC).

RESUMO

Neste trabalho foram obtidas algumas macromoléculas, novas *meso*-porfirinas assimétricas e ftalocianinas, derivadas do cardanol hidrogenado, o constituinte majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC técnico). Onde, além disso, foi avaliada as propriedades líquido cristalinas destes compostos em ciclos de aquecimento e resfriamento. Os dados obtidos por meio de métodos espectroscópicos e espectrométricos, RMN ^1H e ^{13}C , UV-vis, EM (Maldi-TOF) e IV, indicaram a eficiência do procedimento sintético que possibilitou obter a nova *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil porfirina livre e metalada com níquel, cobalto, cobre e zinco, bem como a 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) ftalocianina livre e metalada com cobalto, níquel, zinco e cobre. Os precursores produzidos neste trabalho, 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (composto **1**), 4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]benzaldeído (composto **2**) e 4-(3-pentadecilfenoxi)ftalonitrila (composto **3**), foram purificados por dois procedimentos distintos: cromatografia em coluna (**a**) e recristalização (**b**). Sendo que no último, foi observado uma redução significativa na geração de resíduos, quando comparamos esta metodologia com a cromatografia em coluna, onde em média 200 g de gel de sílica e 1650 mL de solvente foram utilizados. As propriedades líquido cristalinas das macromoléculas foram avaliadas por meio de imagens obtidas na microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) em ciclos de aquecimento e resfriamento. Estas imagens mostraram que apenas a ftalocianina 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) livre se auto-organiza exibindo texturas cônica focal, a qual é observada em fases líquido cristalinas. Outro composto que apresentou indícios de uma fase organizada foi a cobalto 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) ftalocianina. No entanto, os resultados das análises de difração de raios-X sugerem que apenas a ftalocianina livre apresentou a formação de uma fase líquido cristalina com estrutura discótica colunar hexagonal (Col_h).

Palavras-chave: Porfirinas assimétricas; Ftalocianinas; Cristal líquido; LCC técnico; Recristalização.

ABSTRACT

In this study were obtained some macromolecules, new asymmetric *meso*-porphyrins and phthalocyanines, derived from hydrogenated cardanol, the majority constituent of the cashew nut shell liquid (technical CNSL). Where, in addition, it was evaluated the liquid crystalline properties of these compounds in heating and cooling cycles. The data obtained by spectroscopic and spectrometric methods, ^1H and ^{13}C NMR, UV-vis, MS (MALDI-TOF) and IR have indicated the efficiency of the synthetic procedure, that allowed us, to obtain the new *meso*-5-mono-4-hydroxyphenyl-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecylphenoxy)ethoxy]phenyl porphyrin free and metalated with nickel, cobalt, copper and zinc, as well as the 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecylphenoxy) phthalocyanine free and metallated with cobalt, nickel, zinc and copper. The precursors produced in this study, 1-(2-bromoethoxy)-3-pentadecylbenzene (compound **1**), 4-[2-(3-pentadecylphenoxy)ethoxy] benzaldehyde (compound **2**) e 4-(3-pentadecylphenoxy)phthalonitrile (compound **3**), were purified by two different procedures: column chromatography (**a**) and recrystallization (**b**). Whereas for the last, a significant reduction in the generation of residues were observed, when comparing the chromatography, which on average, 200 g of silica gel and 1650 mL of solvent were used. The liquid crystalline properties of the macromolecules were measured by means of images obtained in polarized optical microscopy (POM), during heating and cooling cycles. These images show that only free phthalocyanine 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecylphenoxy) self-organizes, displaying focal conic textures, which were observed in liquid crystal phases. Another compound that showed evidence of an organized phase was the cobalt 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecylphenoxy) phthalocyanine. However, the results of X-rays diffraction analysis suggest that only the free phthalocyanine showed the formation of a liquid crystalline phase with discotic hexagonal columnar structure (Col_h).

Keywords: Asymmetric porphyrins; Phthalocyanines; Liquid crystal; technical CNSL; Recrystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do núcleo porfirínico. Carbonos nas posições 5, 10, 15 e 20 são denominados “carbonos em posições meso”. Os átomos de carbono das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 são conhecidos como “carbonos nas posições β -pirrólica”.	17
Figura 2 – Estrutura molecular do núcleo ftalocianínico.	17
Figura 3 – Estrutura molecular do: a) benzoato de colesterila; b) oleato de amônio; c) p-azoxifenetol.	19
Figura 4 – Organização molecular com aumento da temperatura.	20
Figura 5 – Mesofases discóticas. N_D (nemática), Col_h (colunar hexagonal) e Col_r (colunar retangular).	21
Figura 6 – Organização das moléculas numa mesofase discótica lamelar (D_L).	21
Figura 7 – Estruturas moleculares de uma ftalocianina e uma porfirina, e a semelhança destas com um disco.	22
Figura 8 – Esquema geral de reação para uma porfirina assimétrica do tipo A_3B . Para este composto, hipotético, foram utilizadas três moléculas do aldeído com R1 e uma molécula do aldeído com a unidade R2.	23
Figura 9 – Esquema geral de reação para a obtenção de ftalocianinas.	24
Figura 10 – Principais constituintes do LCC e insaturações da cadeia lateral pentadecílica.	25
Figura 11 – Curva de DSC mostrando eventos endotérmicos (descendentes).	28
Figura 12 – Texturas de fases Col_h . a) pseudo cônica focal, b) cônica focal, c) esferulítica e d) linhas defeituosas.	29
Figura 13 – Ilustração do funcionamento de um microscópio óptico.	30
Figura 14 – Padrão de difração de um cristal líquido discótico (ftalocianina de zinco).	31
Figura 15 – Picos de Bragg para uma mesofase Col_h e o parâmetro de cela (a) dessa estrutura.	32
Figura 16 – Esquema reacional de obtenção do 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (Composto 1).	36
Figura 17 – Esquema reacional de síntese do composto 2 .	38
Figura 18 – Esquema reacional para a obtenção do composto 3 .	39
Figura 19 – Esquema reacional de síntese da nova porfirina assimétrica derivada do cardanol hidrogenado (composto 4a).	41
Figura 20 – Metodologia para a obtenção dos complexos 4b–e a partir da meso-porfirina 4a .	43
Figura 21 – Esquema reacional de síntese das ftalocianinas derivadas do cardanol hidrogenado (5a–e).	45
Figura 22 – Cromatogramas dos precursores derivados do cardanol hidrogenado após purificação em coluna cromatográfica (esquerda) e por recristalização (direita).	47
Figura 23 – Condições favoráveis para uma recristalização mais eficiente dos compostos derivados do cardanol hidrogenado.	49
Figura 24 – Espectros de massa dos compostos 1 , 2 e 3 .	50
Figura 25 – Espectros UV–vis da nova porfirina assimétrica livre (4a) e metalada com Níquel (4b).	52
Figura 26 – Espectros UV–vis da ftalocianina livre (5a) e metalada com cobalto (5b).	53
Figura 27 – Espectros na região do infravermelho da nova porfirina assimétrica livre (4a , espectro na parte superior) e da metaloporfirina de níquel (4b , espectro na parte inferior).	56
Figura 28 – Espectros na região do infravermelho da ftalocianina livre (5a) e da ftalocianina metalada com zinco (5c).	57

Figura 29 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da nova meso-porfirina assimétrica 4a , em CDCl_3 .	59
Figura 30 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina assimétrica de níquel, em CDCl_3 .	60
Figura 31 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de cobalto, em CDCl_3 .	61
Figura 32 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de cobre, em CDCl_3 .	62
Figura 33 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de zinco, em CDCl_3 .	63
Figura 34 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da nova porfirina assimétrica 4a , em CDCl_3 .	64
Figura 35 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com cobalto, em CDCl_3 .	65
Figura 36 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com zinco, em CDCl_3 .	66
Figura 37 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com níquel, em CDCl_3 .	67
Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com cobre, em CDCl_3 .	68
Figura 39 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da nova meso-porfirina assimétrica 4a .	69
Figura 40 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com níquel, 4b .	70
Figura 41 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com cobalto, 4c .	71
Figura 42 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com cobre, 4d .	72
Figura 43 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da ftalocianina livre 5a , em CDCl_3 .	73
Figura 44 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de cobalto, em CDCl_3 .	74
Figura 45 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de zinco, em CDCl_3 .	75
Figura 46 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de níquel, em CDCl_3 .	76
Figura 47 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de cobre, em CDCl_3 .	77
Figura 48 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina 5a , em CDCl_3 .	78
Figura 49 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da metaloftalocianina de cobalto, em CDCl_3 .	79
Figura 50 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com zinco, em CDCl_3 .	80
Figura 51 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com níquel, em CDCl_3 .	81
Figura 52 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com cobre, em CDCl_3 .	82
Figura 53 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina 5a .	83
Figura 54 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina 5b .	84
Figura 55 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina 5c .	85
Figura 56 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina 5d .	86
Figura 57 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina 5e .	87
Figura 58 – Curvas de TG das porfirinas e das ftalocianinas.	89
Figura 59 – DSC das novas meso-porfirinas assimétricas, em ciclos de aquecimento e resfriamento.	91
Figura 60 – Transições de fase observadas no DSC para as ftalocianinas 5a–e .	93
Figura 61 – Imagens das texturas da nova porfirina assimétrica 4a a temperatura ambiente (esquerda) e 180 °C (direita) durante o ciclo de aquecimento.	95
Figura 62 – Imagens das texturas das novas porfirinas assimétricas 4c (inferior) e 4e (superior), antes do aquecimento (esquerda) e após resfriamento (direita).	95
Figura 63 – Imagens das texturas da ftalocianina livre (5a) a temperatura ambiente (esquerda), início da transição para um estado mais fluido a 50 °C (centro) e fase com domínios do tipo cônico focal após resfriamento a 65 °C (direita).	96
Figura 64 – Imagens das texturas da ftalocianina de cobalto (5b) a temperatura ambiente antes do processo de aquecimento (esquerda), transição para uma fase de maior fluidez a 55 °C (centro) e solidificação do material após resfriamento a temperatura ambiente (direita).	97
Figura 65 – Imagens das texturas da ftalocianina de zinco (5d) a temperatura ambiente, antes (esquerda) e após tratamento térmico (direita).	97

Figura 66 – Difratoograma da ftalocianina metalada com cobalto, 5b	98
Figura 67 – Difratoograma da ftalocianina livre (5a), durante o reaquecimento da amostra....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre os métodos de purificação utilizados na obtenção dos precursores da porfirina assimétrica e da ftalocianina.....	46
Tabela 2 – Absorções máximas das bandas B e Q das porfirinas assimétricas e ftalocianinas derivadas do cardanol.	54
Tabela 3 – Dados das regiões de transmitância da radiação IV (cm^{-1}) e atribuição de seus respectivos grupos.	55
Tabela 4 – Dados térmicos das porfirinas assimétricas e das ftalocianinas derivadas do cardanol.	90

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- LCC**, líquido da casca da castanha do caju;
- MOLP**, microscopia óptica de luz polarizada;
- Col_h**, mesofase discótica hexagonal colunar;
- Col_r**, mesofase discótica retangular colunar;
- D_L**, mesofase discótica lamelar;
- N_D**, fase nemática discótica;
- DRX**, difração de raios-X;
- CLD**, cristal líquido discótico;
- CLT**, cristal líquido termotrópico;
- CLL**, cristal líquido liotrópico;
- CL**, fase líquido cristalina;
- RMN ¹H e ¹³C**, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13;
- PDT**, terapia fotodinâmica;
- UV-vis**, espectroscopia na região do ultravioleta-visível;
- CG-EM**, cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrometro de massas;
- IV**, espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
- DDQ**, 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona;
- HOMO**, *highest occupied molecular orbital* (orbital molecular ocupado de maior energia);
- LUMO**, *lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular não ocupado de menor energia);
- CCD**, cromatografia em camada delgada;
- TMS**, tetrametilsilano;
- λ , comprimento de onda;
- DMF**, dimetilformamida;
- TFD**, terapia fotodinâmica;
- OLED**, diodo orgânico emissor de luz;
- mW**, diferença de potencial em miliwatts;
- DSC**, calorimetria exploratória diferencial;
- TG**, análise termogravimétrica;
- Composto 1**, 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno;
- Composto 2**, 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeido;

Composto 3, 4-(3-pentadecilfenoxi)ftalonitrila;

Composto 4a, *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil porfirina livre;

Composto 4b, *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil níquel porfirina;

Composto 4c, *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil cobalto porfirina;

Composto 4d, *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil cobre porfirina;

Composto 4e, *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil zinco porfirina;

Composto 5a, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) ftalocianina livre;

Composto 5b, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) cobalto ftalocianina;

Composto 5c, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) níquel ftalocianina;

Composto 5d, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) zinco ftalocianina;

Composto 5e, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) cobre ftalocianina;

DMSO, dimetilsulfóxido;

CCD, cromatografia em camada delgada;

DBU, 1,8-diazobiciclo[5.4.0]undec-7-eno;

T_g, transição vítrea;

T_{máx}, temperatura máxima de degradação térmica;

MLCT, *metal ligand centred transition* (transferência de carga do metal para o ligante);

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Fundamentação Teórica	15
1.2 Porfirinas e Ftalocianinas	16
1.3 Cristais Líquidos.....	18
1.4 Cristal Líquido Termotrópico (CLT)	20
1.5 Síntese de Porfirinas	22
1.6 Síntese de Ftalocianinas	23
1.7 Biomassa na Obtenção de Compostos Macrocíclicos	24
1.8 Métodos de Purificação	25
2 OBJETIVOS	27
2.1 Geral	27
2.2 Específicos	27
3 EXPERIMENTAL	28
3.1 Métodos de Caracterização das Mesofases	28
3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	28
3.1.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	29
3.1.3 Difractometria de Raio-X	30
3.2 Materiais e Métodos	32
3.2.1 Reagentes e Solventes.....	32
3.2.2 UV-vis	33
3.2.3 Infravermelho (IV).....	33
3.2.4 RMN ¹ H e ¹³ C.....	33
3.2.5 CG-EM.....	33
3.2.6 EM (MALDI-TOF)	34
3.2.7 Análise Elementar (CNH).....	34
3.2.8 DSC.....	34
3.2.9 Análise Termogravimétrica (TG).....	34
3.2.10 Microscopia Óptica.....	34
3.2.11 Difractometria de Raios-X.....	34
3.3 Síntese dos Precursores da Porfirina Assimétrica e da Ftalocianina Derivada do LCC.....	35
3.3.1 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno.....	35
3.3.1.1 Dados espectrométricos do composto 1	36
3.3.2 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeido.....	36

3.3.2.1 Dados espectrométricos do composto 2	37
3.3.3 Síntese da 4-(3-pentadecilfenoxi)ftalonitrila (composto 3)	38
3.3.3.1 Dados espectrométricos do composto 3	39
3.4 Síntese da Nova Porfirina Assimétrica e Seus Complexos Metálicos	40
3.4.1 meso-5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil porfirina (composto 4a)	40
3.4.1.1 Dados espectrométricos do composto 4a	40
3.4.2 Metaloporfirinas (4b-e).....	41
3.4.2.1 Dados espectrométricos dos compostos 4b-e.	42
3.5 Síntese das Ftalocianinas Derivadas do LCC (5a-e)	43
3.5.1 Dados espectrométricos dos compostos 5a-e.	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Síntese dos Compostos 1, 2 e 3.....	46
4.2 Caracterização dos Compostos 4a-e (novas Porfirinas assimétricas) e 5a-e (Ftalocianinas).....	51
4.2.1 UV-vis.....	51
4.2.2 Infravermelho (IV)	55
4.2.3 RMN ¹ H e ¹³ C	57
4.3 Caracterização das Mesofases	88
4.3.1 Análises térmicas TG/DSC.....	88
4.3.2 Microscopia Óptica	94
4.3.3 Difração de raios-X.....	97
5 CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fundamentação Teórica

O avanço tecnológico tem proporcionado uma significativa melhoria na qualidade de vida das pessoas, principalmente quando analisamos aspectos como conforto, longevidade, tratamento terapêutico, prevenção de doenças e reuso dos recursos manufaturados. A produção de novos materiais e substâncias, além do estudo das características físicas e químicas destes produtos, são concretizadas diariamente em laboratórios de química em todo o planeta na tentativa de suprir essa demanda cada vez maior e necessária por substâncias mais eficientes e menos danosas.

Dentre estes compostos podemos incluir as porfirinas e as ftalocianinas, já que as mesmas podem ser utilizadas em uma variada e numerosa gama de aplicações permeando a área médica (terapia fotodinâmica) [1–5] e a tecnológica (cristal líquido) [6–10]. No que tange à formação de fases líquido cristalinas (fases com comportamento simultâneo de líquido e sólido cristalino) sabe-se que várias porfirinas e ftalocianinas apresentam este comportamento e que para observarmos a formação de mesofase (fase intermediária) necessitamos de compostos com centros relativamente rígidos e cadeias laterais flexíveis [11].

Compostos macrocíclicos aromáticos, como porfirinas e ftalocianinas, normalmente, quando substituídos por longas cadeias laterais, podem apresentar uma ou mais fases líquido cristalinas [12,13]. Com base nestas características, porfirinas e ftalocianinas derivadas do cardanol são compostos muito promissores em apresentar estas propriedades (gerar mesofases) devido a junção de uma região flexível (cadeia pentadecílica do cardanol) e outra central rígida (núcleo porfirínico ou ftalocianínico).

O uso do cardanol como substituinte lateral em compostos macrocíclicos poderá dar a indústria do caju mais uma finalidade para seu principal subproduto, o Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC-técnico), o qual apresenta em sua composição uma mistura de cardanol, cardol, metil-cardol e material polimérico [14]. Portanto, a inserção do cardanol em porfirinas e ftalocianinas agregará valor ao LCC a partir da aplicação industrial dos produtos gerados.

Devido a grande quantidade de subproduto proveniente da indústria do cajú, cerca de 450 mil toneladas de LCC por ano [15], é extremamente importante a busca por novas aplicações bem como o desenvolvimento de novos derivados do LCC por meio de

metodologias, que numa perspectiva sustentável sejam mais eficientes, de baixo custo e que gerem menos resíduos. A relevância científica e tecnológica desta matéria-prima proveniente de uma fonte renovável é evidente pelo número de trabalhos publicados a partir de derivados do cardanol, onde apenas no período de dez anos, entre 2006–2015, foram produzidos 428 artigos nas mais diversas áreas [16]. Sendo que o método de purificação utilizado na grande maioria destes trabalhos foi a cromatografia em coluna.

Assim, nossa abordagem foi baseada principalmente na síntese de novas *meso*-porfirinas e de ftalocianinas derivadas do cardanol hidrogenado, investigando suas propriedades líquido cristalinas.

1.2 Porfirinas e Ftalocianinas

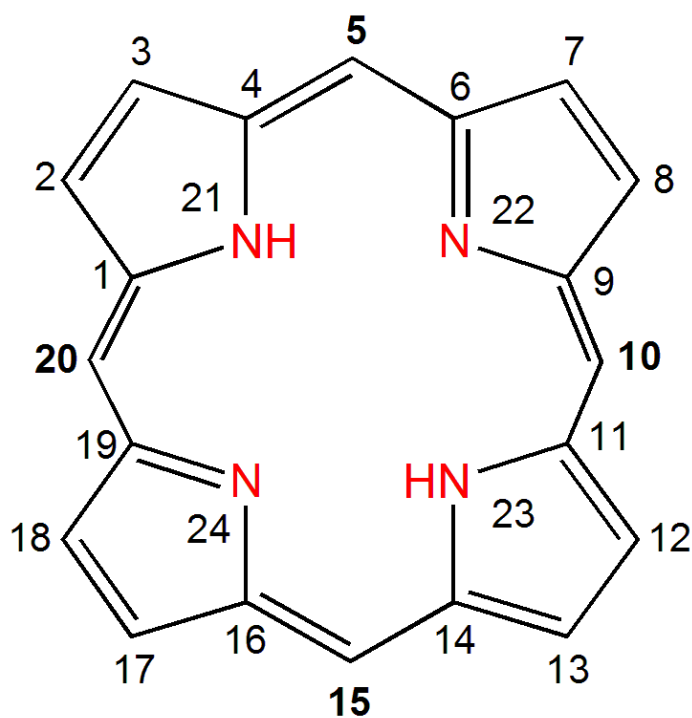
Porfirinas e ftalocianinas são compostos macrocíclicos aromáticos que apresentam estruturas relativamente planares e rígidas. Estas macromoléculas apresentam aspectos que as tornam atraentes para a indústria em geral tais como: versatilidade sintética, estabilidade térmica, catálise homogênea e heterogênea, propriedade fotoquímica, sistema π conjugado extenso e respostas a campos elétricos ou magnéticos [17–22]. As porfirinas são compostos naturais encontradas em sistemas biológicos, e têm em comum a subestrutura macrocíclica que consiste de quatro anéis pirrólicos unidos por ligações metínicas, e a diferenciação estrutural e química se deve aos substituintes nas posições *meso* e/ou β -pirrólica [18]. Já as ftalocianinas são compostos sintéticos, ou seja, não são produzidos por organismos vivos e são bastante utilizadas como corantes [23]. As Figuras 1 e 2 mostram as estruturas básicas de uma porfirina e uma ftalocianina, respectivamente, bem como a denominação dada a estes compostos de acordo com a posição dos grupos incorporados a molécula.

A adição de substituintes laterais e íons metálicos no centro das porfirinas e ftalocianinas podem melhorar as propriedades elétricas e magnéticas, proteger contra a auto-oxidação e evitar a dimerização [17]. Entretanto, o processo de metalação produz uma mudança significativa na simetria dos orbitais de fronteira e na conformação do anel macrocíclico. Estas modificações estruturais podem promover, em alguns casos, uma diminuição na energia das ligações do sistema aromático (núcleo do macrociclo) devido a menor planaridade das moléculas.

Em porfirinas e ftalocianinas, o comportamento líquido cristalino pode estar associado com a quantidade de átomos presentes na cadeia lateral e ao metal coordenado no

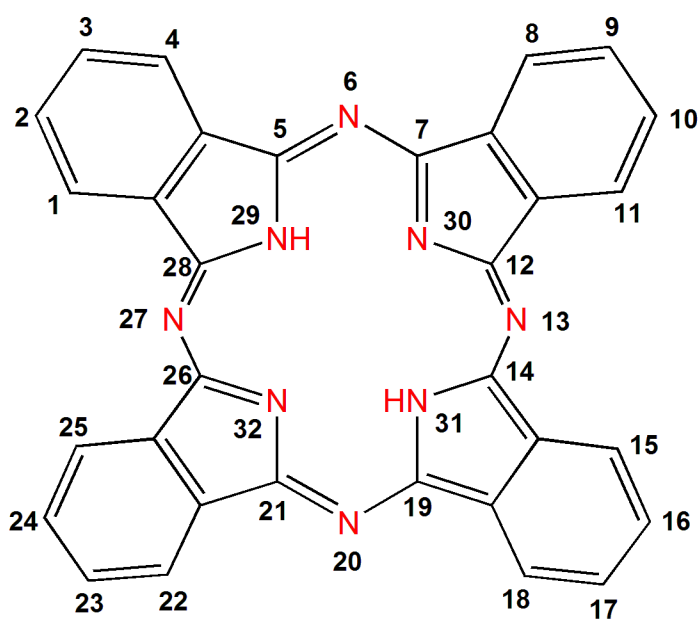
centro destas macromoléculas. Normalmente, compostos que apresentam menos de 12 áto-

Figura 1– Estrutura molecular do núcleo porfirínico. Carbonos nas posições 5, 10, 15 e 20 são denominados “carbonos em posições meso”. Os átomos de carbono das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 são conhecidos como “carbonos nas posições β -pirrólica”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2 – Estrutura molecular do núcleo ftalocianínico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

mos em seus grupos laterais, e quando o metal coordenado é muito volumoso, estas substâncias, na maioria dos casos, não formam mesofases [24–35]. Nesse sentido, a obtenção de novos compostos com características estruturais e químicas que favoreçam uma maior interação, lateral e central, nestas duas classes de materiais são de grande interesse e relevância para a ciência dos cristais líquidos discóticos (CLD).

1.3 Cristais Líquidos

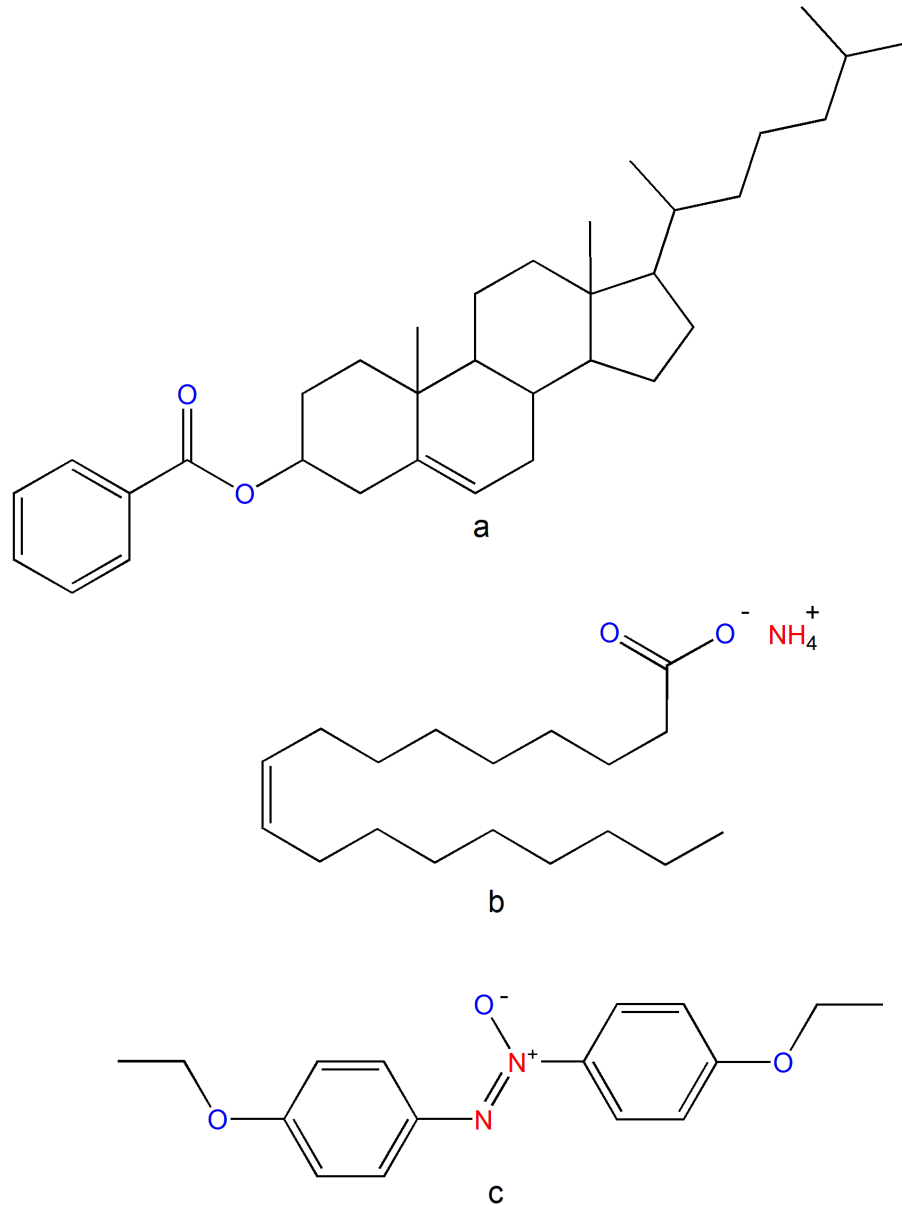
As mesofases foram descobertas casualmente em 1888 pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer [36] durante o estudo das propriedades térmicas do éster benzoato de colesterila, Figura 3–a. Ele observou o surgimento de duas fases “líquidas”, uma turva e outra transparente, durante o aquecimento de uma amostra deste éster derivado do colesterol. Reinitzer, por não compreender estes resultados, enviou para o físico alemão Otto Lehmann [37] uma amostra deste composto. Lehmann, posteriormente, verificou que além do benzoato de colesterila, outras substâncias como o oleato de amônio (Figura 3–b) e o *para*-azoxifenetol (Figura 3–c) apresentavam um estado fluido com propriedades birrefringentes. Com base nestas observações, onde alguns compostos podem combinar em uma única fase propriedades semelhantes de sólidos cristalinos, reflexão diferenciada de luz, e de líquidos isotrópicos (fluidez), Lehmann chamou estas substâncias de cristal líquido (CL).

Considerado como o quarto estado da matéria, o cristal líquido é um fluido ordenado intermediário, com propriedades observadas em sólidos cristalinos e em líquidos isotrópicos. Estas fases líquido cristalinas, mesofases, apresentam características peculiares como: anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, além de propriedades mecânicas que conferem fluidez às moléculas. Portanto, o estudo de materiais que geram mesofases pode ser conduzido de modo a avaliar as transições de fase, os tipos de forças intermoleculares que governam estas transições, bem como a viabilidade na aplicação destes compostos em dispositivos eletrônicos [38, 39].

O mesomorfismo, formação de mesofases, é observado quando sobre um determinado material atuam indutores, como temperatura e solvente. Onde, se o indutor utilizado for a temperatura, será gerado um cristal líquido termotrópico (CLT), já no caso de o indutor ser um solvente, o cristal líquido será denominado de liotrópico (CLL) [40]. Os cristais líquidos termotrópicos são influenciados pela temperatura, podendo apresentar mais de uma mesofase, polimorfismo, quando aquecidos ou resfriados. Já a formação de uma mesofase liotrópica, pode ser observada quando são combinados compostos anfífilos,

espécies químicas que apresentam regiões polares e apolares, e água. Assim, para as fases

Figura 3 – Estrutura molecular do: a) benzoato de colesterila; b) oleato de amônio; c) *p*-azoxifenetol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

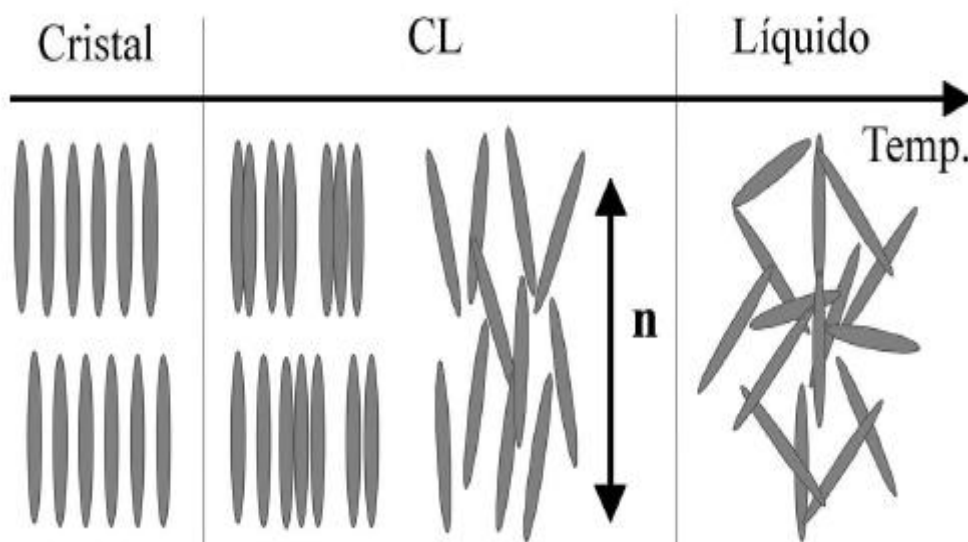
liotrópicas, os principais fatores que possibilitam a sua formação são: a concentração, o solvente e/ou a temperatura [41].

Na Figura 4, está sendo mostrado como as moléculas podem se organizar nos estados sólido cristalino, na fase líquido cristalina (CL) e na líquido isotrópica, a partir do aquecimento de um composto. Na fase sólida cristalina, as moléculas apresentam ordem orientacional e posicional de longo alcance, já, na fase CL é observado apenas a ordem

orientacional ou posicional de longo alcance, enquanto que na fase líquida isotrópica, as moléculas não apresentam qualquer tipo de ordem orientacional ou posicional.

Em geral, compostos que tem em sua estrutura centros rígidos e cadeias laterais longas e flexíveis, podem ser formadores de mesofases. Além disso, os cristais líquidos são gerados, principalmente, por meio das interações intermoleculares do tipo não covalente (interações π - π , ligações de hidrogênio e interações que levam a transferência de carga) [11]. Portanto, o estudo de compostos com propriedades líquido cristalinas, a partir de processos de aquecimento ou resfriamento, deve ser conduzido de modo a produzir substâncias com estas características estruturais.

Figura 4 – Organização molecular com aumento da temperatura.



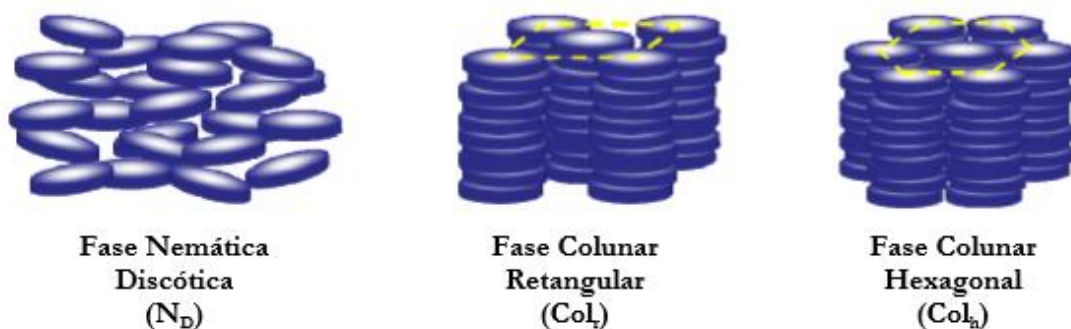
Fonte: Bechtold, I. H., 2005 [39].

1.4 Cristal Líquido Termotrópico (CLT)

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar estruturas tridimensionais do tipo colunar hexagonal, colunar retangular, calamítico, estruturas nemáticas, colestéricas e lamelar. Arranjos do tipo colunar retangular (Col_r) e colunar hexagonal (Col_h) são observados num maior número de mesógenos discóticos, Figura 5. Esta preferência dos materiais em apresentar texturas do tipo colunar ocorre provavelmente devido as interações π stacking, entre os centros aromáticos das moléculas [42]. Estruturas do tipo discótico lamelar (D_L) são geradas, principalmente, quando as moléculas semelhantes a um disco (discóticas) utilizam suas cadeias laterais longas para interagir melhor com o solvente

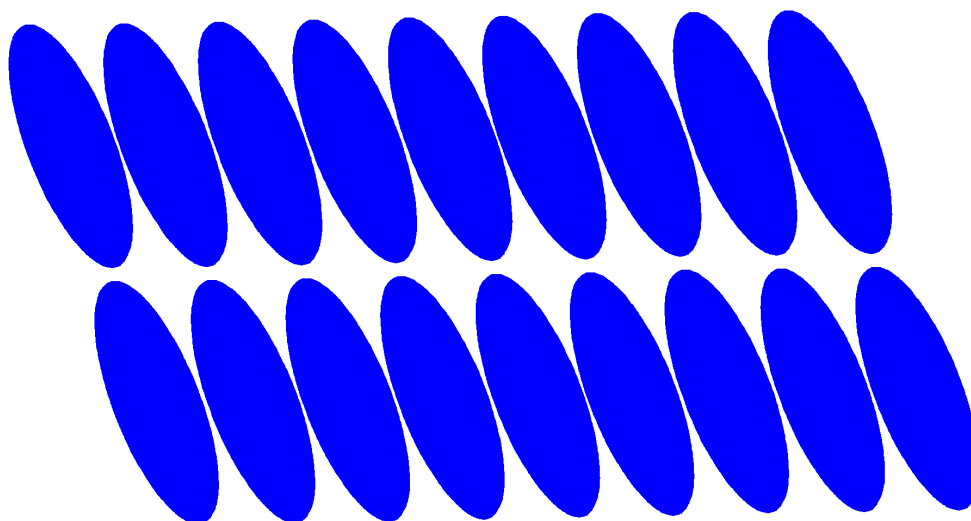
levando a uma inclinação de suas moléculas, Figura 6.

Figura 5 – Mesofases discóticas. N_D (nemática), Col_h (colunar hexagonal) e Col_r (colunar retangular).



Fonte: Westphal, E., 2009 [41].

Figura 6 – Organização das moléculas numa mesofase discótica lamelar (D_L).

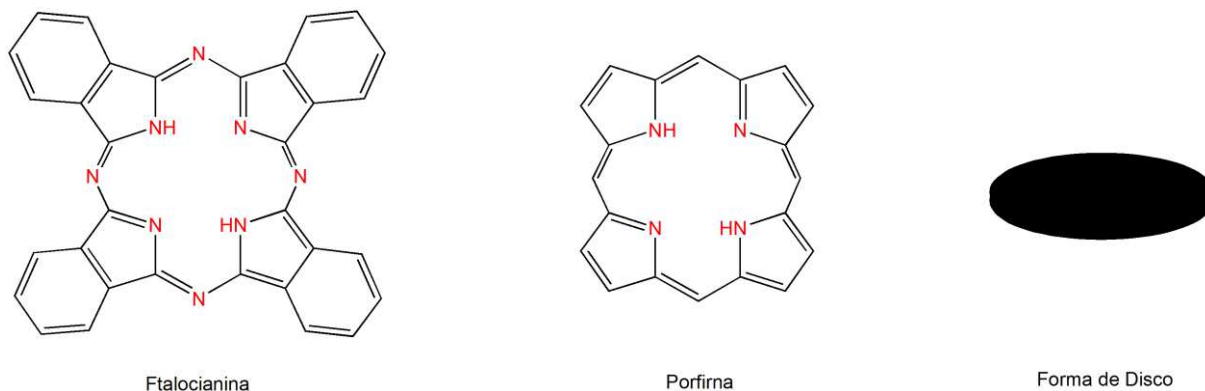


Fonte: Elaborado pelo autor.

As mesofases discóticas (CLD) foram mencionadas pela primeira vez por Chandrasekhar e colaboradores [43], quando eles estudavam ésteres derivados do benzeno. Desde então, vários compostos de origem natural e sintéticos, inclusive compostos metalados, apresentaram propriedades semelhantes, onde, normalmente, substâncias que possuem centros com três, quatro, seis ou oito cadeias laterais longas são formadoras de fases discóticas, Figura 7. Atualmente, são conhecidos cerca de 50 diferentes grupos, localizados na parte central das moléculas, que contribuem para a formação de fases CLD. Estes grupos podem ser derivados do benzeno e naftaleno, compostos macrociclos derivados do fenil acetileno e metaciclofano, heterociclos derivados da triazina, bem como porfirinas e

ftalocianinas [42].

Figura 7 – Estruturas moleculares de uma ftalocianina e uma porfirina, e a semelhança destas com um disco.



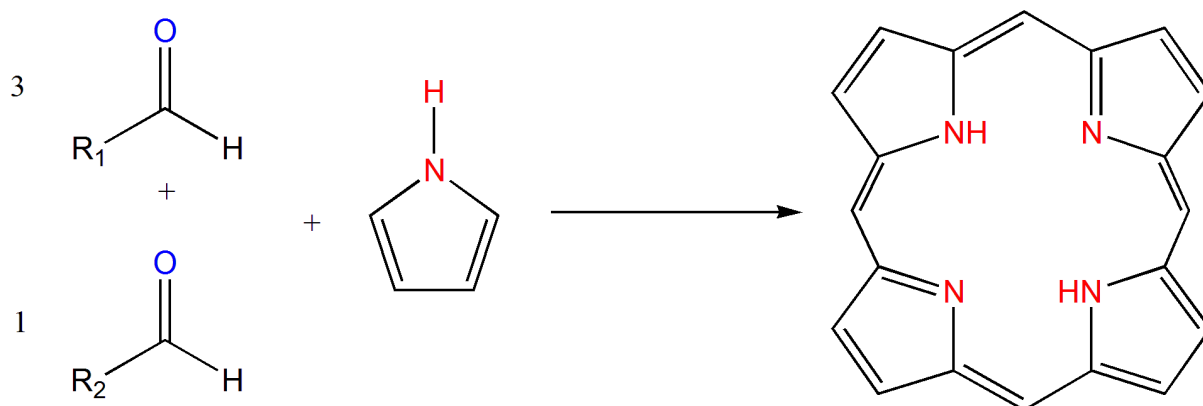
Fonte: Elaborado pelo autor.

1.5 Síntese de Porfirinas

O processo de obtenção de porfirinas segue uma metodologia que consiste na reação de condensação do pirrol com um aldeído específico seguido pela oxidação do porfirinogênio formado, macrociclo tetrapirrólico não aromático. Este procedimento foi originalmente desenvolvido por Rothmund [44] e aprimorado por Adler-Longo e colaboradores devido ao uso de catalisadores ácidos [45–47]. Apesar dos baixos rendimentos, aproximadamente 20%, alcançados pelas modificações na síntese de porfirinas proposta por Adler-Longo e colaboradores, a simplicidade deste método possibilitou a obtenção de uma grande variedade de tetra-aril e tetra-alkilporfirinas. Já Lindsey e colaboradores [48], conseguiram obter melhores rendimentos, ~ 50%, quando elaboraram um procedimento que utilizava um ácido de Lewis, BF_3 , dentre outros, como catalizador da reação de condensação do pirrol. Estas alterações propostas por Lindsey permitiram a produção de porfirinas de forma prática e em quantidades apreciáveis.

Mais recentemente, porfirinas assimétricas (A_3B , A_2B_2 , etc.) foram obtidas por meio da condensação de dois ou mais aldeídos diferentes como material de partida na presença de pirrol, Figura 8 [49,50]. Porfirinas assimétricas são moléculas que apresentam algumas vantagens quando comparadas a porfirinas simétricas (A_4), como: baixa tendência em gerar agregados, grupos que nos permitem trabalhar com uma variedade maior de solventes e um momento de dipolo que pode facilitar a injeção de elétrons na banda de condução do óxido de titânio (TiO_2) [51].

Figura 8 – Esquema geral de reação para uma porfirina assimétrica do tipo A₃B. Para este composto, hipotético, foram utilizadas três moléculas do aldeído com R1 e uma molécula do aldeído com a unidade R2.



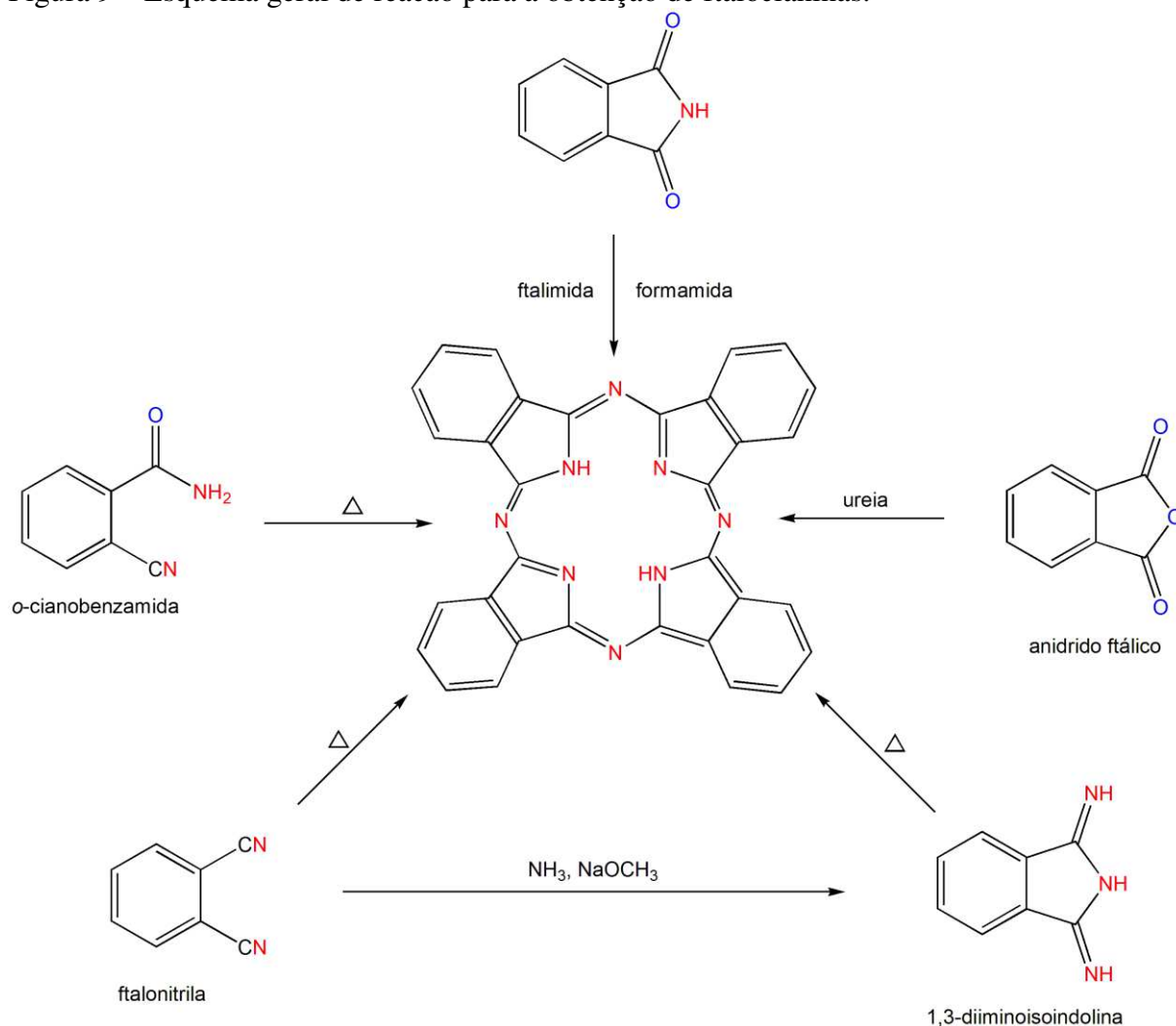
Fonte: Elaborado pelo autor.

1.6 Síntese de Ftalocianinas

As primeiras ftalocianinas foram obtidas acidentalmente em dois momentos e situações distintas. Braun e Tcherniak observaram, em 1907, o surgimento de um material de coloração azul ao aquecer a *orto*-cianobenzamida em altas temperaturas [52]. Já em 1927, Diesbach e Weid produziram um material similar, de alta estabilidade química e térmica, ao tentar converter o *orto*-dibromobenzeno em ftalonitrila [53]. Porém, foi apenas em 1934 que Linstead e colaboradores sintetizaram algumas ftalocianinas livre e metaladas [54], e enviaram amostras destes materiais para que Robertson, por meio de medidas de raios-X, elucidasse as estruturas das ftalocianinas [55–59]. Além disso, eles chamaram estes novos compostos de ftalocianinas, já que estas moléculas podiam ser obtidas a partir do anidrido ftálico (*ftalo*) e por serem sólidos de cor azul-esverdeada (*ciano*).

Atualmente, as ftalocianinas são muito empregadas como corantes na indústria têxtil e de equipamentos para impressão [60, 61]. Devido a essa importância industrial e a novas aplicações como em terapia fotodinâmica (TFD), mostradores digitais de cristal líquido (LCD) e em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), foram desenvolvidas novas metodologias que podem ser empregadas na obtenção de ftalocianinas livre, ausência de metal, e em metaloftalocianinas com bons rendimentos, de fácil reprodução e meios reacionais que permitem a utilização de uma grande variedade de precursores, Figura 9 [62].

Figura 9 – Esquema geral de reação para a obtenção de ftalocianinas.

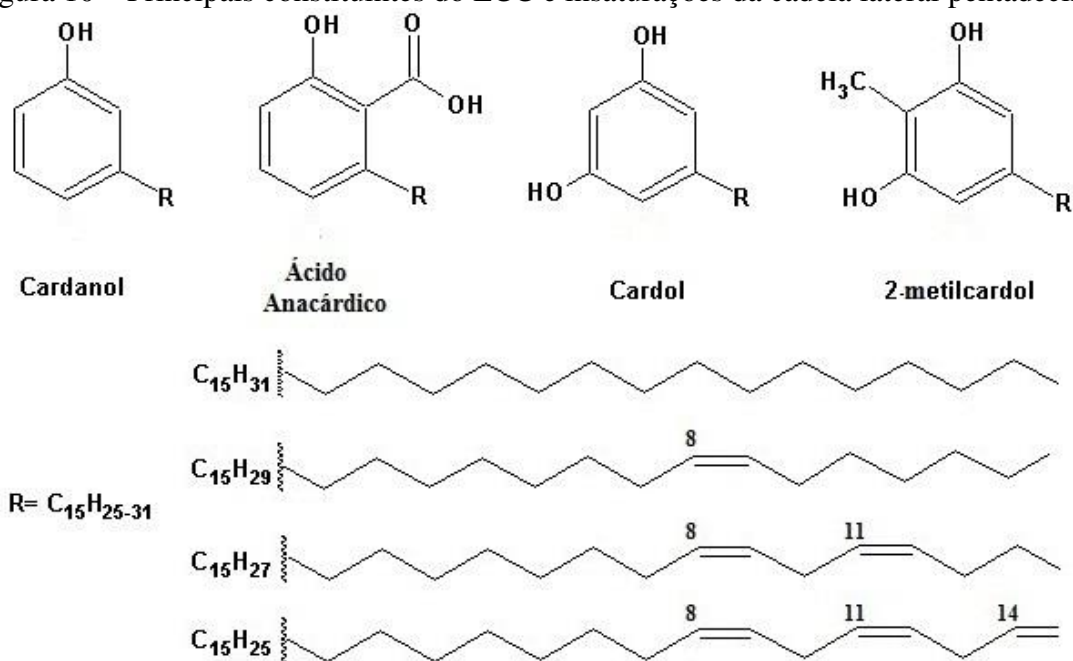


Fonte: Elaborado pelo autor.

1.7 Biomassa na Obtenção de Compostos Macrocíclicos

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é formado por fenóis substituídos que possuem em comum uma cadeia lateral alifática pentadecilênica (15 átomos de carbono), possuindo diferentes graus de insaturação, que podem variar de 0 a 3 [63,64]. O LCC é uma substância viscosa e cáustica, que impregna o mesocarpo da castanha e constituído por uma mistura de compostos fenólicos os quais se destacam: cardol (15–20% em peso), ácido anacárdico (60–65% em peso), cardanol (10% em peso) além de traços de 2-metilcardol (5%), quando *in natura*, Figura 10. Possui cor âmbar claro e características vesicantes, cuja finalidade é proteger a amêndoa de predadores e intempéries, preservando o seu poder germinativo.

Figura 10 – Principais constituintes do LCC e insaturações da cadeia lateral pentadecílica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No LCC comercial (pirolisado), obtido como subproduto do processamento industrial da amêndoa do caju, essa cadeia insaturada permanece inalterada em seus constituintes sendo responsável por várias características peculiares do LCC, como solubilidade e reatividade, que realçam seu desempenho em um grande número de aplicações [65–67]. A literatura apresenta alguns estudos relacionados às porfirinas e ftalocianinas sintetizadas a partir do cardanol, assim como o processo de metalação destas macromoléculas com zinco, cobre, cobalto, níquel, dentre outros metais [68–71]. Porém, não há registro de estudos no sentido de desvendar as prováveis características de cristal líquido destes compostos, ideais candidatos para esse tipo de aplicação, especialmente por possuírem quatro grupamentos contendo mais de 12 átomos de carbono cada.

1.8 Métodos de Purificação

Quando se busca caracterizar e determinar as propriedades de um composto, é extremamente importante que o mesmo tenha sido submetido a um processo de purificação prévio. Rotineiramente, em compostos orgânicos, estes processos são empregados em escala laboratorial e industrial por meio das mais variadas técnicas tais como: partição líquido-líquido, filtração, cromatografia, cristalização, recristalização (composto sólido a temperatura ambiente) e em alguns procedimentos utiliza-se mais de uma destas técnicas

[72,73].

Os processos de partição líquido-líquido são bastante empregados na purificação de compostos orgânicos devido a sua comprovada eficácia em retirar solventes indesejados e algumas impurezas presentes na mistura obtida após o término da reação, bem como facilitar a separação dos compostos de interesse por meio de técnicas mais efetivas no que diz respeito ao isolamento de substâncias puras [74]. Neste processo utiliza-se uma mistura de líquidos imiscíveis, normalmente um solvente orgânico e água, para separar as substâncias orgânicas (fase orgânica) dos compostos inorgânicos (fase aquosa).

Métodos cromatográficos são amplamente difundidos no meio científico por sua relativa simplicidade, versatilidade, variedade e eficiência [75]. Essa técnica se baseia nas diferenças de interação entre os compostos orgânicos e a fase estacionária, podendo esta separação ocorrer por diferença de polaridade, de tamanho, de solubilidade no eluente, dentre outros [76]. Porém, este procedimento apresenta algumas desvantagens quanto aos prováveis danos ambientais gerados pela sua utilização, como: uso de solventes tóxicos e em grandes quantidades, clorados, hidrocarbonetos, dentre outros, geração de resíduos sólidos tóxicos (subprodutos e reagentes) e descarte da fase estacionária, gel de sílica, alumina, dentre outras.

A recristalização é uma metodologia que pode ser utilizada como alternativa aos métodos cromatográficos. Esta técnica se baseia em purificar um sólido por meio de sua solubilização quando aquecido e subsequente resolidificação quando resfriado [77]. Isso ocorre devido a baixa solubilidade de um dos compostos presentes no sólido, a temperatura ambiente e a boa solubilidade desta substância a quente. Essa característica pode ser observada quando escolhemos o solvente mais adequado para cada situação. Ou seja, é importante que se determine inicialmente a solubilidade dos compostos presentes na mistura para que assim possamos obter o composto de interesse com bons rendimentos e pureza após resfriamento e filtração do sólido.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Sintetizar novos derivados *meso*-porfirínicos assimétricos e ftalocianinas a partir do cardanol, constituinte majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC-técnico), investigando suas características líquido cristalinas.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar uma nova *meso*-porfirina assimétrica, uma ftalocianina e seus análogos metalados com íons Zinco, Cobre, Cobalto e Níquel;
- Determinar as características líquido cristalinas dos compostos sintetizados através das técnicas de: calorimetria exploratória diferencial (DSC); difratometria de raio-X e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP);
- Minimizar a geração de resíduos sólidos e líquidos na etapa de produção dos precursores;
- Otimizar a síntese de porfirinas derivadas do cardanol hidrogenado por meio da produção mais eficiente de seu precursor aldeído;

3 EXPERIMENTAL

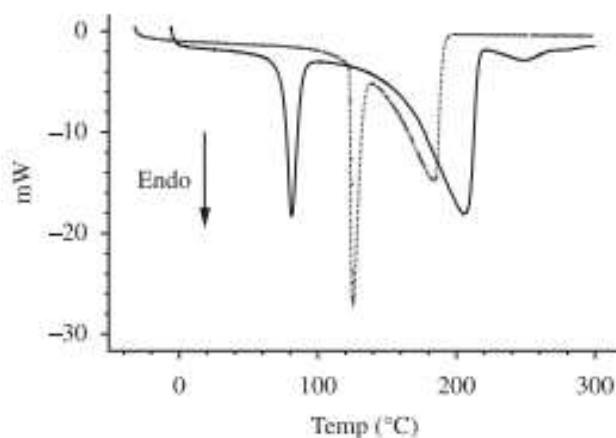
3.1 Métodos de Caracterização das Mesofases

A avaliação do conjunto das informações obtidas por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP), é um processo bastante eficaz e seguro na elucidação de uma mesofase por meio das mudanças de organização das moléculas de um determinado composto quando estas são aquecidas, resfriadas ou tratadas com solventes.

3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial, mede a quantidade de calor (ΔH) envolvida num processo químico (oxidação, redução, desidratação, etc.) ou físico (transições de fase), por meio do aquecimento e resfriamento controlados de um sistema.

Figura 11 – Curva de DSC mostrando eventos endotérmicos (descendentes).



Fonte: Erbetta, C. D. C., 2011 [79].

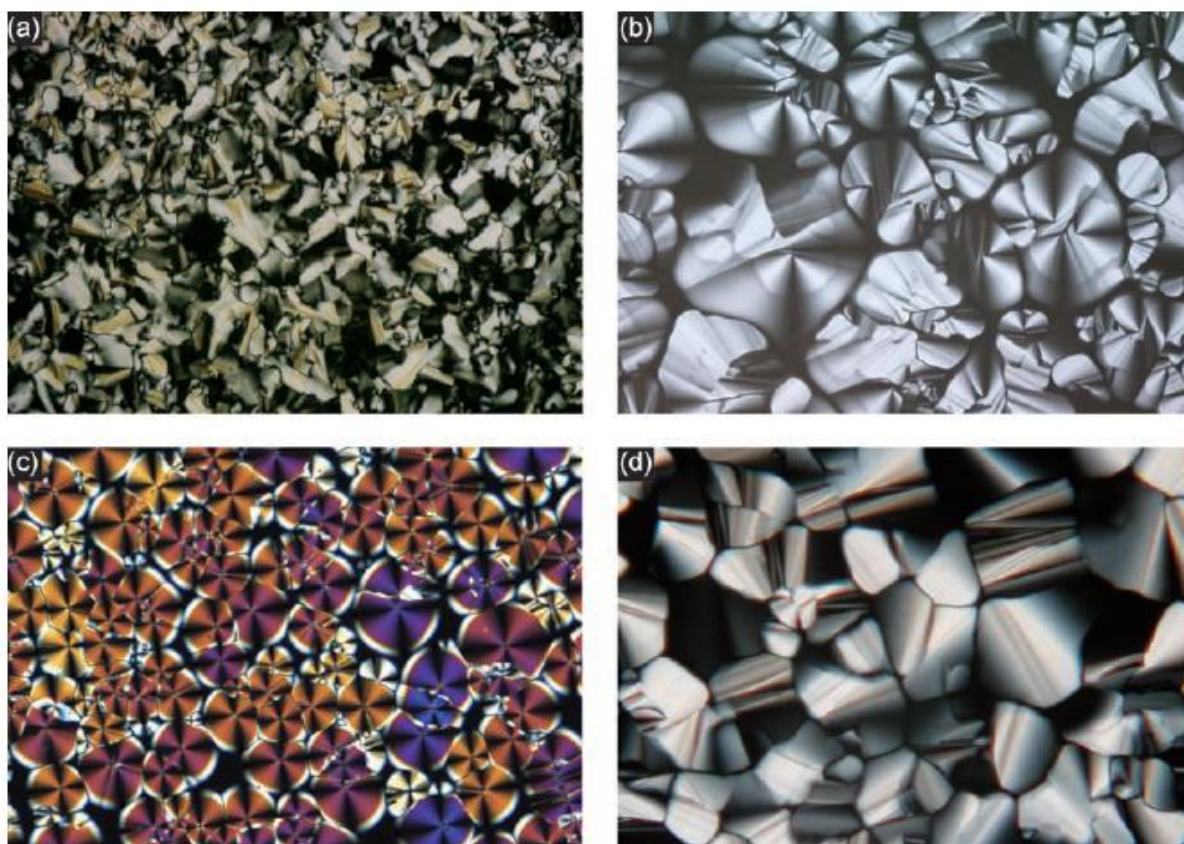
Nesta análise o sistema formado pelo composto de interesse e um material de referência, normalmente é utilizado um cadinho de alumínio, são mantidos isotermicamente por meio de aquecedores individuais (método da compensação de energia) ou isotermicamente num forno com sensores individuais de calor (método do fluxo de calor) e atmosfera controlada, podendo esta ser inerte ou oxidativa. Nos equipamentos que utilizam o método do fluxo de calor, os sensores individuais detectam a diferença na temperatura da amostra e referência,

transformando as variações de temperatura em diferença de potencial (mW). Estas diferenças são os dados necessários para a construção de um gráfico que relaciona diferença de potencial em mW com temperatura em °C, Figura 11 [78–80].

3.1.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Compostos mesogênicos apresentam texturas que indicam a formação de mesofases devido às interações dependentes da simetria dos compostos, dos defeitos nas transições de fases bem como das condições de superfície, e estas são típicas de cada mesofase. Normalmente, os cristais líquidos discóticos Col_h apresentam texturas pseudo cônica focal (Figura 12–a), cônica focal (Figura 12–b) esferulíticas (Figura 12–c), e linhas defeituosas (Figura 12–d, “straight linear defects”).

Figura 12 – Texturas de fases Col_h . a) pseudo cônica focal, b) cônica focal, c) esferulítica e d) linhas defeituosas.



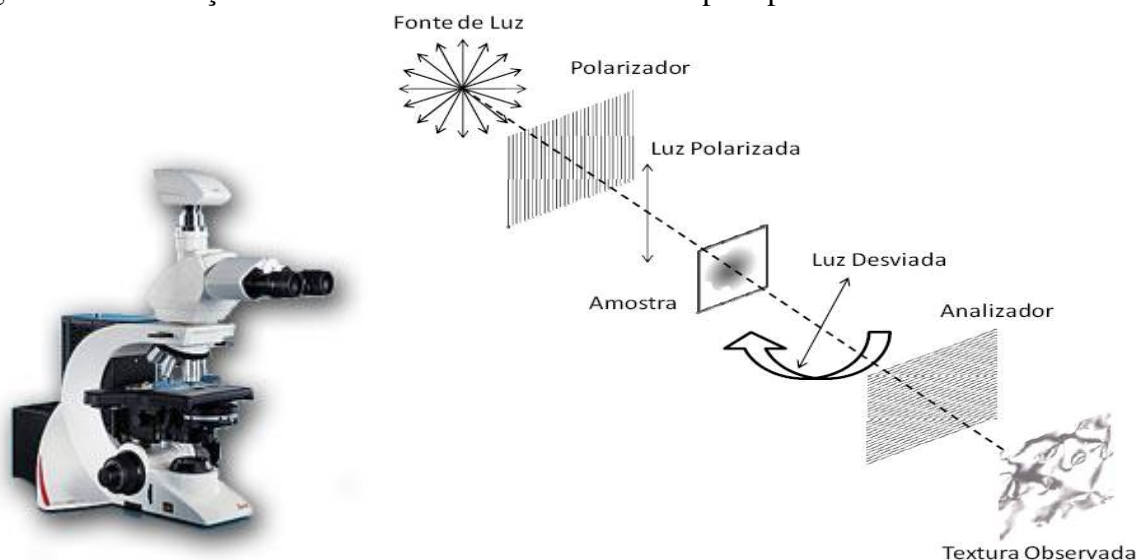
Fonte: Laschat, S., 2007 [81].

Enquanto nos Col_r as texturas em forma de ventilador (“fan-shaped”) e mosaico

são as mais comuns [81].

A visualização destas texturas no microscópio óptico, Figura 13, só é possível porque as mesmas são birrefringentes, fenômeno no qual um feixe luminoso é refratado dividindo-se em dois. No microscópio há dois polarizadores dispostos a 90° entre si, o primeiro polariza a luz e o segundo, conhecido como analisador, permite a passagem da luz refratada pela amostra mostrando ao observador a textura da fase. Desta forma se não houver refração a luz se extinguirá quando chegar ao analisador, o que ocorre nos líquidos isotrópicos, e nenhuma imagem será observada [81, 82].

Figura 13 – Ilustração do funcionamento de um microscópio óptico.



Fonte: Adaptado de Westphal, E., 2009 [41].

3.1.3 Difratomia de Raio-X

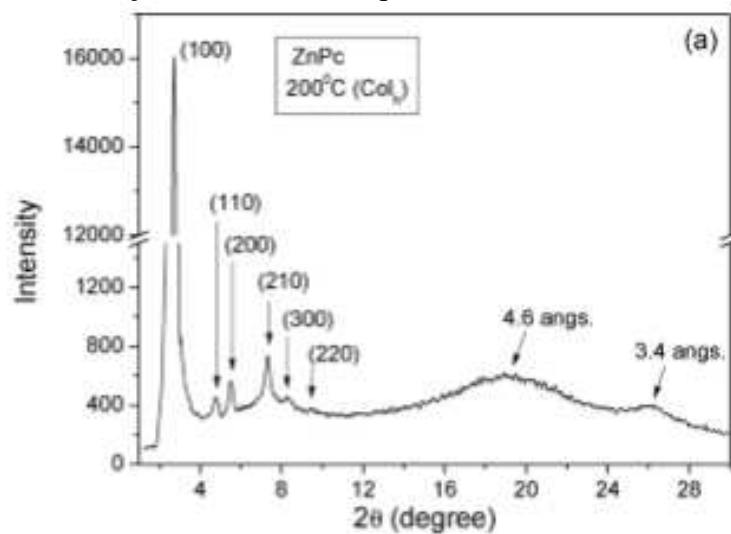
Compostos que possuem algum grau de ordenamento sistemático podem difratar raios-X, como nas fases cristalinas, que por ventura venha a incidir sobre a sua superfície em regiões (ângulos) específicas para uma dada amostra e estrutura. A determinação microestrutural destes materiais está baseada principalmente na obtenção e análise do padrão de difração (difratograma) da substância sob investigação e, como já mencionado anteriormente, este padrão é único para cada organização molecular [83, 84].

A Figura 14 mostra o padrão de difração de uma ftalocianina líquido cristalina metalada com zinco, onde a relação entre a intensidade dos picos de difração (unidade arbitrária, eixo Y) com o ângulo de difração 2θ , relação entre o ângulo do feixe de raio-X

incidente e o difratado (eixo X), geram o difratograma.

Nos cristais, a distância entre os planos periódicos são os responsáveis pela difração dos raios-X, enquanto que em mesógenos as distâncias entre os planos moleculares na fase esméctica ou a distância entre as colunas numa fase colunar promovem a difração destes raios. Para que haja difração de raios-X é necessário que seja obedecida a condição imposta pela equação 1, lei de Bragg [81], onde θ é o ângulo de incidência do raio-X, d é a distância entre os planos da estrutura cristalina e λ é o comprimento de onda do raio-X [41].

Figura 14 – Padrão de difração de um cristal líquido discótico (ftalocianina de zinco).



Fonte: Bechtold, I. H., 2012 [84].

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

O difratograma de uma mesofase Col_h mostra um pico intenso na região de baixo ângulo em 2θ , referente ao pico de Bragg 100 (distância interplanar d_{100} , Figura 15), e os picos de menor e maior intensidades relacionam-se de acordo com as relações geométricas de um hexágono regular: $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3, $\sqrt{12}$ e $\sqrt{13}$, correspondendo aos picos de Bragg 110, 200, 210, 300, 220 e 310, respectivamente. Já o espaçamento entre as moléculas numa mesma coluna, geram um outro pico de Bragg na região de ângulo alto denominado 001. Ao contrário do que é observado nos difratogramas de compostos Col_h , nos Col_r vê-se dois picos na região de baixo ângulo (devido a quebra na simetria da molécula) com intensidades próximas, designados como 200 e 110 [81].

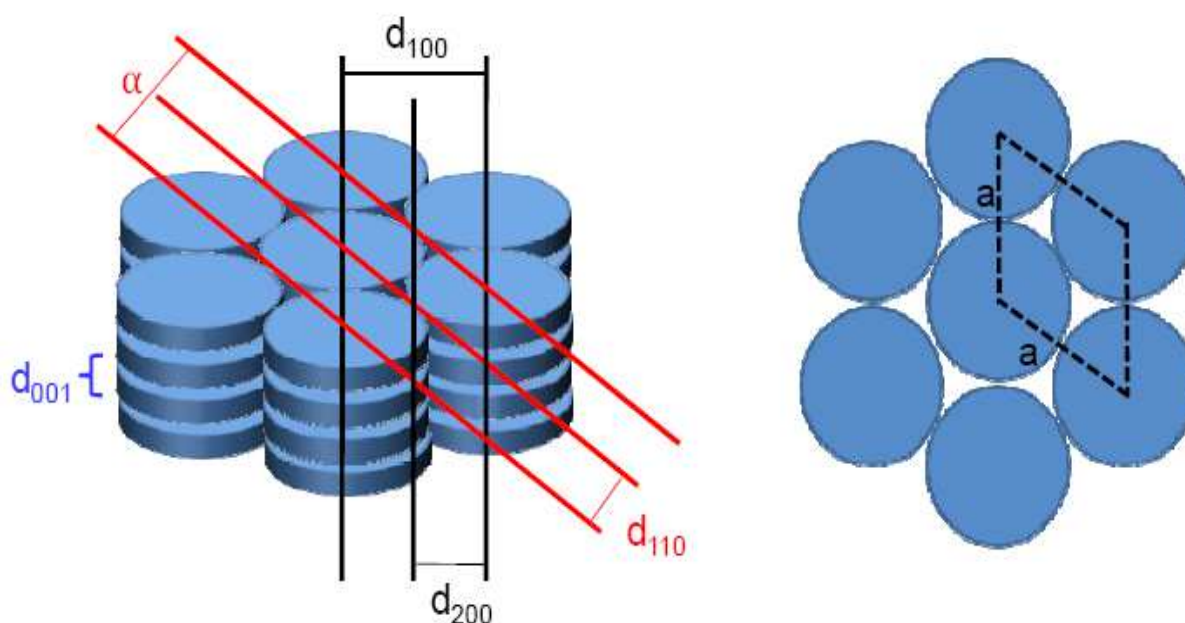
O parâmetro de cela (a) mostrado na Figura 15 corresponde ao diâmetro molecular e pode ser calculado a partir da equação 2, onde n é o número de picos de Bragg

utilizados, e os picos que porventura não sejam visualizados nos difratogramas podem ser determinados utilizando para isso a equação 3, onde h e k são os índices de Miller [41].

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) \quad (3)$$

Figura 15 – Picos de Bragg para uma mesofase Col_h e o parâmetro de cela (a) dessa estrutura.



Fonte: Westphal, E., 2009 [41].

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos com as seguintes procedências: Sigma-Aldrich, Vetec, Dinâmica, Acrós Organics e Synth e empregados sem purificação prévia. Já os solventes foram previamente destilados antes de suas utilizações.

Hidróxido de Potássio (KOH – Vetec), Clorofórmio ($CHCl_3$ – Vetec), N,N-dimetilformamida (DMF, $HOCN(CH_3)_2$ – Vetec), Acetato de etila ($CH_3COOCH_2CH_3$ – Vetec), Carbonato de potássio anidro 99% (K_2CO_3 – Dinâmica), Álcool etílico (C_2H_5OH –

Dinâmica), Álcool metílico (CH₃OH – Dinâmica), Álcool butílico (C₄H₉OH – Vetec), 4-hidroxibenzaldeído 98% (C₇H₆O₂ – Aldrich), 3-*n*-pentadecilbenzeno (cardanol hidrogenado – Aldrich) Dimetilsulfóxido (DMSO – Vetec), Trifluoreto de boro eterado dietílico (BF₃.C₄H₁₀O – Aldrich), 1,2-dibromoetano (C₂H₄Br₂ – Aldrich), Pirrol 98% (C₄H₅N), 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona 98% (DDQ, C₈Cl₂N₂O₂ – Aldrich), 4-nitroftalonitrila 99% (C₈H₃N₃O₂ – Aldrich), 1,8-diazobisciclo[5.4.0]undec-7-eno 98% (DBU, C₉H₁₆N₂ – Aldrich), Gel de sílica (SiO₂ – Acrós Organics) e Nitrogênio (N₂ – White Martins).

3.2.2 UV-vis

Para as análises de UV-vis, foi utilizado um espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 5000. Os espectros foram obtidos usando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. Todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio.

3.2.3 Infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho, foram obtidos através de um espectrofotômetro FT-IR, PERKIN-ELMER, Spectrum One. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr.

3.2.4 RMN ¹H e ¹³C

Os espectros RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AVANCE DPX 300 BRUKER, operando a 300 MHz (¹H) e 75 MHz (¹³C). O solvente utilizado na diluição das amostras foi clorofórmio deuterado (CDCl₃).

3.2.5 CG-EM

Os espectros de massa dos precursores, 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno, 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído e 4-(3-pentadecilfenoxi)ftalonitrila, foram obtidos em um espectrômetro SHIMADZU QP-2010 ULTRA acoplado a um cromatógrafo gasoso, usando uma coluna capilar de (5%-fenil)-metilpolisiloxano (DB-5; 30 m × 0.25 mm), tendo hélio como gás carreador com fluxo contínuo de 1 mL/min e ionizado por impacto de

elétrons com energia de 70 eV.

3.2.6 EM (MALDI-TOF)

As amostras das *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil porfirinas e das 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi)ftalocianinas foram analisadas em um equipamento Bruker Microflex LT (Maldi-Tof), usando como matriz o ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, e 5% ácido trifluoroacético (TFA) em diclorometano como fase móvel.

3.2.7 Análise Elementar (CNH)

As composições percentuais das amostras foram obtidas num analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II.

3.2.8 DSC

As análises foram realizadas em equipamento Mettler Toledo DSC823e na temperatura abaixo da degradação dos materiais, com razão de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL/min, cadinho de platina e massa de amostra de 5,0 mg.

3.2.9 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento da marca METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851e, conduzidas sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 cm³/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura entre 25 – 800 °C). Utilizou-se cadinho de Pt com aproximadamente 5 mg de amostra.

3.2.10 Microscopia Óptica

As análises foram realizadas em microscópio óptico Leica DM2500P equipado com polarizadores e objetivas corrigidas para medidas polarizadas.

3.2.11 Difractometria de Raios-X

Os picos de difração dos compostos que apresentaram texturas compatíveis com estruturas líquido cristalinas, foram obtidos utilizando um difratômetro Xpert modelo MPD, com tubo de Co em 40 kV e 30 mA. Nas análises foram utilizados 5 s para cada passo de contagem de tempo e uma faixa de 1° /min na escala de 3° a 50° em 2θ .

3.3 Síntese dos Precursores da Porfirina Assimétrica e da Ftalocianina Derivada do LCC

A metodologia utilizada na síntese dos precursores foi baseada em procedimentos descritos na literatura [70,85–88], com algumas modificações, e purificados por dois métodos: **a)** análise cromatográfica em coluna aberta e **b)** recristalização.

3.3.1 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno

A síntese do 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (composto **1**) foi realizada pela reação entre 1,2-dibromoetano (15,0 mL – 174,00 mmol) com o cardanol hidrogenado (4,0 g – 13,16 mmol) utilizando hidróxido de potássio (2,2 g – 39,49 mmol) como base. O sistema foi mantido sob refluxo por aproximadamente 6 horas, Figura 16. A reação foi acompanhada por CCD, onde foi observado o surgimento de uma nova mancha referente ao composto de interesse.

Método **a)**: Após o término da reação, a mistura reacional foi diluída com acetato de etila (AcOEt, 200 mL) e na sequência fez-se uma partição com água destilada (200 mL). A fase orgânica (solução de AcOEt) foi concentrada e purificada em coluna cromatográfica com 5,0 cm de diâmetro e 35,0 cm de altura, utilizando gel de sílica como fase estacionária, e como fase móvel uma mistura de hexano/ AcOEt na proporção de 95/5. O produto (composto **1**) foi obtido na primeira fração eluída (50 mL), e que ao ser concentrado o mesmo apresentou-se como um sólido branco, cujo rendimento foi de 89% (4,80 g).

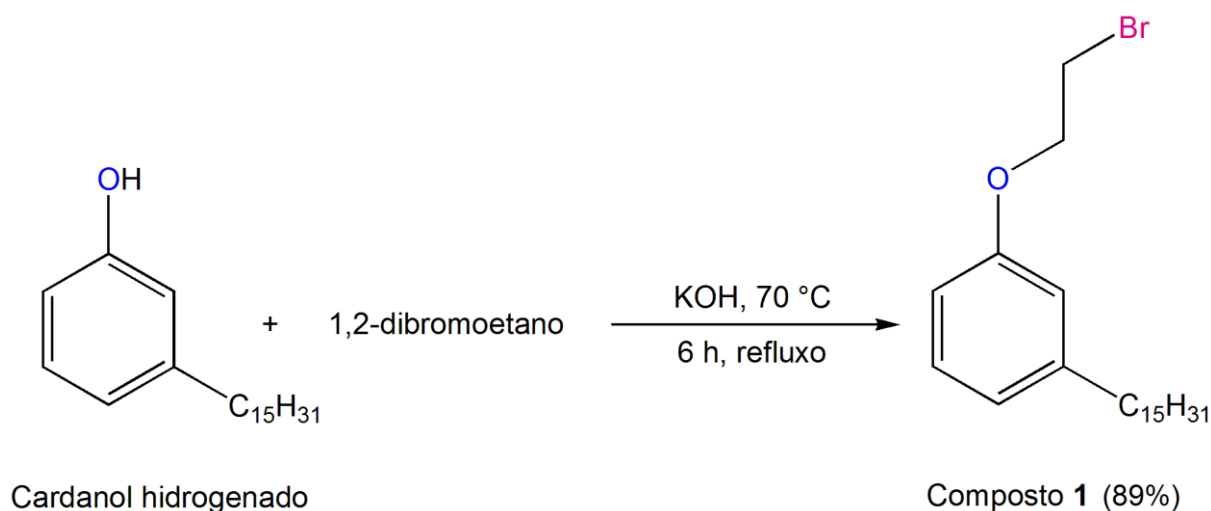
Método **b)**: 50 mL de água destilada foram adicionados a mistura reacional e em seguida o material foi filtrado, lavado com mais 150 mL de água destilada e após recolher o sólido obtido em um Béquer, adicionou-se 100 mL de metanol. Então, iniciou-se o processo de aquecimento a 65°C o qual produziu duas fases, uma incolor e outra alaranjada. A fase incolor, contendo o composto **1**, foi transferida para um Béquer, e este método usando

metanol foi repetido com a fase amarela (**1** impuro). Após repetir o processo duas vezes, reutilizando o metanol, a solução metanólica obtida (fase incolor) foi resfriada e o composto puro recristalizou como um sólido branco (fusão 43–44 °C). O produto foi filtrado, lavado com 200 mL de água destilada para retirar resquícios de solvente e sais, e depois de remover completamente a água adicionada, o composto **1** foi obtido com rendimento de 86% (4,64 g).

3.3.1.1 Dados espectrométricos do composto 1

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0,89 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 24H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,61 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,58 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 3,64 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{Br}-\text{CH}_2$), 4,29 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6,71-7,22 (4H, $\text{Ph}-\text{H}$). IV (KBr) cm^{-1} : 2922, 2852, 1603, 1584, 1487, 1447, 1255, 1157, 1024, 874. CG-EM, m/z para $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{BrO}$ [M^+] = 412.

Figura 16 – Esquema reacional de obtenção do 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (Composto **1**).



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído

A obtenção do 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído (composto **2**, Figura 17) ocorreu por meio de dois procedimentos: um de 30 h, e outro de 6 h de reação (nova

metodologia).

Na reação de 30 h foi utilizado o composto **1** (3,0 g – 7,30 mmol) e o *p*-hidroxibenzaldeído (1,3 g – 10,90 mmol), tendo como base o carbonato de potássio anidro (3,0 g – 21,90 mmol), em 100 mL de acetona. Manteve-se o sistema a aproximadamente 70 °C por cerca de 30 horas. Na reação realizada em 6 h, empregou-se as mesmas quantidades do composto **1** e do *p*-hidroxibenzaldeído descritos anteriormente, tendo como base hidróxido de potássio anidro (1,3 g – 23,30 mmol), em 50 mL de DMF. O sistema foi mantido a 100 °C por cerca de 6 horas. Em ambos os casos a reação foi monitorada por CCD.

Método a): Após o término da reação, a mistura reacional foi diluída com AcOEt (200 mL) e na sequência fez-se uma partição com água destilada (200 mL). A fase orgânica foi concentrada e purificada em coluna cromatográfica com 5,0 cm de diâmetro e 35,0 cm de altura, utilizando gel de sílica como fase estacionária, e como fase móvel uma mistura de hexano/AcOEt na proporção de 95/5. O produto (composto **2**) foi obtido na segunda fração eluída (50 mL), e que ao ser concentrado o mesmo apresentou-se como um sólido branco (fusão 72 °C), cujo rendimento foi de 61% (2,04 g) na reação de 6 h e 38% (1,25 g) na reação em 30 h.

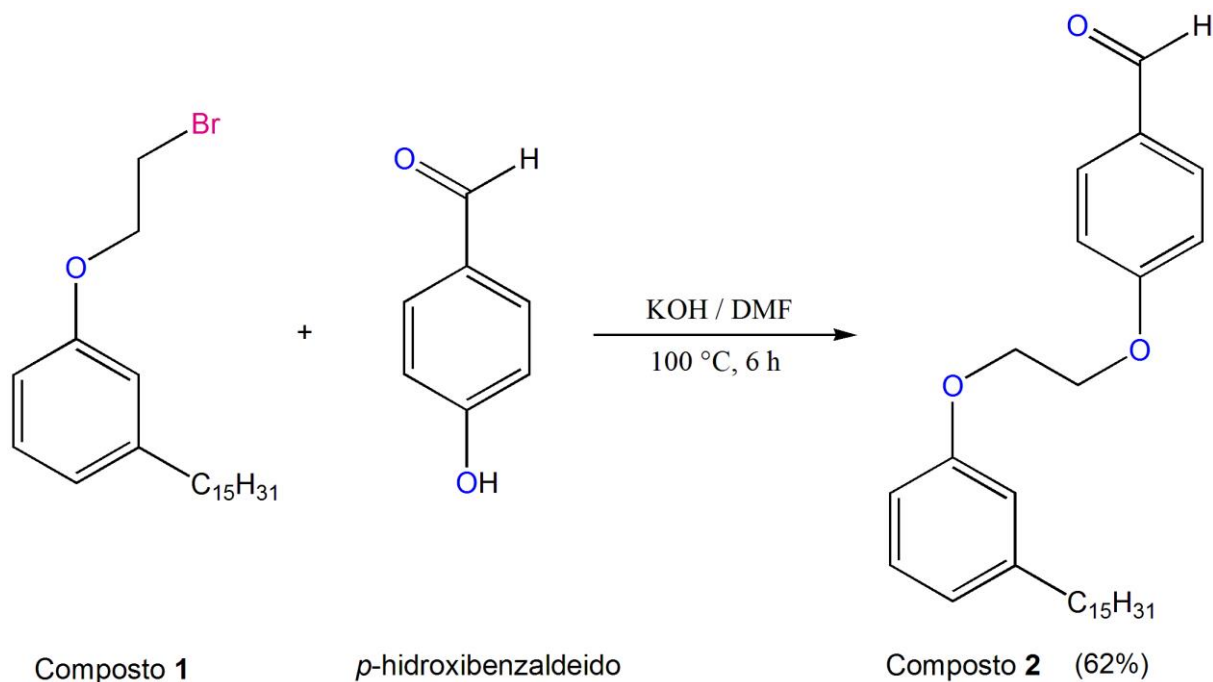
Método b): 50 mL de água destilada foram adicionados a mistura reacional e em seguida o material foi filtrado, lavado com mais 150 mL de água destilada e após recolher o sólido obtido em um Béquer, adicionou-se 100 mL de metanol. Então, iniciou-se o processo de aquecimento a 65 °C o qual produziu duas fases, uma incolor e outra alaranjada. A fase incolor, contendo o composto **2**, foi transferida para um Béquer, e este método usando metanol foi repetido com a fase amarela. Após repetir o processo duas vezes, reutilizando o metanol, a solução metanólica obtida (fase incolor) foi resfriada e o composto puro recristalizou como um sólido branco. O produto foi filtrado, lavado com 100 mL de água destilada para retirar resquícios de solvente e sais, e depois de remover completamente a água adicionada o composto **2** foi obtido com rendimento de 56% (1,8 g) na reação de 6 h e 58% (1,9 g) na reação de 30 h.

3.3.2.1 Dados espectrométricos do composto 2

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 0,89 (t, 3H, *J* = 6,3 Hz, CH₃), 1,26 (s, 24H, CH₂-(CH₂)₁₂-CH₃), 1,61 (m, 2H, Ph-CH₂-CH₂), 2,59 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz, Ph-CH₂), 4,38 (d, 4H, *J* = 5,8 Hz, O-CH₂-CH₂-O), 6,76–7,88 (8H, Ph-H), 9,91 (s, 1H, (-COH, aldeído). IV

(KBr) cm^{-1} : 2918, 2849, 1680, 1603, 1506, 1460, 1244, 1167, 1068, 970. CG-EM, m/z para $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ $[\text{M}^+] = 452$.

Figura 17 – Esquema reacional de síntese do composto 2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Síntese da 4-(3-pentadecilfenoxi)ftalonnitrila (composto 3)

O composto 3 foi obtido pela adição de cardanol hidrogenado (360,0 mg – 1,2 mmol) e 4-nitroftalonnitrila (180,0 mg – 1,0 mmol) em 30 mL de DMSO. Em seguida, a mistura foi aquecida a 90 °C e mantida sob agitação em atmosfera de nitrogênio na presença de 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 180,0 μL – 1,2 mmol) por 3 horas, Figura 18.

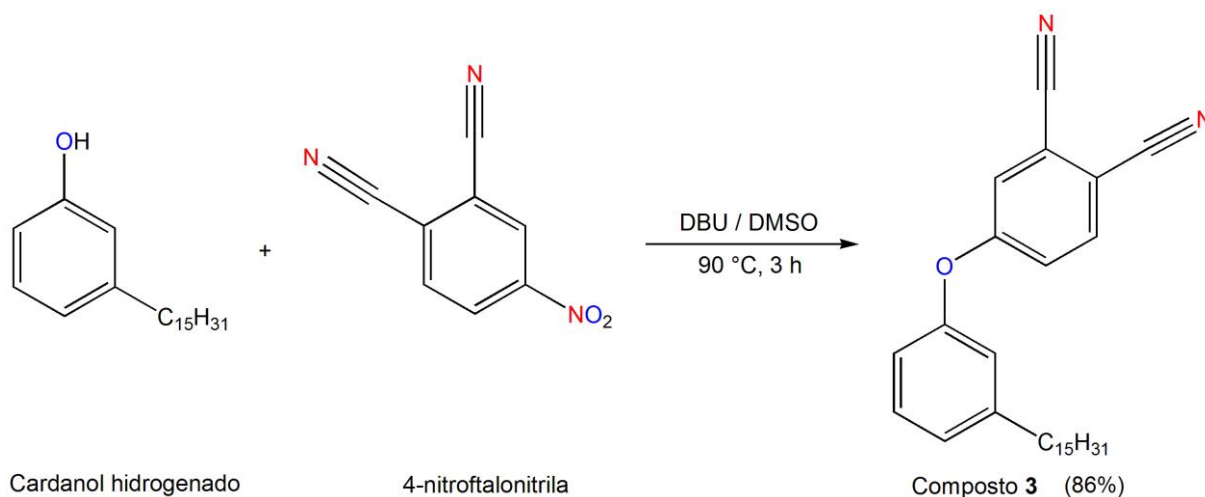
Método a): após resfriamento, o material de interesse foi submetido a um processo de partição utilizando 100 mL de água e 100 mL de clorofórmio, onde os resquícios de água foram retirados com Mg_2SO_4 anidro e a fase orgânica (clorofórmio) foi concentrada. A mistura foi purificada em coluna cromatográfica utilizando gel de sílica e clorofórmio como eluente. O composto de interesse (3) foi obtido como um sólido branco (fusão 47–49 °C) na primeira fração eluída e concentrado, com rendimento de 86% (394,0 mg).

Método **b**): 50 mL de água destilada foram adicionados a mistura reacional e em seguida o material foi filtrado, lavado com mais 150 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, 5%) e após recolher o sólido obtido em um Béquer, adicionou-se 10 mL de metanol. Então, iniciou-se o processo de aquecimento a 65 °C o qual produziu duas fases, uma incolor e outra alaranjada. A fase incolor, contendo o composto **3**, foi transferida para um Béquer, e este método usando metanol foi repetido com a fase amarela (composto **3** impuro). Após repetir o processo duas vezes, reutilizando o metanol, a solução metanólica obtida (fase incolor) foi resfriada e o composto puro recristalizou como um sólido branco. O produto foi filtrado, lavado com 50 mL de água destilada para retirar resquícios de solvente e sais, e depois de remover completamente a água adicionada, o composto **3** foi obtido com rendimento de 50% (230,0 mg).

3.3.3.1 Dados espectrométricos do composto 3

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,88 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 24H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,59 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,66 (t, 2H, $J = 8,0$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 6,88–7,75 (7H, $\text{Ph}-\text{H}$). IV (KBr), cm^{-1} : 2918, 2851, 2230, 1580, 1483, 1248, 1169, 1086, 959. CG-EM, m/z para $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ [M^+] = 430.

Figura 18 – Esquema reacional para a obtenção do composto **3**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Síntese da Nova Porfirina Assimétrica e Seus Complexos Metálicos

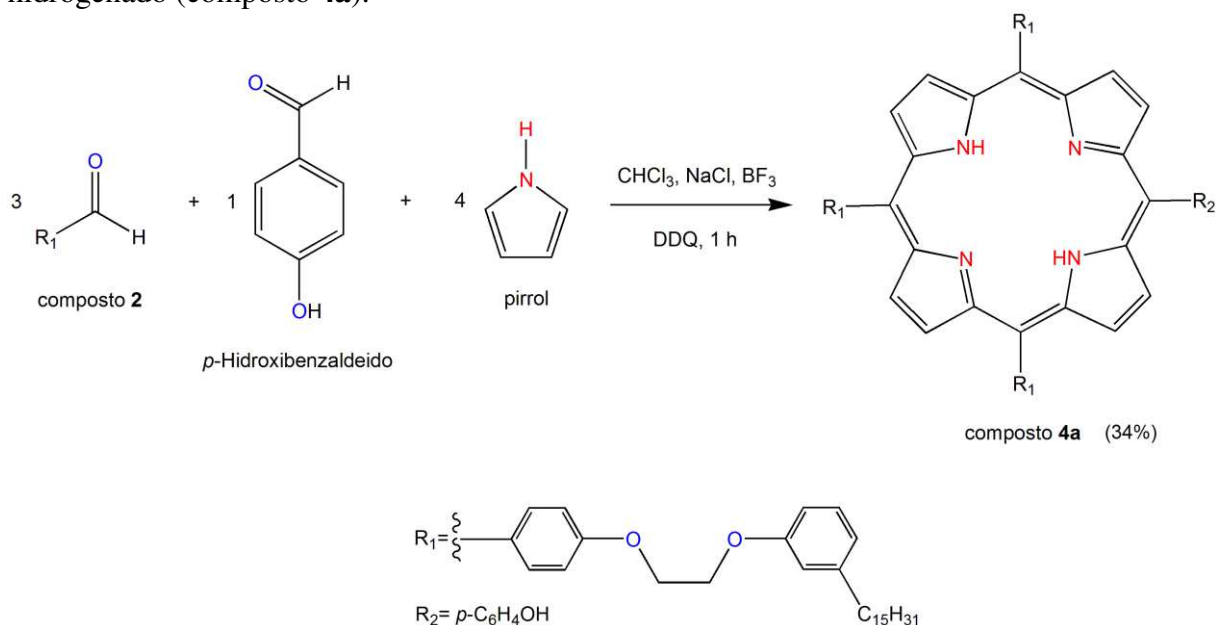
3.4.1 *meso*-5-mono-4-hidróxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenil porfirina (composto 4a)

A nova *meso*-porfirina assimétrica **4a** foi sintetizada a partir da adição dos seguintes reagentes num balão de 100 mL: composto **2** (300,0 mg – 0,66 mmol), *p*-hidroxibenzaldeído (27,0 mg – 0,34 mmol), pirrol (75,0 μ L – 0,88 mmol), trifluoreto de boro (28,0 μ L – 0,22 mmol), 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ, 113,0 mg – 0,50 mmol) e cloreto de sódio (937,0 mg – 16,25 mmol) em 50 mL de uma mistura de solventes constituída por clorofórmio/etanol (etanol 0,8%). A mistura reacional foi mantida em atmosfera de N₂, a temperatura ambiente, e agitação constante por 1 hora. O progresso da reação foi monitorado por CCD, através da verificação do surgimento e concomitante aumento na intensidade de uma mancha esverdeada referente ao composto de interesse (composto **4a**). O tratamento da mistura reacional foi feito por meio de cromatografia em coluna de gel de sílica com 3,5 cm de diâmetro e 40,0 cm de altura, onde como eluente foi utilizado clorofórmio/etanol numa razão de 98/2. O material de coloração violeta foi obtido na segunda fração eluída em coluna cromatográfica, apresentando rendimento de 34% (136,0 mg), Figura 19.

3.4.1.1 Dados espectrométricos do composto 4a

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ : -2,73 (s, 2H, N-H), 0,88 (t, 9H, *J* = 6,5 Hz, CH₃), 1,26 (s, 72H, CH₂-(CH₂)₁₂-CH₃), 1,67 (m, 6H, Ph-CH₂-CH₂), 2,64 (t, 6H, *J* = 8,0 Hz, Ph-CH₂), 4,52 (d, 12H, *J* = 4,5 Hz, O-(CH₂)₂-O), 5,29 (s, 1H, Ph-OH), 6,85–8,09 (28H, Ph-H), 8,84 (s, 8H, H β -pirrólico). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ : 13,85 (CH₃), 22,42 (CH₂-CH₃), 29,43–31,66 (CH₂-(CH₂)₁₃-CH₃), 35,83 (Ph-CH₂), 66,22 (O-(CH₂)₂-O), 111,37–158,45 (C-sp² de anel aromático). IV (KBr), cm⁻¹: 3319, 3067, 2923, 2852, 1607, 1583, 1509, 1448, 1350, 1244, 1158, 1071, 967. UV-vis (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 421, 516, 557, 592, 649. EM (MALDI-TOF), *m/z* para C₁₁₃H₁₄₄N₄O₇ [M⁺] = 1670. Análise elementar (CNH) para C₁₁₃H₁₄₄N₄O₇, observado: C = 81,29%, N = 3,65%, H = 8,76%; requerido: C = 81,25%, N = 3,35%, H = 8,69%.

Figura 19 – Esquema reacional de síntese da nova porfirina assimétrica derivada do cardanol hidrogenado (composto **4a**).



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2 Metaloporfirinas (**4b–e**)

Na síntese das *meso*-porfirinas metaladas, o composto **4a** (100,0 mg – 0,06 mmol) foi solubilizado em 20 mL de clorofórmio (CH_2Cl_2) num balão de 100 mL. Em seguida, a solução foi aquecida até atingir a temperatura de 60 °C, então o sal do metal de interesse [$\text{M}(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Cu e Zn}$); 1100,0 mg – 6,00 mmol) foi dissolvido em 20 mL de etanol e adicionado à mistura reacional, a qual foi mantida sob refluxo a temperatura de aproximadamente 80 °C por 3 h, sob atmosfera inerte (N_2). A reação foi monitorada por CCD, e quando não se observou mudanças na intensidade da mancha avermelhada, referente ao composto de interesse, a síntese foi interrompida. A seguir, fez-se uma partição líquido-líquido com água destilada (200 mL) e diclorometano (200 mL) para retirar o excesso de sal do metal que não reagiu e o DMF. O material foi então concentrado e purificado em coluna cromatográfica (2,5 cm de diâmetro e 25,0 cm de altura), utilizando gel de sílica e uma mistura de clorofórmio/etanol (98:2) como fase móvel. As porfirinas metaladas foram obtidas como um sólido violeta com rendimentos de 89% para **4b** (níquel porfirina, 92 mg), 79% para **4c** (cobalto porfirina, 82 mg), 83% para **4d** (cobre porfirina, 86 mg) e 65% para **4e** (zinco porfirina, 68,0 mg). Estas substâncias foram coletadas na primeira fração eluída da coluna, Figura 20.

3.4.2.1 Dados espectrométricos dos compostos **4b–e**.

4b: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,88 (t, 9H, $J = 6,3$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 72H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,64 (m, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,64 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 4,55 (d, 12H, $J = 4,8$ Hz, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 6,84–7,95 (28H, $\text{Ph}-\text{H}$), 8,77 (s, 8H, H β -pirrólico). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,08 (CH_3), 22,66 (CH_2-CH_3), 29,36–31,90 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$), 36,06 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 66,88 ($\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 111,67–158,73 ($\text{C}-\text{sp}^2$ de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3063, 2923, 2852, 1608, 1583, 1504, 1447, 1353, 1245, 1158, 1072, 999. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 416, 529. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Ni}$ [M^+] = 1727. Análise elementar (CNH) for $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Ni}$, observado: C = 79,56%, N = 2,21%, H = 9,38%; requerido: C = 78,59%, N = 3,24%, H = 8,29%.

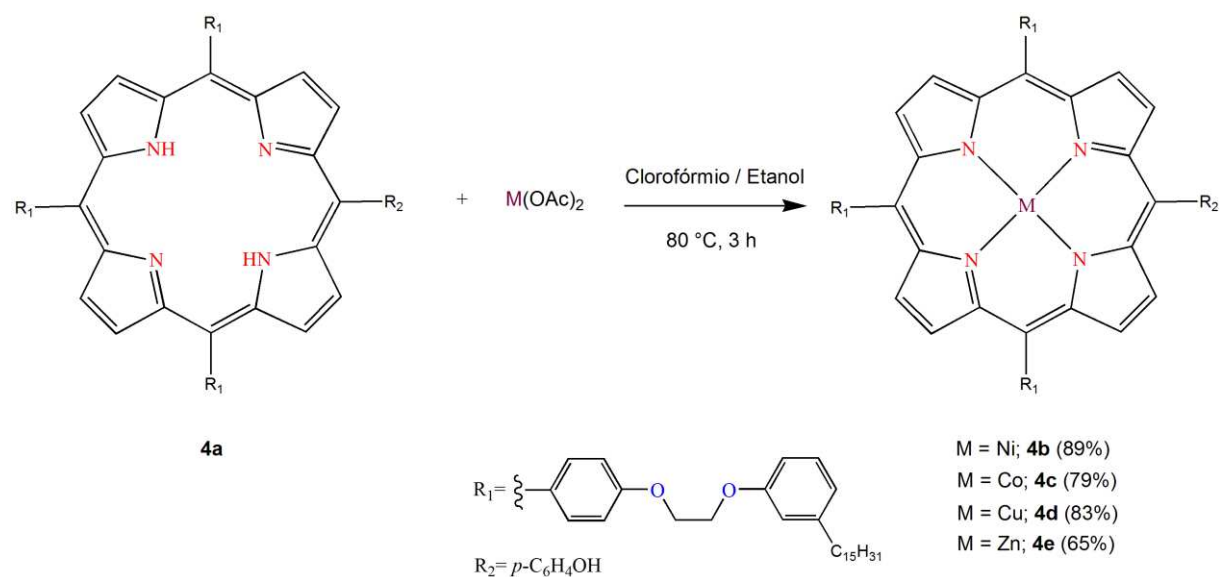
4c: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,87 (t, 9H, $J = 5,4$ Hz, CH_3), 1,25 (s, 72H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,53 (sinal largo, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,66 (sinal largo, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 4,53 (sinal largo, 12H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 6,89–8,16 (sinais largos, 28H, $\text{Ph}-\text{H}$), 8,67 (sinal largo, 8H, H β -pirrólico). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 13,69 (CH_3), 22,27 (CH_2-CH_3), 28,96–31,51 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$), 35,78 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 67,41 ($\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 111,48–158,44 ($\text{C}-\text{sp}^2$ de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3068, 2923, 2852, 1608, 1583, 1507, 1449, 1351, 1246, 1158, 1073, 1001. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 414, 530. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Co}$ [M^+] = 1727. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Co}$, observado: C = 77,77%, N = 3,39%, H = 8,45%; requerido: C = 78,57%, N = 3,24%, H = 8,29%.

4d: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,88 (t, 9H, $J = 6,0$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 72H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,64 (sinal largo, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,62 (sinal largo, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 4,46 (sinal largo, 12H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 6,86 (sinal largo, 6H, H de anel aromático). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,10 (CH_3), 22,66 (CH_2-CH_3), 29,36–31,89 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 36,07 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 66,45 ($\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 111,61–158,70 ($\text{C}-\text{sp}^2$ de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3067, 2923, 2852, 1607, 1583, 1504, 1447, 1345, 1245, 1158, 1072, 999. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 418, 542, 578. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cu}$ [M^+] = 1731. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cu}$, observado: C = 78,28%, N = 3,47%, H = 8,41%; requerido: C = 78,37%, N = 3,23%, H = 8,26%.

4e: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,86 (t, 9H, $J = 6,8$ Hz, CH_3), 1,28 (s, 72H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,64 (m, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,64 (t, $J = 7,8$ Hz, 6H, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 4,46 (d, 12H, $J = 3,3$ Hz, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 6,83–8,05 (28H, H de anel aromático), 8,86–8,94 (8H, H

β -pirrólico). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,27 (CH_3), 22,86 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 29,54–32,11 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_2$), 36,24 (Ph-CH_2), 68,51 ($\text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O}$), 111,83–159,03 (C-sp^2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 2922, 2851, 1603, 1583, 1507, 1448, 1245, 1174, 1159, 1070, 997. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 425, 552, 591. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{113}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$, observado: C = 77,47%, N = 3,50%, H = 8,20%; requerido: C = 78,28%, N = 3,23%, H = 8,26%.

Figura 20 – Metodologia para a obtenção dos complexos **4b–e** a partir da *meso*-porfirina **4a**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Síntese das Ftalocianinas Derivadas do LCC (5a–e)

O composto **5a** (ftalocianina livre) foi obtido a partir do aquecimento do composto **3** (200,0 mg – 0,48 mmol) em butan-1-ol (10 mL) sob agitação a 180 °C na presença de DBU (70,0 μL – 0,47 mmol) por 16 horas. Já para as metaloftalocianinas (**5b–e**) misturou-se 200,0 mg de **3** (0,48 mmol) e 40,0 mg do sal com o metal de interesse (M(OAc)_2 (M = Co, Zn, Ni e Cu; 0,18 mmol) em butan-1-ol (10 mL) na presença de DBU (70,0 μL – 0,47 mmol). A reação foi mantida sob agitação magnética a 180 °C por 16 horas, Figura 21. Após este tempo a mistura proveniente da reação foi resfriada, até atingir a temperatura ambiente, e em seguida adicionou-se 100 mL de etanol e o sólido obtido foi filtrado.

As ftalocianinas foram purificadas em coluna cromatográfica de gel de sílica e

clorofórmio (fase móvel), onde a primeira fração eluída apresentou os compostos de interesse (ftalocianinas **5a–e**). Um sólido azul-esverdeado foi obtido após as ftalocianinas serem concentradas por meio de um rotaevaporador cujos rendimentos foram de: 46% para **5a** (ftalocianina livre, 100 mg), 68% para **5b** (cobalto ftalocianina, 150 mg), 55% para **5c** (zinco ftalocianina, 120 mg), 63% para **5d** (níquel ftalocianina, 130 mg) e 73% **5e** (cobre ftalocianina, 154 mg).

3.5.1 Dados espectrométricos dos compostos **5a–e**.

5a: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : -3,86 (s, 2H, N-H), 0,84 (t, 12H, $J = 8,4$, CH_3), 1,16–1,38 (m, 96H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,76 (m, 8H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,76 (t, 8H, $J = 7,8$, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 7,13–8,62 (m, 28H, Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,10 (CH_3), 22,68 (CH_2-CH_3), 29,35–31,92 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 36,12 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 116,85–159,07 (C-sp 2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3292, 2922, 2852, 1607, 1583, 1523, 1467, 1338, 1250, 1140, 1093, 1014, 953, 742. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 342, 610, 643, 671, 704. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{116}\text{H}_{154}\text{N}_8\text{O}_4$ [M^+] = 1724. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{116}\text{H}_{154}\text{N}_8\text{O}_4$, observado: C = 80,85%, N = 6,51%, H = 9,18%; requerido: C = 80,79%, N = 6,50%, H = 9,00%.

5b: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,86 (t, 12H, $J = 7,1$ Hz, CH_3), 1,25 (s, 96H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,59 (m, 8H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,62 (t, 8H, $J = 7,7$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 6,83–7,70 (m, 28H, Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,42 (CH_3), 22,92 (CH_2-CH_3), 29,48–32,15 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 35,95 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 109,38–162,20 (C-sp 2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3067, 2922, 2852, 1609, 1583, 1468, 1337, 1248, 1142, 1095, 1059, 960, 750. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 329, 613, 675. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}$ [M^+] = 1781. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}$, observado: C = 78,81%, N = 5,62%, H = 9,24%; requerido: C = 78,21%, N = 6,29%, H = 8,60%.

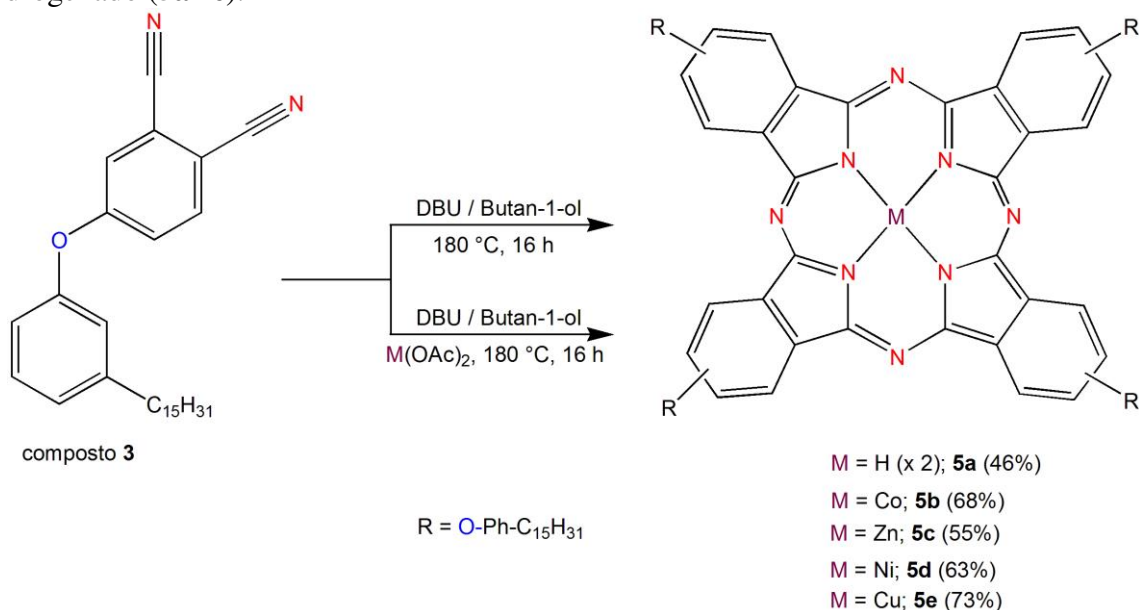
5c: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,86 (t, 12H, $J = 6,7$ Hz, CH_3), 1,18 (s, 96H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,65 (m, 8H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,62 (t, 8H, $J = 7,4$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 6,88–7,79 (m, 28H, Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,32 (CH_3), 22,91 (CH_2-CH_3), 29,58–32,20 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 35,85 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 111,79–154,78 (C-sp 2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3065, 2922, 2852, 1607, 1581, 1485, 1337, 1248, 1142, 1045, 948, 744. UV-vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$), nm: 346, 617, 684. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ [M^+] = 1787. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$, observado: C

= 77,90%, N = 4,96%, H = 9,08%; requerido: C = 77,93%, N = 6,27%, H = 8,57%.

5d: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,84 (t, 12H, $J = 6,5$ Hz, CH_3), 1,17–1,27 (m, 96H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,74 (m, 8H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,72 (d, 8H, $J = 7,5$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 7,08–7,76 (m, 28H, Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,29 (CH_3), 22,88 (CH_2-CH_3), 29,56–32,13 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 36,31 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 116,91–158,56 (C- sp^2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3066, 2921, 2852, 1608, 1581, 1485, 1336, 1250, 1142, 1060, 948, 744. UV-vis (λ_{max} /nm, CHCl_3): 336, 612, 675. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni}$ [M^+] = 1781. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni}$, observado: C = 77,41%, N = 6,27%, H = 8,85%; requerido: C = 78,22%, N = 6,29%, H = 8,60%.

5e: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 0,87 (t, 12H, $J = 6,7$ Hz, CH_3), 1,26 (s, 96H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$), 1,61 (m, 8H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2,63 (t, 8H, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2$), 6,88–7,72 (m, 28H, Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 14,33 (CH_3), 22,92 (CH_2-CH_3), 29,59–32,16 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2$), 35,97 ($\text{Ph}-\text{CH}_2$), 108,94–153,87 (C- sp^2 de anel aromático). IV (KBr), cm^{-1} : 3067, 2921, 2852, 1607, 1582, 1467, 1343, 1250, 1143, 1052, 957, 746. UV-vis (CHCl_3 , λ_{max}) nm: 342, 617, 683. EM (MALDI-TOF), m/z para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$ [M^+] = 1786. Análise elementar (CNH) para $\text{C}_{116}\text{H}_{152}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$, observado: C = 78,68%, N = 6,40%, H = 8,71%; requerido: C = 78,01%, N = 6,27%, H = 8,58%.

Figura 21 – Esquema reacional de síntese das ftalocianinas derivadas do cardanol hidrogenado (**5a–e**).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos Compostos 1, 2 e 3

Os compostos **1–3** apresentam grande importância e relevância na síntese de porfirinas e ftalocianinas derivadas do cardanol hidrogenado, por serem os precursores imediatos destas macromoléculas. Estes compostos foram obtidos por meio de procedimentos já descritos na literatura [70,85–88], com algumas modificações, e caracterizados pelas técnicas convencionais de CG–EM, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, infravermelho (IV) e RMN ¹H. Porém, nessa etapa do trabalho, a discussão focou principalmente nas diferenças observadas entre os processos de purificação utilizados, cromatografia em coluna e recristalização, bem como as vantagens e desvantagens observadas em cada um deles. Os dados relativos ao rendimento, pureza, tempo e os resíduos gerados em cada processo são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre os métodos de purificação utilizados na obtenção dos precursores da porfirina assimétrica e da ftalocianina.

Compostos	Cromatografia em coluna (Método A)					Recristalização (Método B)				
	Massa obtida (%)	Pureza (%)	Tempo gasto (h)	Resíduo gerado		Massa obtida (%)	Pureza (%)	Tempo gasto (h)	Resíduo gerado	
				Sílica (g)	Solvente (mL)				Sílica (g)	Solvente (mL)
1	89	95	4	230	1600	86	97	2	0	200
2	6h 62	97	5	230	2000	56	98	3	0	200
	30h 38	98	5	230	2000	58	80	3	0	200
3	86	88	6	120	1000	50	99	4	0	20

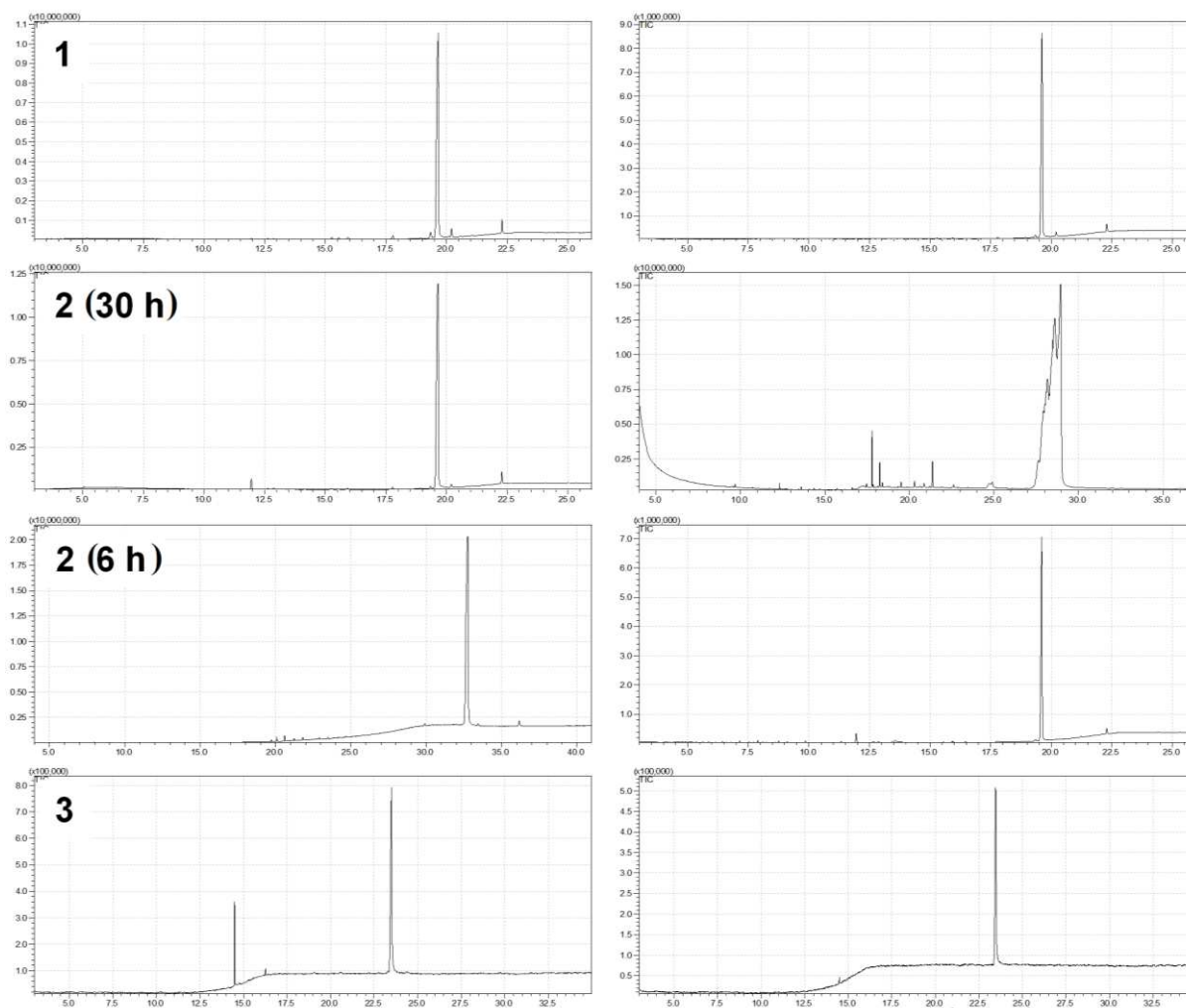
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Tabela 1, podemos verificar que os processos de purificação, cromatografia em coluna e recristalização, apresentaram boa eficiência e que a recristalização por ser um método simples evitou a utilização de sílica gel, ou outra fase estacionária, além

de reduzir significativamente o uso de solvente.

Em relação a pureza dos compostos, a recristalização mostrou ser um processo tão eficiente quanto a purificação em coluna cromatográfica, Figura 22. O composto **3**, por exemplo, foi obtido com 99% de pureza na recristalização, enquanto que na cromatografia em coluna foi obtido com 88% de pureza, isto representa um aumento na eficiência de 12%. Resultados semelhantes foram apresentados por Székely e colaboradores [89], que desenvolveram uma metodologia para a purificação de um medicamento com base no processo de recristalização, mostrando que esta técnica pode ser aplicada para a remoção de impurezas em produtos que exigem elevado grau de pureza.

Figura 22 – Cromatogramas dos precursores derivados do cardanol hidrogenado após purificação em coluna cromatográfica (esquerda) e por recristalização (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda com base na Tabela 1, podemos verificar que o processo de purificação

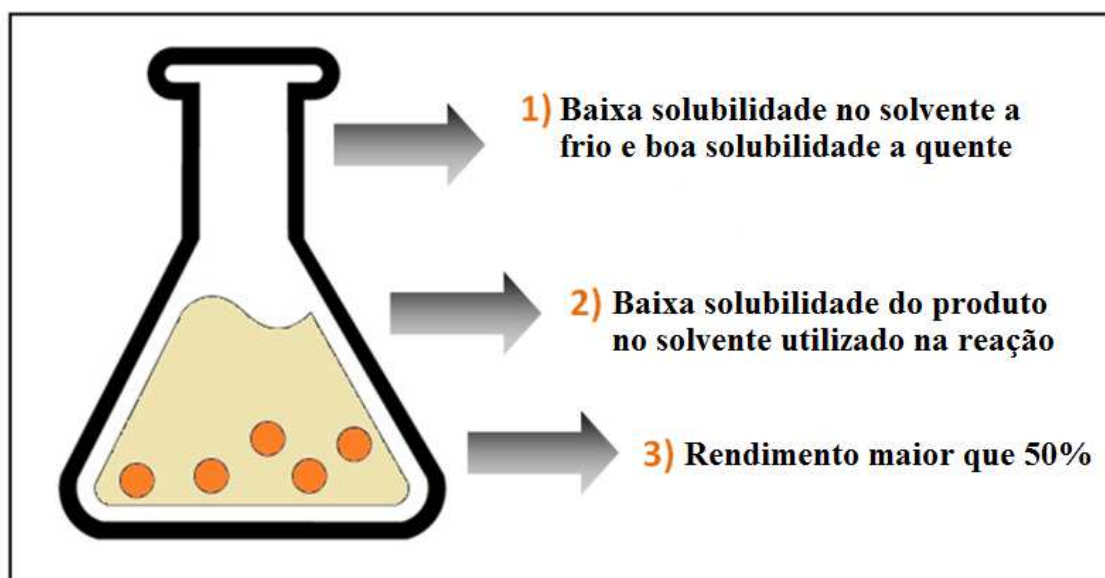
utilizando recristalização, emprega uma quantidade mínima de solvente, quando comparado com cromatográfica em coluna. Por exemplo, para o composto **3**, 4-(3-pentadecilfenoxi) ftalonitrila, houve uma expressiva redução na quantidade de solvente utilizado como eluente, de 1000 mL para apenas 20 mL, entre os processos de purificação empregados. Outra vantagem que o processo de recristalização apresenta frente a cromatografia em coluna, se deve principalmente a não utilização de gel de sílica e a possibilidade de reaproveitar o solvente proveniente da purificação dos compostos de interesse por meio de sua destilação. Estes resultados estão de acordo com o primeiro princípio da química verde [90], que visa promover uma redução na geração de resíduos.

Ao avaliarmos o tempo gasto em cada processo de purificação, notou-se que a recristalização foi mais eficiente e necessitou de menos tempo para a obtenção dos compostos de interesse. Esses resultados mostram que esta metodologia é mais barata, por utilizar uma quantidade menor de solvente e não fazer uso de gel de sílica. Outro ponto importante nesta técnica se deve ao baixo consumo de energia necessária para reciclar o solvente utilizado na purificação, neste caso metanol (p.e. 65 °C). A grande vantagem do uso de metanol é que este solvente pode ser obtido a partir de fontes naturais e renováveis, o que contribui ainda mais para a sustentabilidade do processo geral. Nessa perspectiva, Haider e colaboradores [91], mostraram que este solvente pode ser obtido a partir de uma metodologia eficiente "verde" pela reação catalítica de glicerol, que é um subproduto da indústria do biodiesel.

Apesar de ser uma técnica simples, para uma recristalização eficiente, alguns cuidados devem ser tomados com relação a purificação de compostos à base de cardanol hidrogenado. Normalmente, em processo de recristalização convencionais, a mistura reacional é completamente solubilizada no solvente quente e que após o lento resfriamento da solução, o sólido puro é obtido por filtração. Neste trabalho, quando uma quantidade suficiente de solvente foi capaz de solubilizar completamente a mistura proveniente da reação, foi observado que no material cristalizado o composto de interesse encontrava-se impuro dificultando assim a sua purificação. Verificou-se ainda que quando a quantidade de solvente utilizada não era suficiente para solubilizar a mistura completamente, houve a formação de duas fases, uma com o produto puro (incolor) e outra com a impureza e resquícios de produto (amarelada). Na sequência, a fase incolor foi resfriada e um sólido branco (composto puro) foi obtido após filtração. Depois de repetir o processo por mais duas vezes, verificou-se que não era mais possível extrair o produto remanescente na fase amarelada, e então o processo de purificação foi concluído.

As condições ideais para uma recristalização eficiente são descritas na Figura 23. Em primeiro lugar, é importante que se defina um solvente adequado para a recristalização de um composto. Para o presente estudo, testes de solubilidade foram realizados com os principais solventes orgânicos utilizados em nosso laboratório (etanol, DMF, acetato de etila, clorofórmio e metanol), procurando dentre estes aquele que, ao mesmo tempo, promovesse uma baixa solubilidade do composto de interesse a temperatura ambiente, e que ao ser aquecido permitisse a completa solubilização do produto alvo da reação [77]. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o solvente mais adequado para a recristalização dos compostos derivados do cardanol hidrogenado (1–3) era o metanol.

Figura 23 – Condições favoráveis para uma recristalização mais eficiente dos compostos derivados do cardanol hidrogenado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

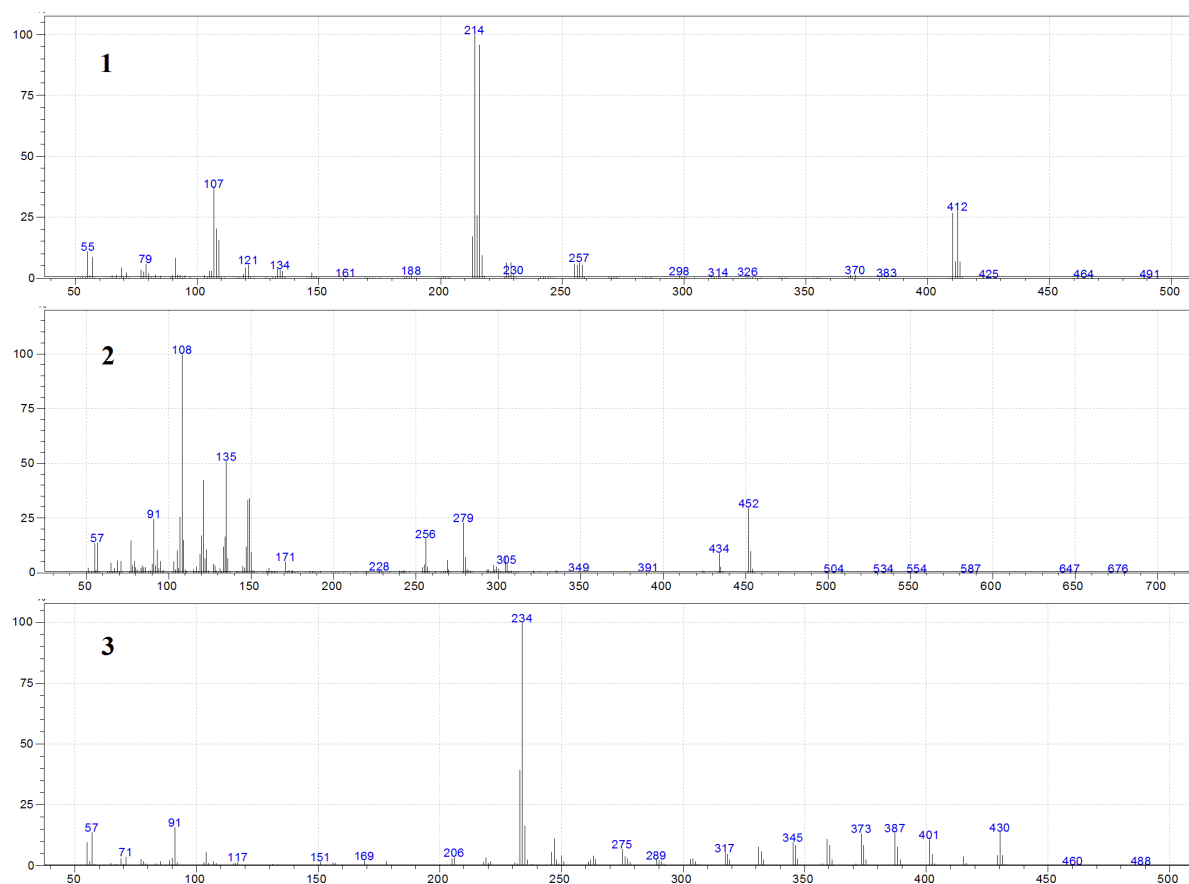
O segundo ponto importante a ser observado quando se escolhe purificar um material por recristalização é a condição de que o produto de interesse seja pouco solúvel no solvente utilizado na reação à temperatura ambiente. Para isso, a via sintética tem de ser planejada de forma a facilitar a purificação de um composto através da verificação das propriedades dos produtos, bem como propor metodologias alternativas que visem melhorar rendimentos e diminuir o tempo reacional. Neste caso em particular, para o composto **2** observou-se que a substituição da base e do solvente (K_2CO_3 e acetona, respectivamente) utilizado em outros estudos [70, 92–94], por KOH e DMF, permitiu obter o produto de interesse em um solvente no qual apresenta baixa solubilidade a temperatura ambiente

(DMF), em apenas 6 h e com 62% de rendimento. Quando apenas a base foi substituída, K_2CO_3 por KOH, foi observado um rendimento de apenas 25%. Esta diminuição pode estar associada com a reação lateral do tipo ácido-base entre a acetona e o KOH presentes no meio reacional. Portanto, neste novo procedimento o DMF não é afetado pela presença de uma base forte, proporcionando assim rendimentos mais elevados para o composto **2**.

Em resumo, o composto **2** proveniente da reação de 30 h e da purificação por recristalização, apresentou uma diminuição na pureza de aproximadamente 18% quando comparado a purificação em coluna cromatográfica. Isto ocorre, provavelmente, devido ao baixo rendimento observado neste processo reacional (38%), e como consequência o processo de recristalização foi menos eficaz.

Os espectros de massa apresentados na Figura 24, mostram picos com m/z (razão massa/carga) que confirmam a obtenção dos compostos **1**, **2** e **3** derivados do cardanol.

Figura 24 – Espectros de massa dos compostos **1**, **2** e **3**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O composto **1**, de fórmula molecular $C_{23}H_{39}BrO$, apresentou alguns picos de mesma intensidade com diferença de apenas duas unidades em m/z , são eles: picos em 412 e 410, os

quais são referentes ao íon molecular, e picos em 214 e 216, pico base. Estes picos indicam que um átomo de bromo está presente na molécula em estudo, já que o bromo é encontrado na natureza como uma mistura de isótopos com uma razão de aproximadamente 1:1 (Br^{79} 50,69% e Br^{81} 49,31%) [95]. Para os compostos **2** e **3**, foram observados os picos com m/z iguais a 452 e 430, respectivamente. Estes picos são compatíveis com as massas esperadas para o composto aldeído e para a ftalonitrila, ambos derivados do cardol hidrogenado.

4.2 Caracterização dos Compostos **4a–e** (novas Porfirinas assimétricas) e **5a–e** (Ftalocianinas)

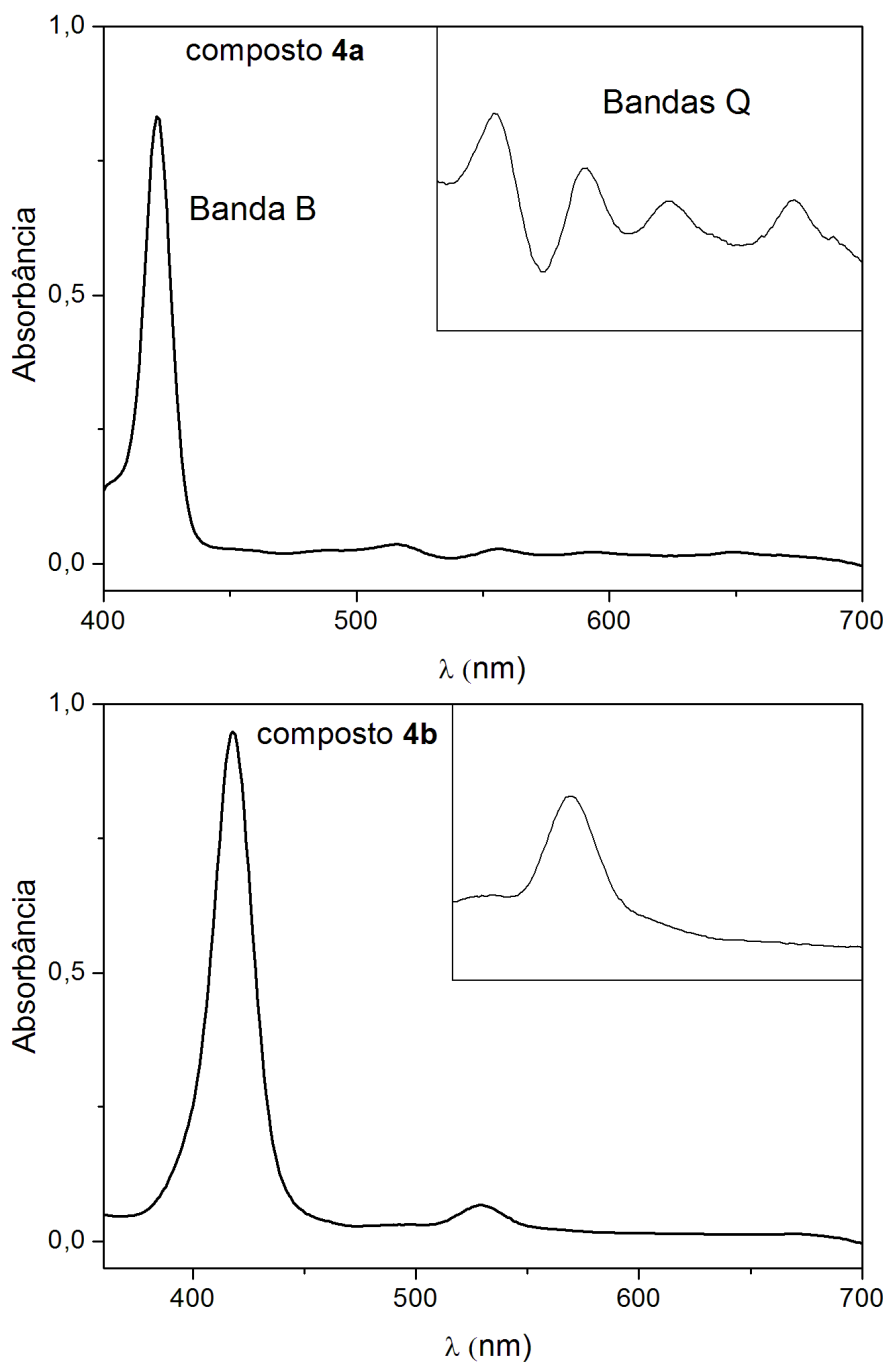
4.2.1 UV–vis

Porfirinas e ftalocianinas absorvem a radiação na região espectral do UV–visível (λ entre 380–780 nm) de forma bastante peculiar e quando não apresentam metais complexados aos nitrogênios internos (base livre) podemos observar cinco bandas de absorção distintas. Em porfirinas, a banda de maior intensidade é denominada de “Soret” ou B, já nas ftalocianinas observa-se que as bandas Q são mais intensas do que a banda “Soret”. Isto ocorre devido as bandas Q, em ftalocianinas, corresponderem a transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ do orbital HOMO para o LUMO [21, 96 e 97].

Os espectros de absorção das novas porfirinas, **4a–e** em diclorometano, mostraram a presença de uma banda intensa em aproximadamente 420 nm, “Soret” ou banda B, e bandas de menor intensidade denominadas de bandas Q. Para a porfirina base livre (**4a**), foram observados quatro bandas Q, enquanto que as porfirinas metaladas apresentaram entre uma (**4b** e **4c**) e duas (**4d** e **4e**) bandas Q. A Figura 25 mostra os espectros de absorção das porfirinas **4a** e **4b**, onde a comparação destes espectros confirmam a eficiência do processo de metalação da porfirina base livre. Esta afirmação está baseada, principalmente, na diminuição do número de bandas Q para as metaloporfirinas.

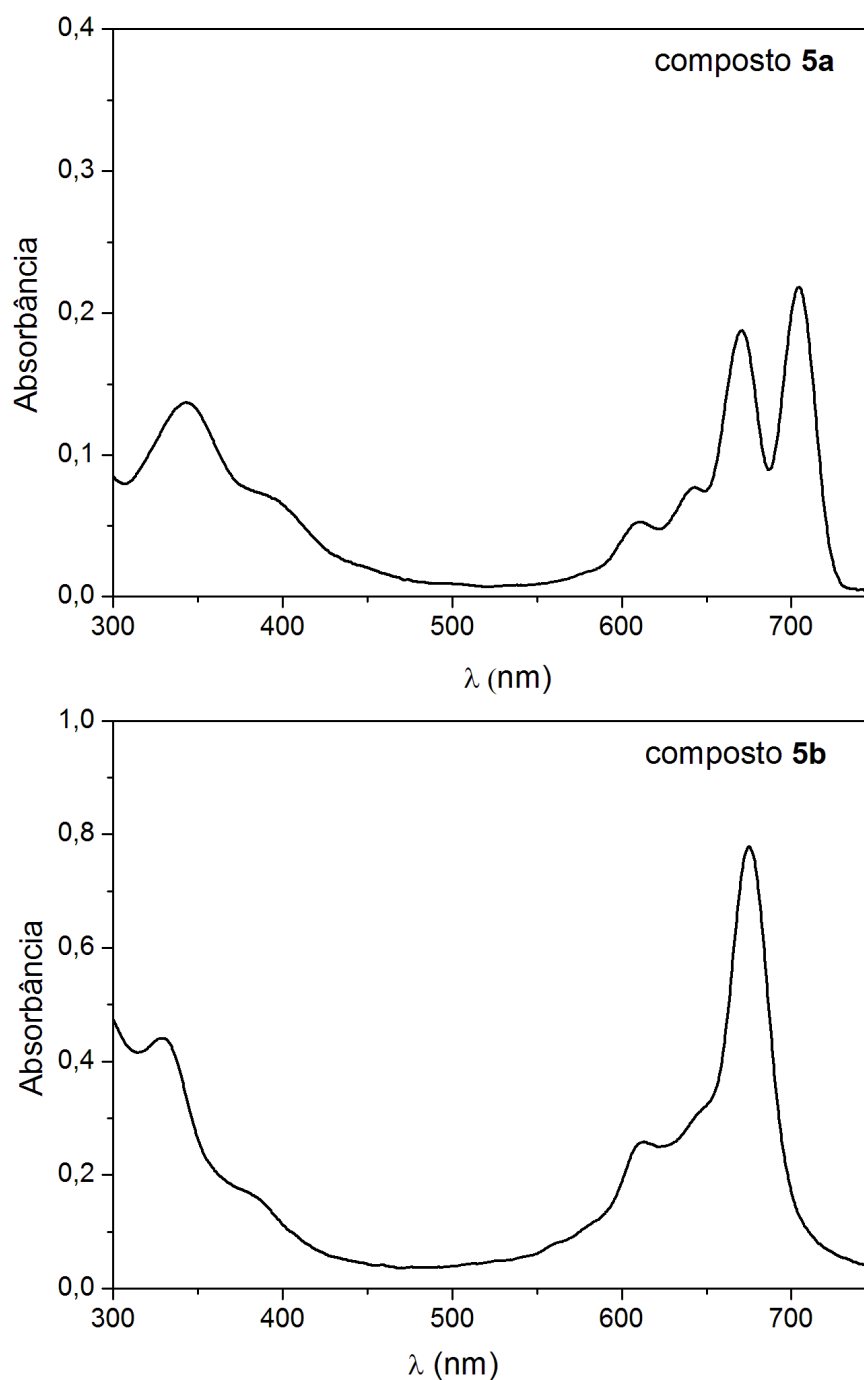
Já para as ftalocianinas **5a–e**, foi observado que algumas bandas Q são mais intensas que a banda B. Além disso, a ftalocianina base livre (**5a**) apresentou quatro bandas Q e, assim como observado nos espectros das metaloporfirinas, as metaloftalocianinas apresentaram uma redução no número de bandas Q, as quais variaram de quatro bandas (**5a**) para apenas duas bandas (**5b–e**). A Figura 26 mostra os espectros de absorção na região do UV–vis para as ftalocianinas **5a** e **5b**, onde as bandas observadas indicam a eficiência do processo de metalação.

Figura 25 – Espectros UV-vis da nova porfirina assimétrica livre (**4a**) e metalada com Níquel (**4b**).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A inserção de íons metálicos no núcleo de porfirinas e ftalocianinas promovem uma modificação quanto ao número de bandas Q devido a mudanças na simetria do composto. Em complexos, a diminuição no número de bandas espectrais sugere que houve um aumento na simetria da molécula relativa à forma base livre, e geralmente uma molécula mais simétrica contém um maior número de estados degenerados e, conseqüentemente, apre-

Figura 26 – Espectros UV–vis da ftalocianina livre (**5a**) e metalada com cobalto (**5b**).

Fonte: Elaborado pelo autor.

senta espectros mais simples, ou seja, observamos um número menor de bandas de absorção [98]. Essa diminuição na quantidade de bandas Q podem estar associadas a participação dos orbitais do metal nas transições permitidas dos elétrons π (aumento da simetria da molécula). Além disso, a banda B pode sofrer deslocamentos para maiores ou menores comprimentos

de onda (λ), o que dependerá do metal empregado e das cadeias incorporadas ao macrociclo.

As informações que mostram os máximos de absorção (bandas Soret e Q) para os compostos sintetizados são apresentados na Tabela 2. Nela pode-se notar que a *meso*-porfirina base livre (**4a**) apresentou cinco bandas de absorção, enquanto que seus análogos metalados apresentaram entre duas e três bandas (**4b–e**). Resultados similares foram observados para as ftalocianinas, onde a ftalocianina livre (**5a**) apresentou cinco bandas de absorção, já nas ftalocianinas metaladas **5b–e** foram observadas apenas três bandas no UV–vis.

Tabela 2 – Absorções máximas das bandas B e Q das porfirinas assimétricas e ftalocianinas derivadas do cardanol.

Compostos	Banda B (λ , nm)	Bandas Q (λ , nm)
4a	421	516, 557, 592 e 649
4b	416	529
4c	414	530
4d	418	542 e 578
4e	425	552 e 591
5a	342	610, 643, 671 e 704
5b	329	613 e 675
5c	346	617 e 684
5d	336	612 e 675
5e	342	617 e 683

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os efeitos observados nos deslocamentos da banda B dependem em parte da configuração eletrônica do metal. Normalmente, metais que apresentam os orbitais d totalmente preenchidos interagem com o orbital HOMO de porfirinas e ftalocianinas de forma repulsiva, diminuindo o *gap* de energia entre o HOMO e o LUMO. Nestes casos nota-se um deslocamento da banda B (soret) para regiões de mais baixa energia (maior λ). Porém, quando o metal não apresenta seus orbitais d totalmente preenchidos, como o cobalto II, ocorre transferência de carga metal-ligante (MLCT) aumentando a diferença de energia entre o orbital molecular HOMO e o LUMO. Devido a este aumento no *gap* de energia a banda B é deslocada para regiões de alta energia (menor λ) [99].

4.2.2 Infravermelho (IV)

As análises dos espectros na região do infravermelho (IV) apontaram um conjunto de bandas características que contribuíram para a caracterização das porfirinas assimétricas **4a–e** e das ftalocianinas **5a–e**, Tabela 3. Dentre essas bandas, podemos destacar as de deformação axial em 3319 cm^{-1} , observada para a porfirina livre e em 3292 cm^{-1} para a ftalocianina livre, banda de deformação angular em 967 cm^{-1} para a porfirina livre, e 1014 cm^{-1} para a ftalocianina livre, que indicam a presença da ligação N–H, além da banda de deformação axial referente a ligação C–N na faixa espectral de $1353\text{--}1336\text{ cm}^{-1}$, as quais confirmam a presença do grupamento pirrólico nas porfirinas e indólico nas ftalocianinas. Nesta análise também foi possível observar as bandas de deformação axial referente as ligações C–H de sistemas aromáticos ($3068\text{--}3034\text{ cm}^{-1}$), e referente as ligações entre carbonos (C=C) dos grupos aromáticos ($1608\text{--}1448\text{ cm}^{-1}$), além das bandas de deformação axial entre 2923 e 2848 cm^{-1} referente as ligações C–H de cadeias alifáticas.

Tabela 3 – Dados das regiões de transmitância da radiação IV (cm^{-1}) e atribuição de seus respectivos grupos.

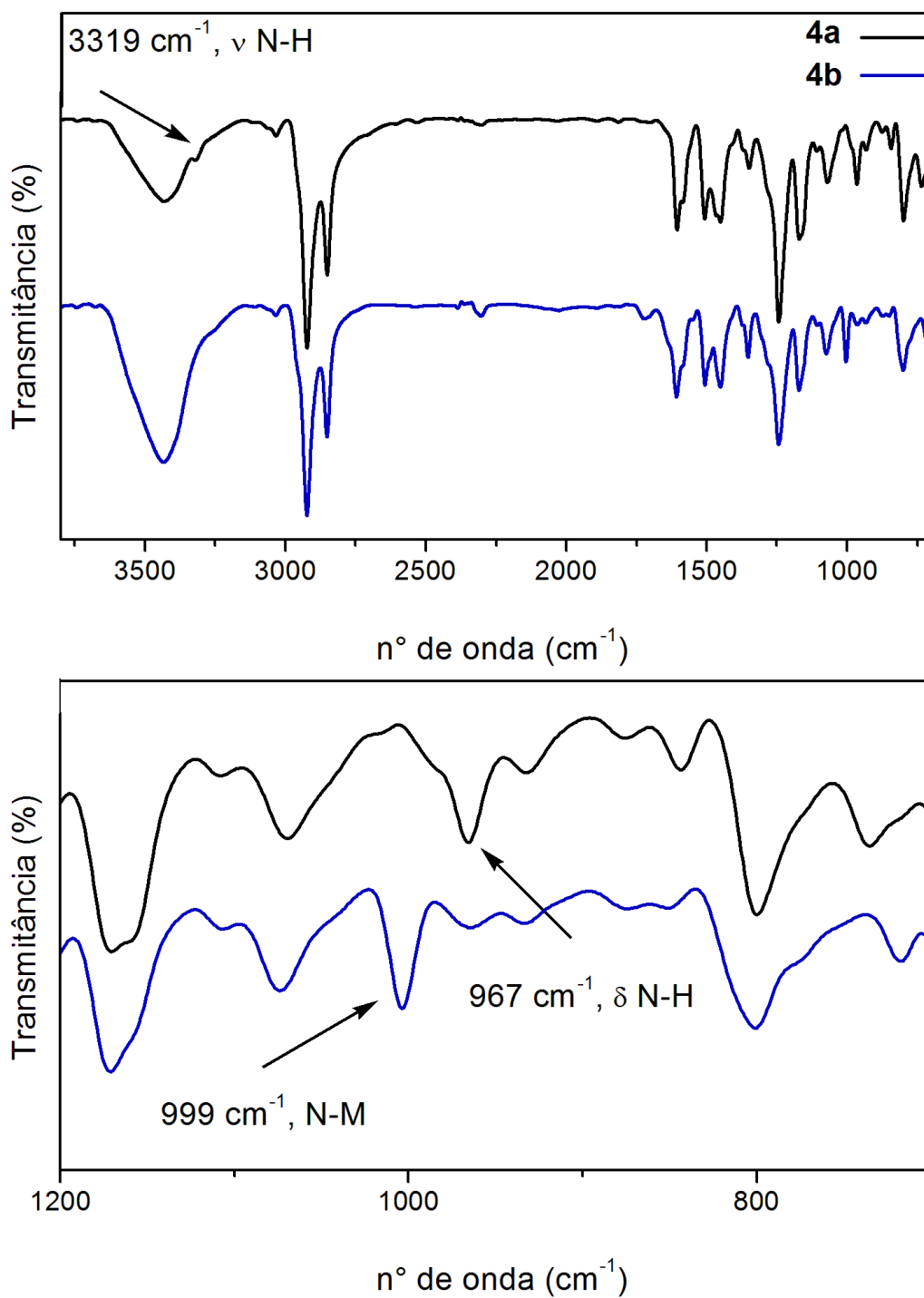
4a	4b	4c	4d	4e	5a	5b	5c	5d	5e	Atribuição
3319	–	–	–	–	3292	–	–	–	–	v N–H
3067	3063	3068	3067	3059	3068	3067	3065	3066	3067	v C–H (Ar)
2923	2923	2923	2923	2922	2922	2922	2922	2921	2921	v C–H (Ali)
1607	1608	1608	1607	1603	1607	1609	1607	1608	1607	v C–C (Ar)
1350	1353	1351	1345	1338	1338	1337	1337	1336	1343	v C–N
1244	1245	1246	1245	1245	1250	1248	1248	1250	1250	v Ar–O–C
967	–	–	–	–	1014	–	–	–	–	δ N–H
–	999	1001	999	997	–	1059	1045	1060	1052	N–M

Fonte: Elaborado pelo autor.

A metalação da *meso*-porfirina foi confirmada pela ausência das bandas referentes à deformação axial em 3319 cm^{-1} e angular em 967 cm^{-1} da ligação N–H e do surgimento de uma banda em torno de 1000 cm^{-1} atribuída à substituição dos hidrogênios centrais da *meso*-porfirina pelo íon metálico, Figura 27 [100]. Já para a ftalocianina livre (**5a**), os dados obtidos mostraram a eficiência do processo de metalação devido a ausência das bandas referentes à deformação axial em 3292 cm^{-1} e angular em 1014 cm^{-1} da ligação

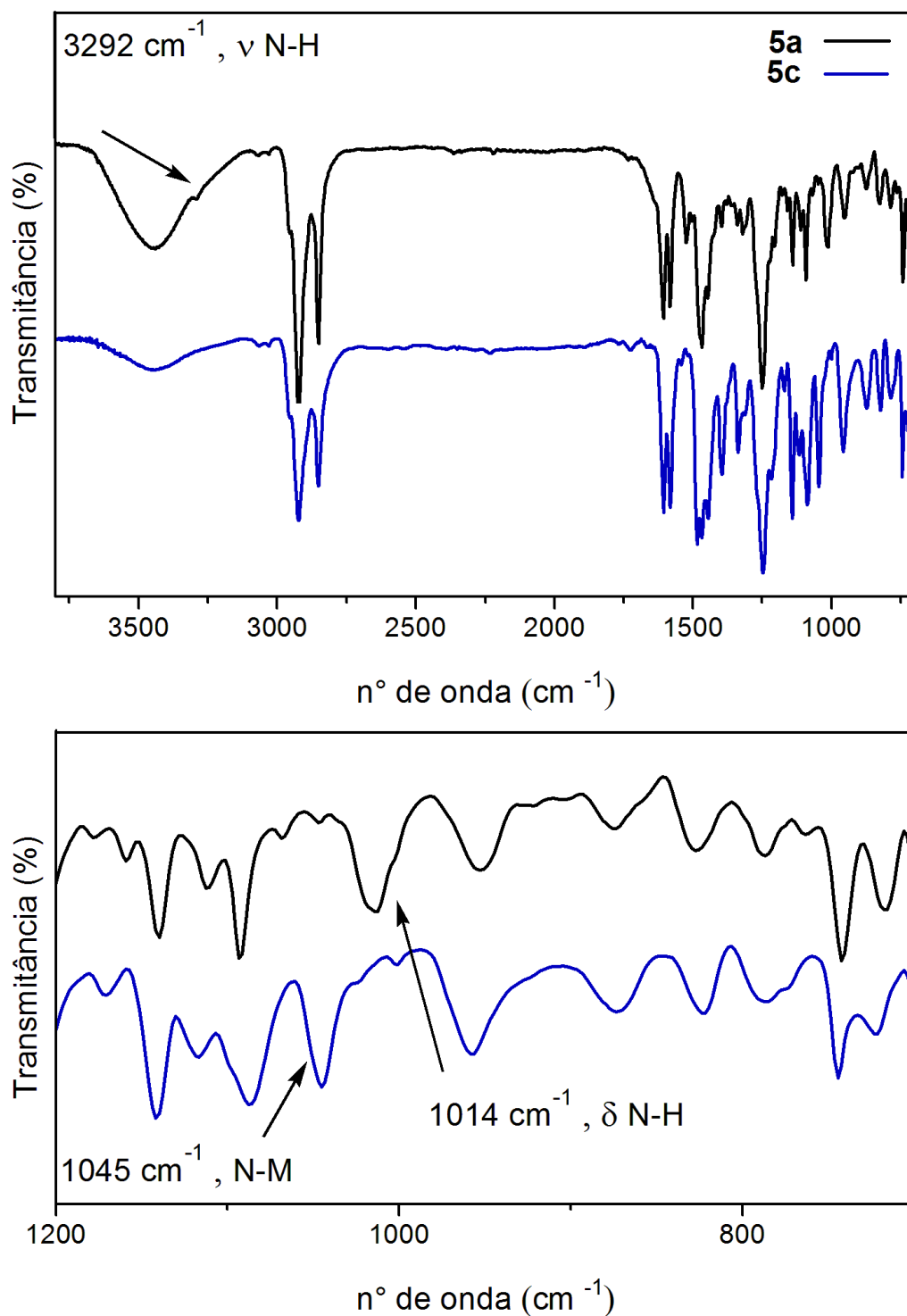
N-H e do surgimento de uma banda em torno de 1045 cm^{-1} (**5c**) atribuída ao estiramento da ligação Metal-N, Figura 28.

Figura 27 – Espectros na região do infravermelho da nova porfirina assimétrica livre (**4a**, espectro na parte superior) e da metaloporfirina de níquel (**4b**, espectro na parte inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Espectros na região do infravermelho da ftalocianina livre (5a) e da ftalocianina metalada com zinco (5c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 RMN ¹H e ¹³C

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C mostraram sinais que indicam a presença de

grupos característicos das porfirinas assimétricas e das ftalocianinas alvo deste trabalho. A avaliação do desdobramento, da integração, da constante de acoplamento e da posição dos sinais no RMN ^1H , nos permitiu confirmar a obtenção da *meso*-porfirina assimétrica base livre (**4a**) e de seus análogos metalados com níquel (**4b**), cobalto (**4c**), cobre (**4d**) e zinco (**4e**), bem como das ftalocianinas base livre (**5a**), metalada com cobalto (**5b**), zinco (**5c**), níquel (**5d**) e cobre (**5e**). Foi observado que, além de pequenas diferenças nos deslocamentos dos sinais de alguns hidrogênios, a principal informação que permitiu a atribuição da inserção do metal no centro da *meso*-porfirina assimétrica advém da ausência do sinal referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios das duas unidades pirrólicas em -2,73 ppm [101].

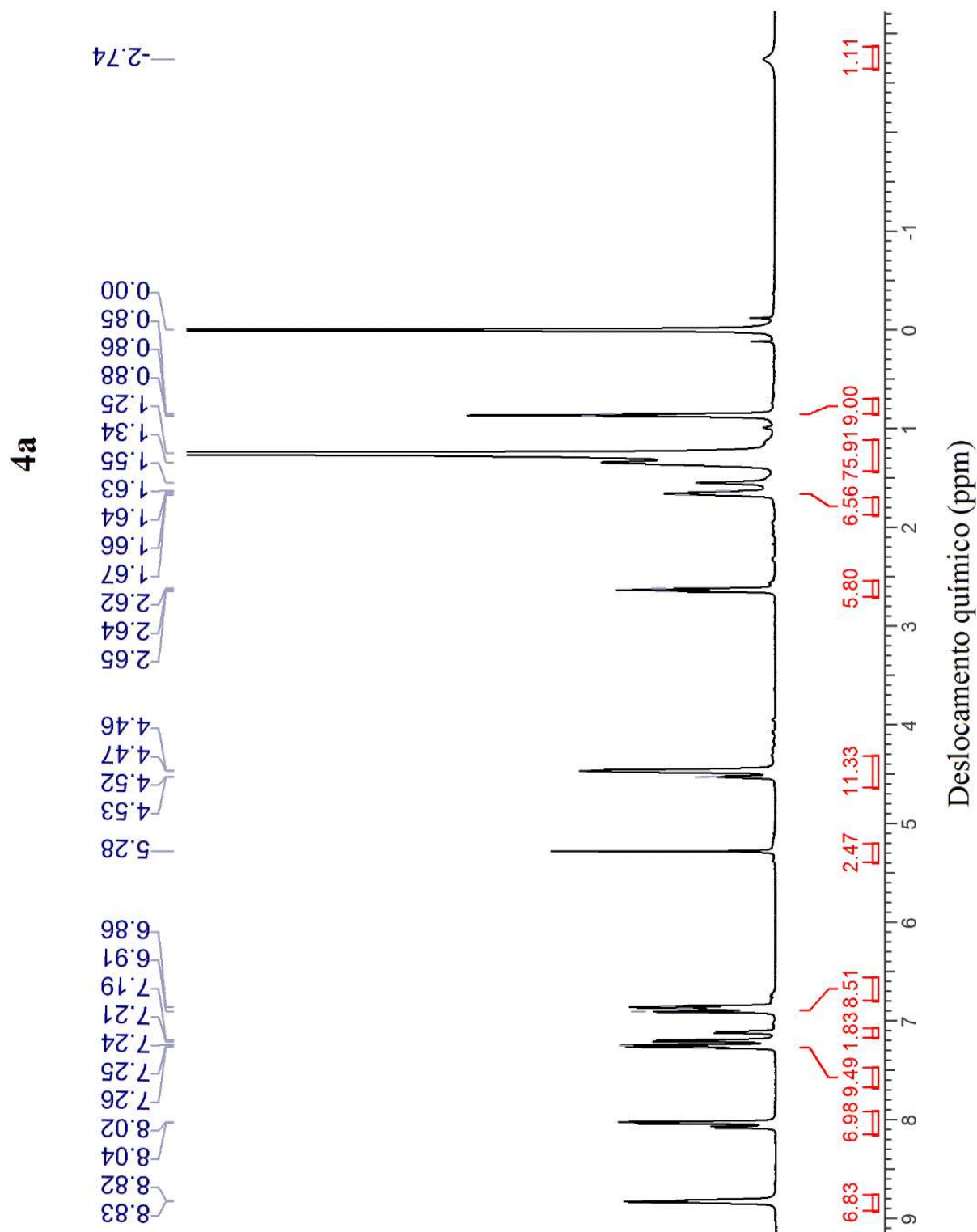
A inspeção do espectro de RMN ^1H da porfirina **4a**, Figura 29, mostra claramente a presença dos grupos característicos da molécula de porfirina devido aos seguintes sinais: Singlete em 8,84 ppm correspondente a 8H β -pirrólicos, estes hidrogênios são os mais desblindados devido a anisotropia do núcleo porfirínico. Dubleto em 8,08 ppm ($J = 8,0$ Hz) correspondente a 2H do grupo fenólico. Duplo dubleto em 8,03 ppm ($J = 1,5$ e 8,0 Hz) correspondente a 6H do anel aromático (H_1), o hidrogênio H_1 também é desprotegido pelo efeito anisotrópico, porém, esse efeito sobre o átomo é menos efetivo.

Dubleto em 4,51 ppm ($J = 4,5$ Hz) atribuído a 12H ligados a carbonos oxigenados com hibridização sp^3 , H_a e H_b . O oxigênio, por ser mais eletronegativo, diminui a densidade eletrônica dos átomos de hidrogênios, fazendo com que estes apresentem maiores deslocamentos químicos. Tripleto em 2,63 ppm ($J = 8,0$ Hz) referente a 6H da cadeia pentadecílica (H_c), dos hidrogênios da cadeia alifática, este por estar ligado diretamente ao anel benzênico é mais desprotegido devido ao efeito anisotrópico.

Singlete intenso em 1,25 ppm correspondente a 72H da região central da cadeia pentadecílica. Tripleto em 0,86 ppm ($J = 6,5$ Hz) referente a 9H do grupo metila (CH_3) e singlete em -2,74 ppm atribuído a 2H remanescentes dos grupos pirrólicos (internos ao macrociclo), por se localizarem no centro do macrociclo, esses hidrogênios são fortemente protegidos pela corrente de elétrons do anel proveniente da deslocalização de 9 pares de elétrons π .

Este conjunto de informações indicam que a porfirina **4a** é um composto assimétrico do tipo A_3B , ou seja, apresenta três grupos laterais provenientes do aldeído derivado do cardanol (composto **3**) e um grupo lateral proveniente do *p*-hidróxibenzaldeído.

Figura 29 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da nova *meso*-porfirina assimétrica **4a**, em CDCl_3 .

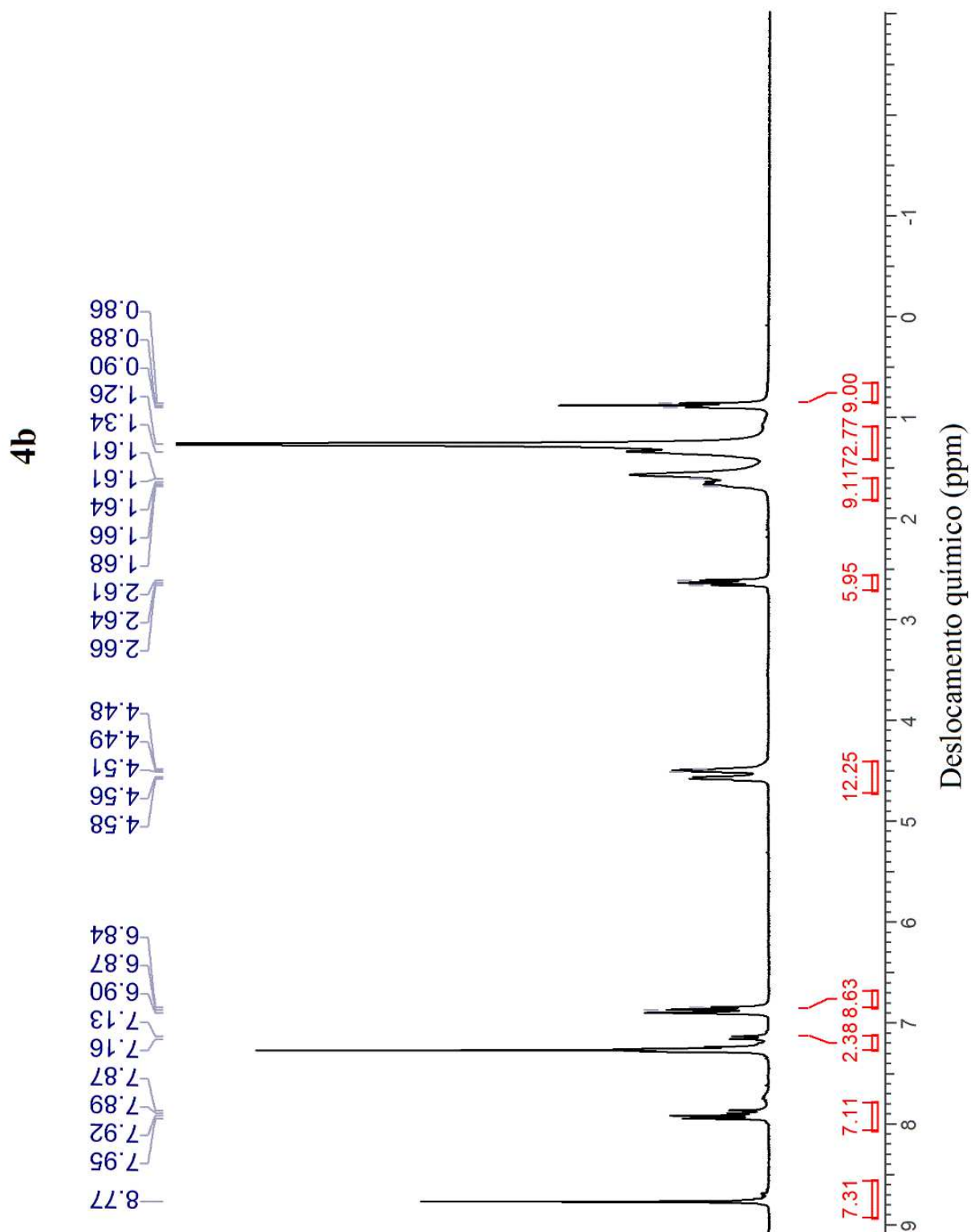


Fonte: Elaborado pelo autor.

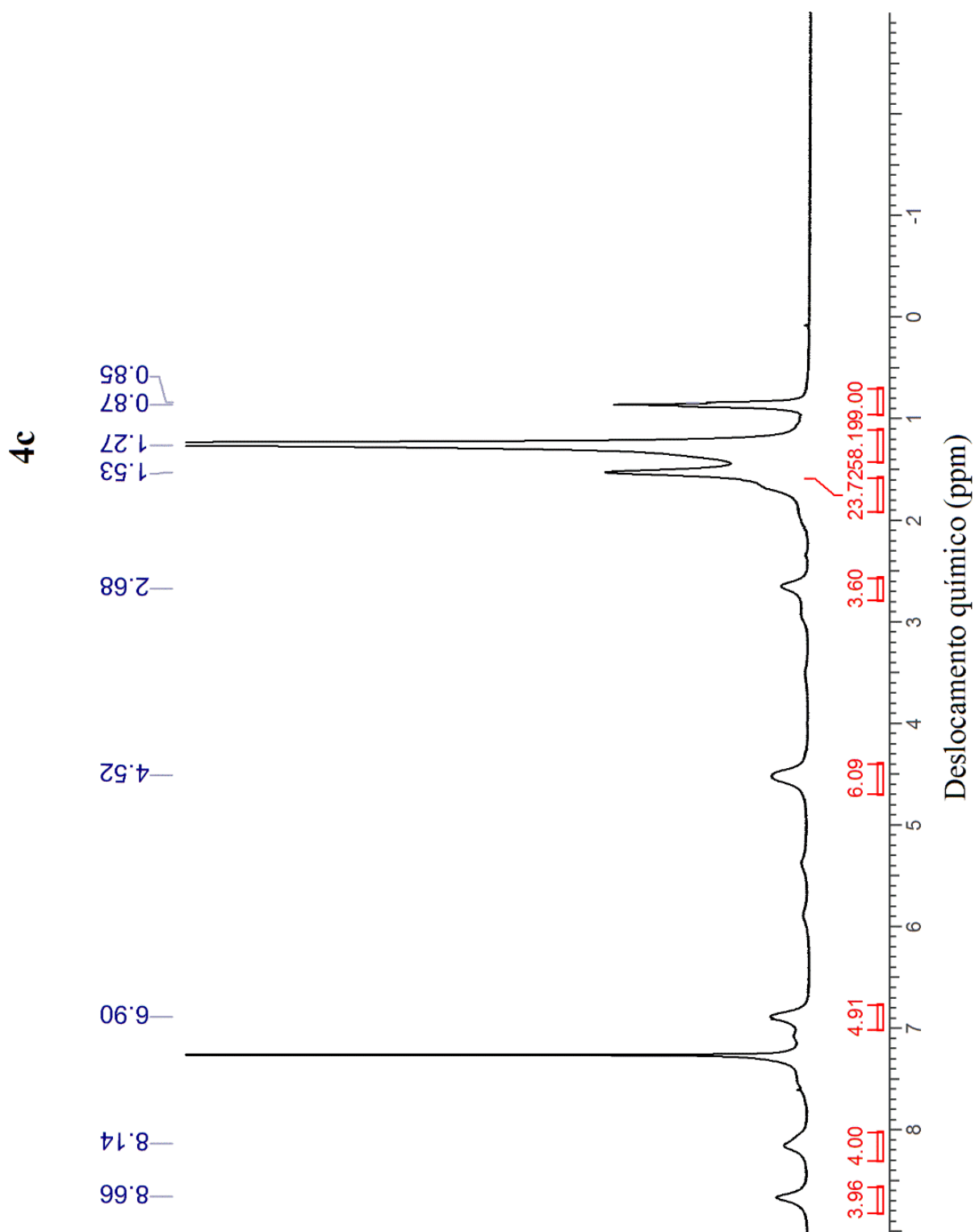
Em metaloporfirinas, Figuras 30 a 33, alguns sinais no espectro de RMN ^1H podem ficar largos ou até mesmo estarem ausentes. Isto ocorre devido a interações hiperfinas do tipo elétron-nuclear e por processos de relaxação do metal [71]. Podemos

observar este comportamento para as porfirinas assimétricas de cobalto (**4c**) e cobre (**4d**).

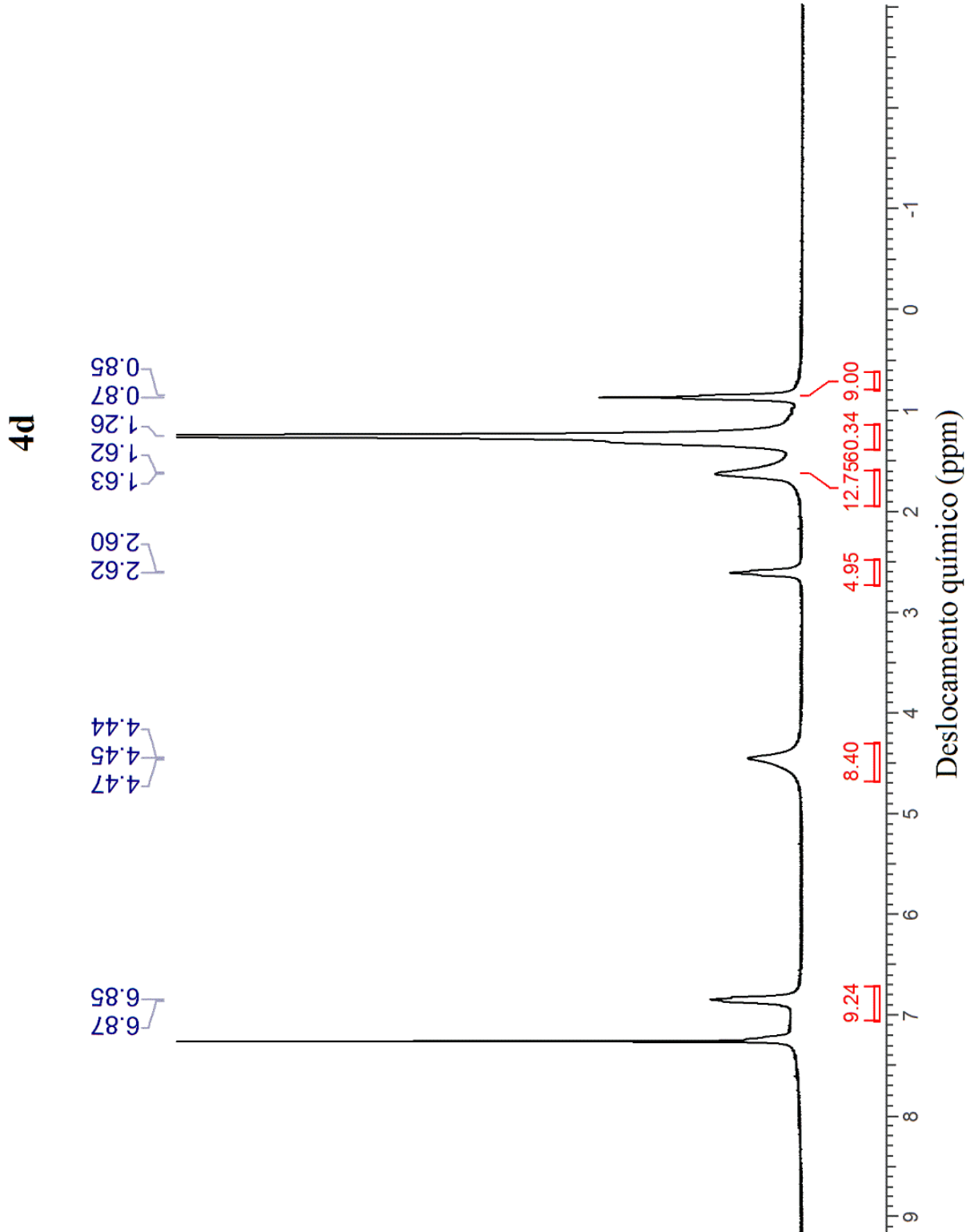
Figura 30 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina assimétrica de níquel, em CDCl_3 .



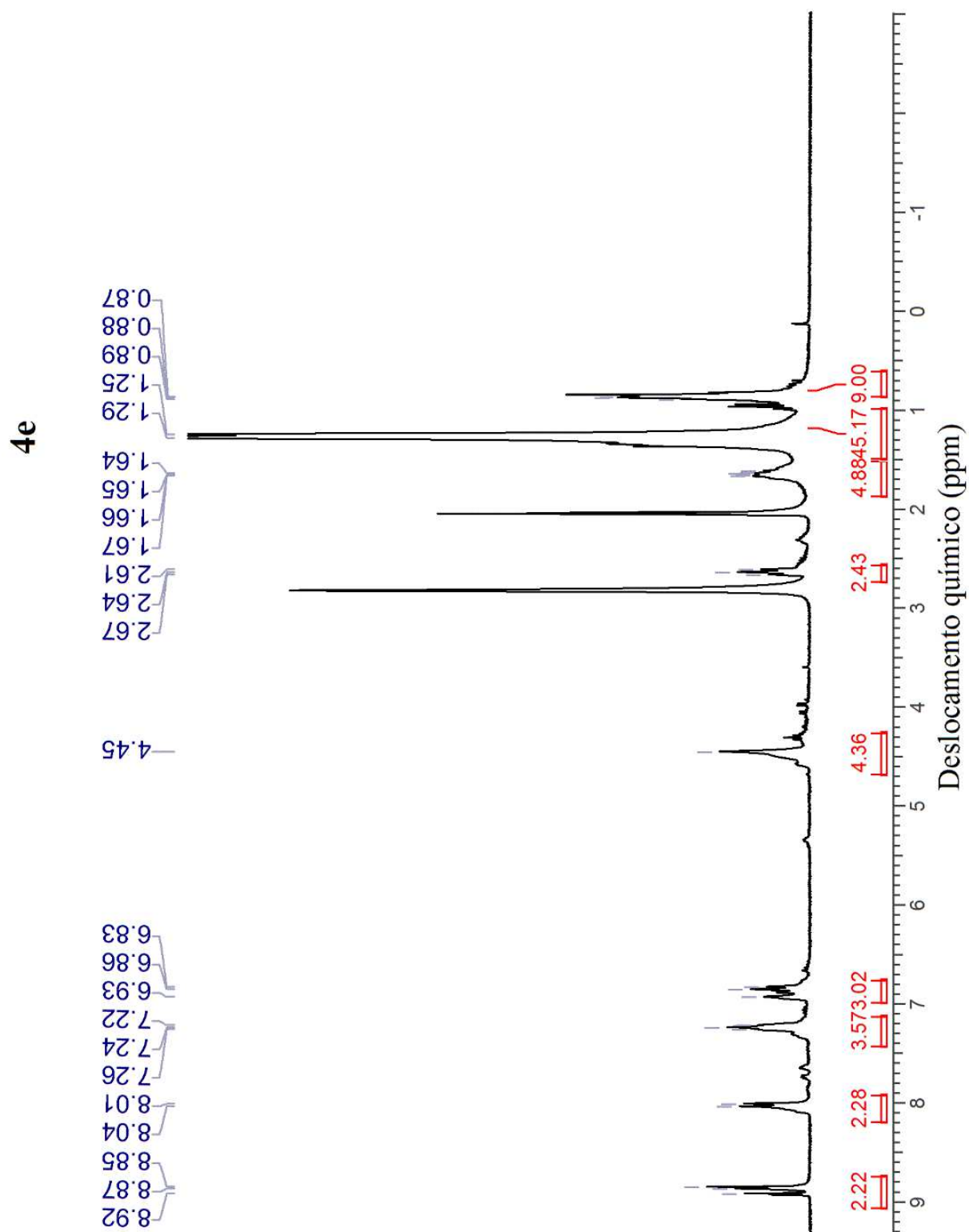
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de cobalto, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de cobre, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

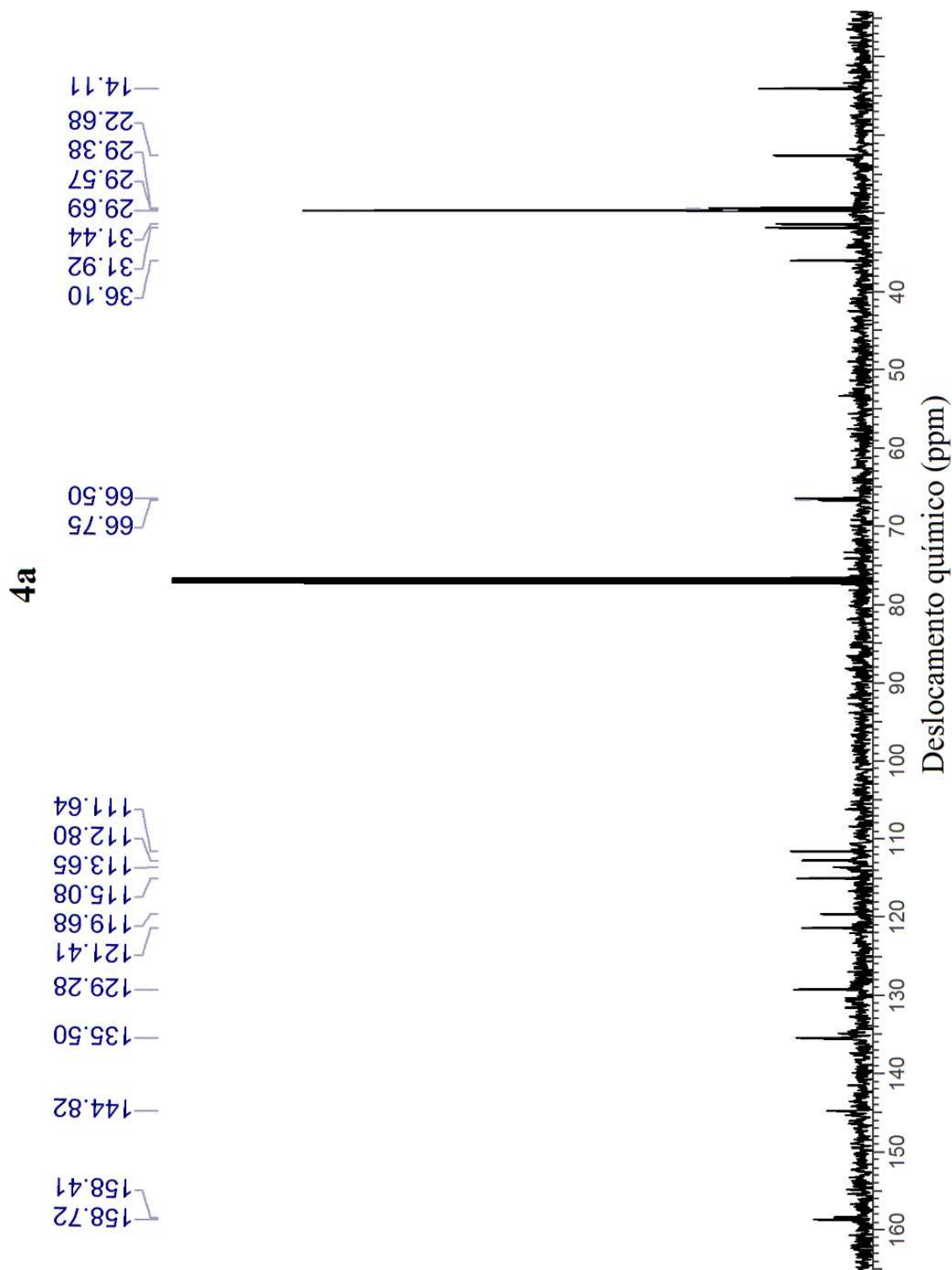
Figura 33 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloporfirina de zinco, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

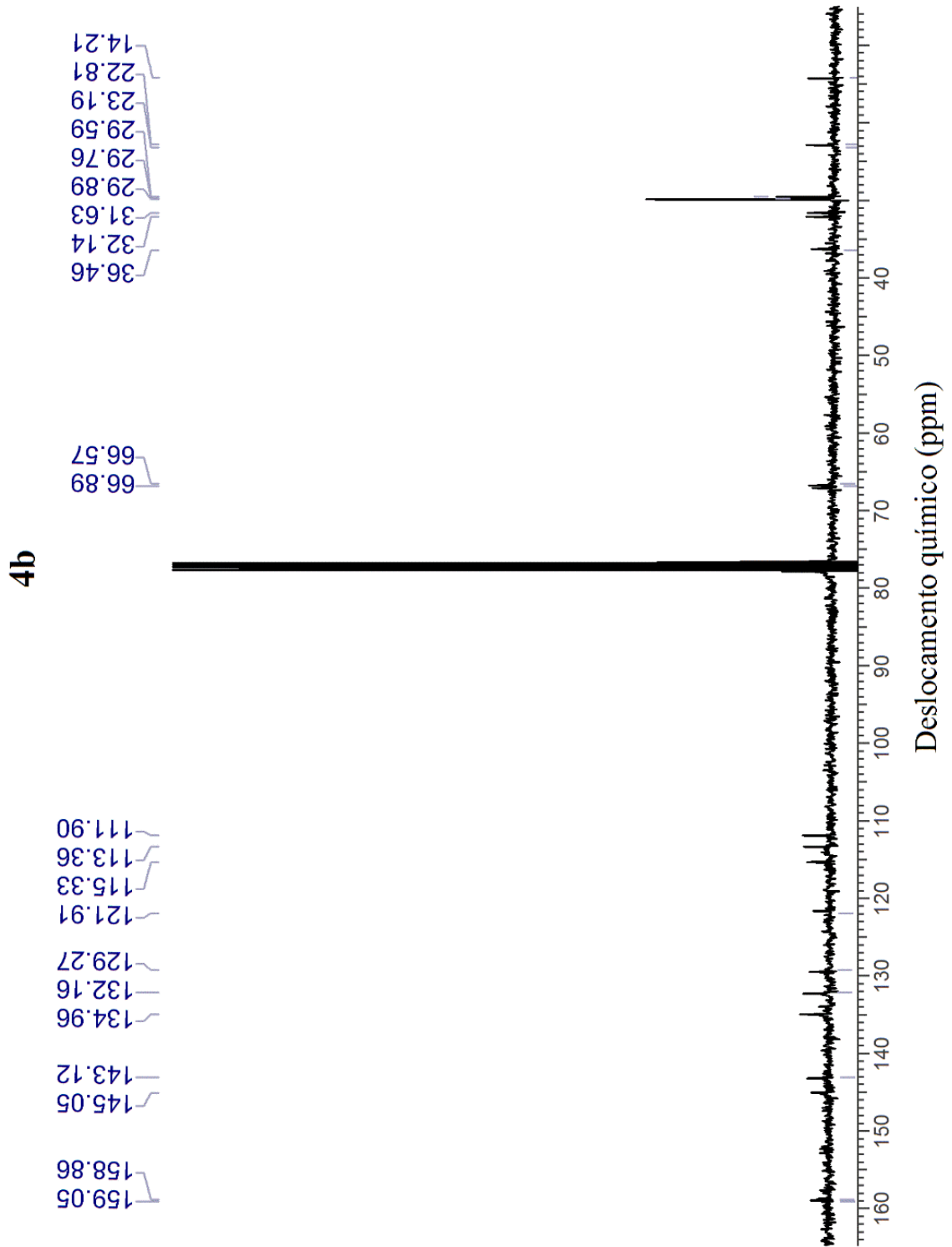
O espectro de ^{13}C para **4a**, Figura 34, mostra sinais que confirmam a presença de

grupos alquila (13,85 – 35,83 ppm), éteres (66,22 ppm) e de grupos aromáticos (111,37 – 158,45 ppm), onde sinais similares também foram observados para as metaloporfirinas **4b–e**, Figuras 35 a 38.

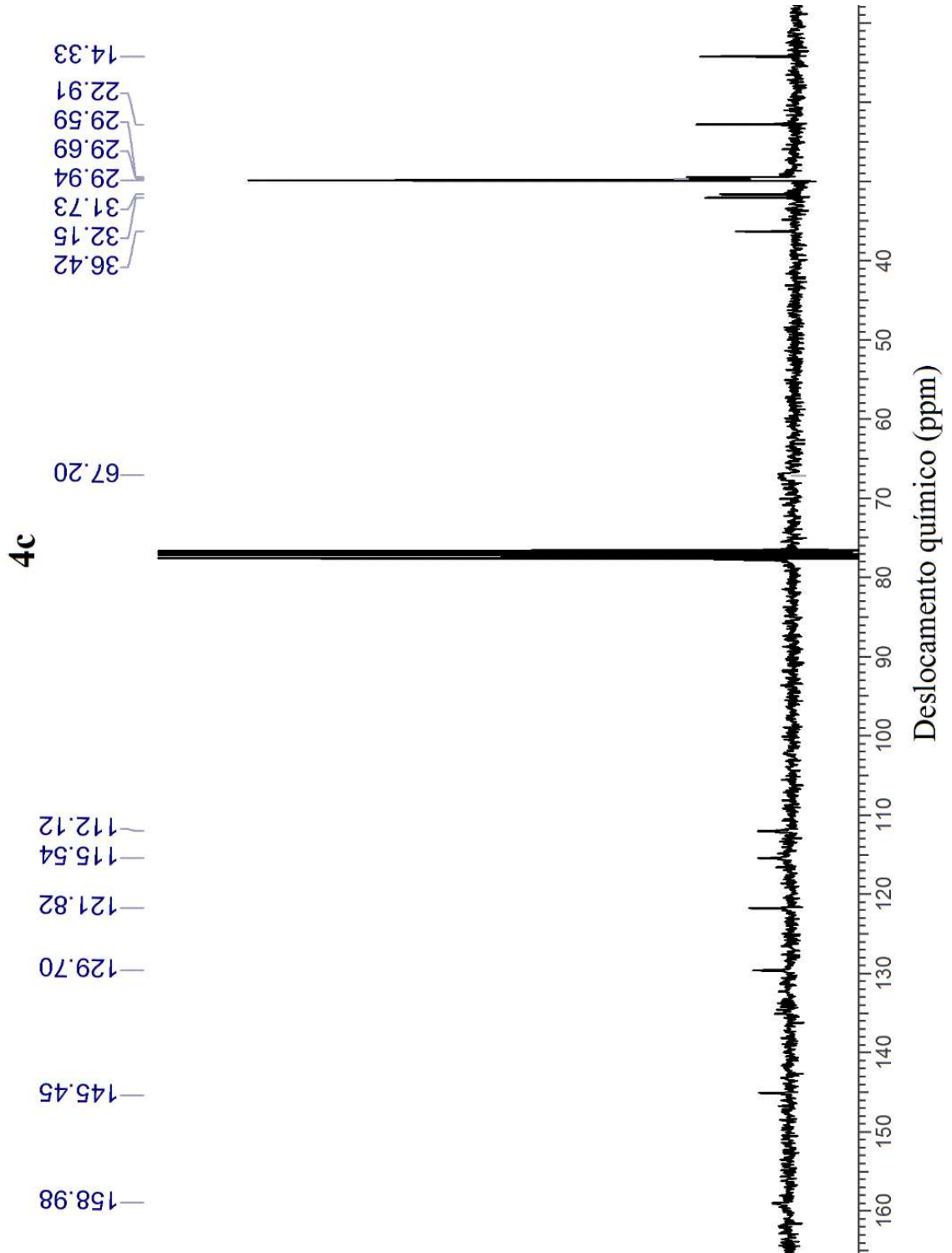
Figura 34 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da nova porfirina assimétrica **4a**, em CDCl_3 .



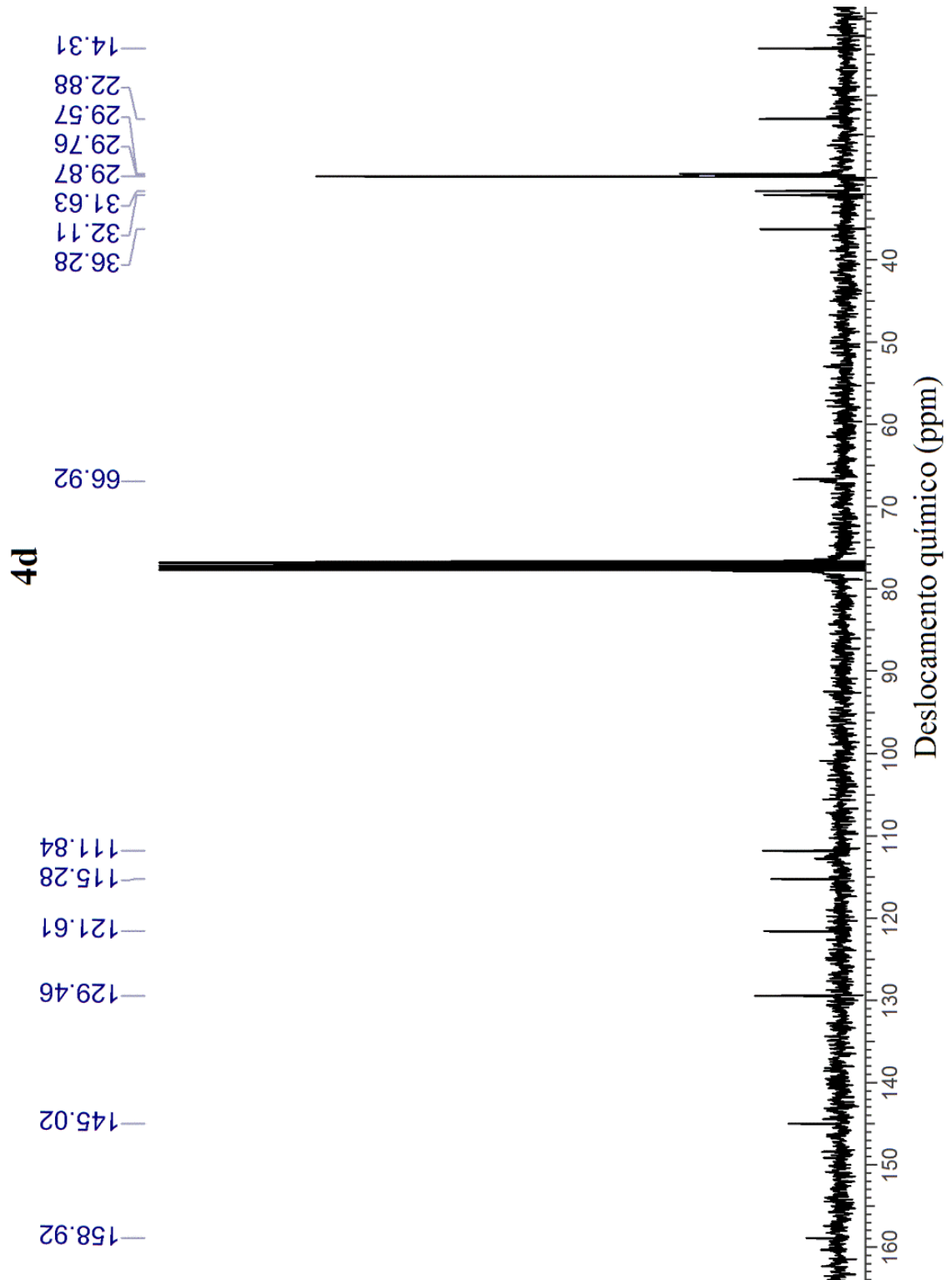
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com cobalto, em CDCl_3 .

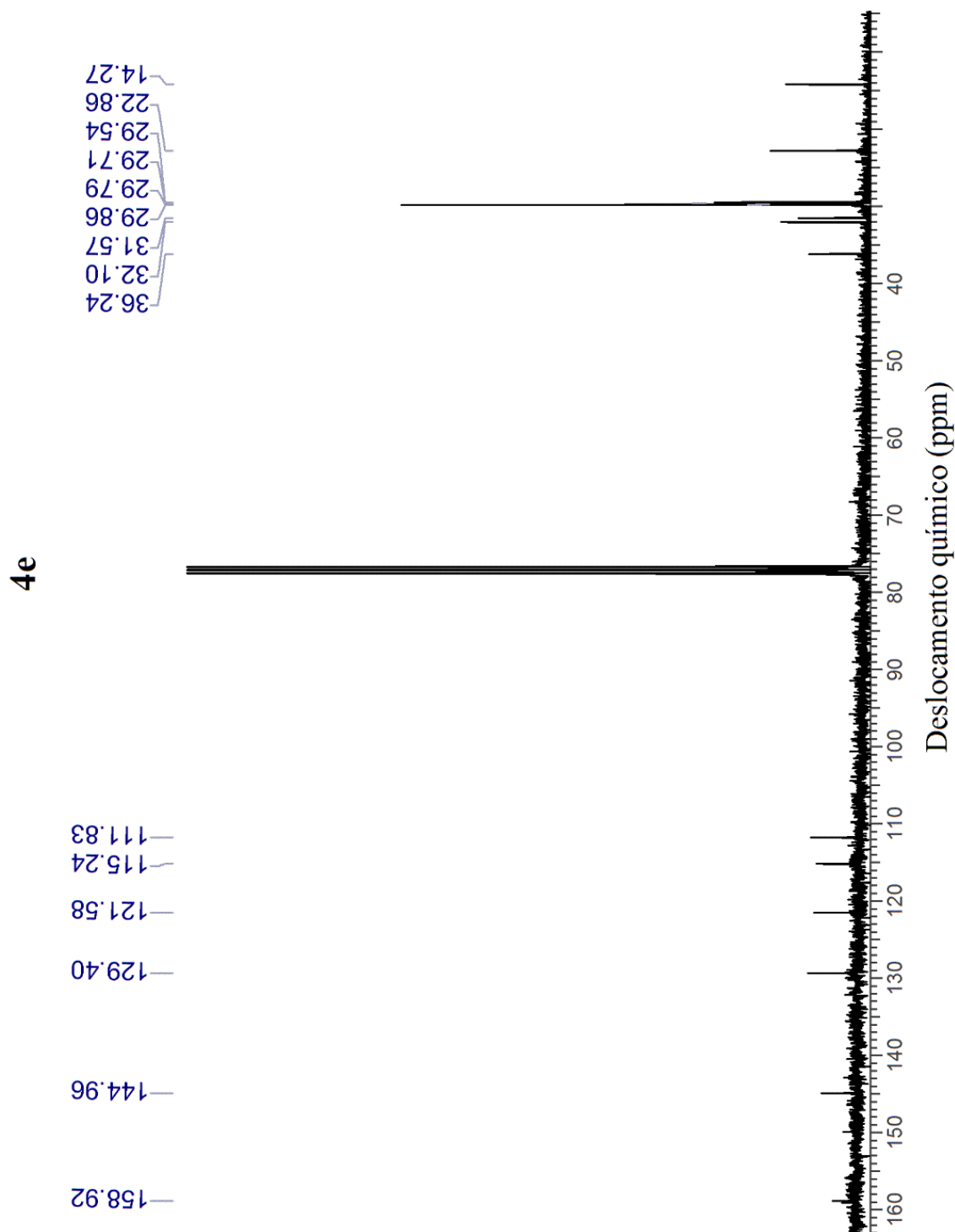
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com zinco, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com níquel, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

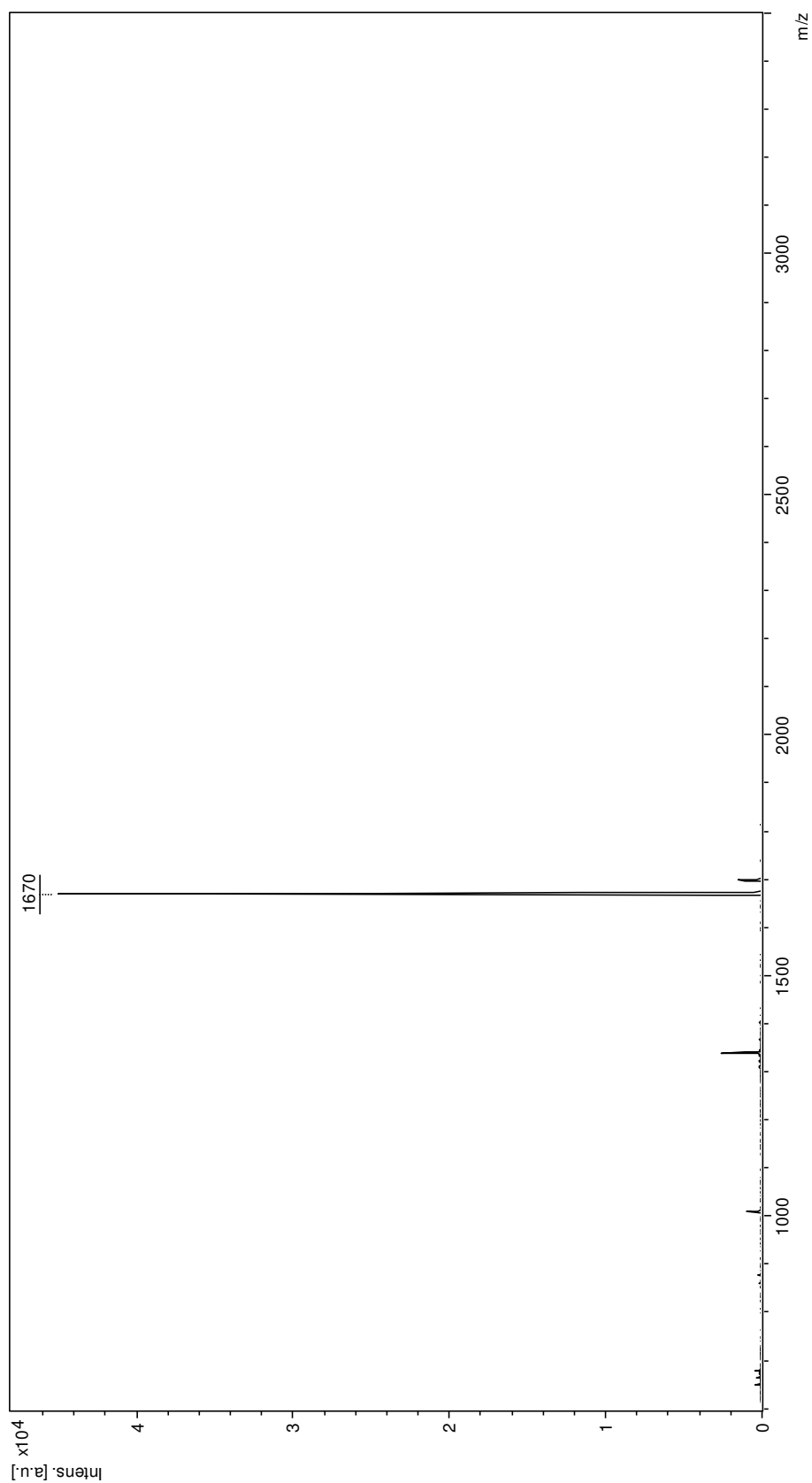
Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da porfirina metalada com cobre, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

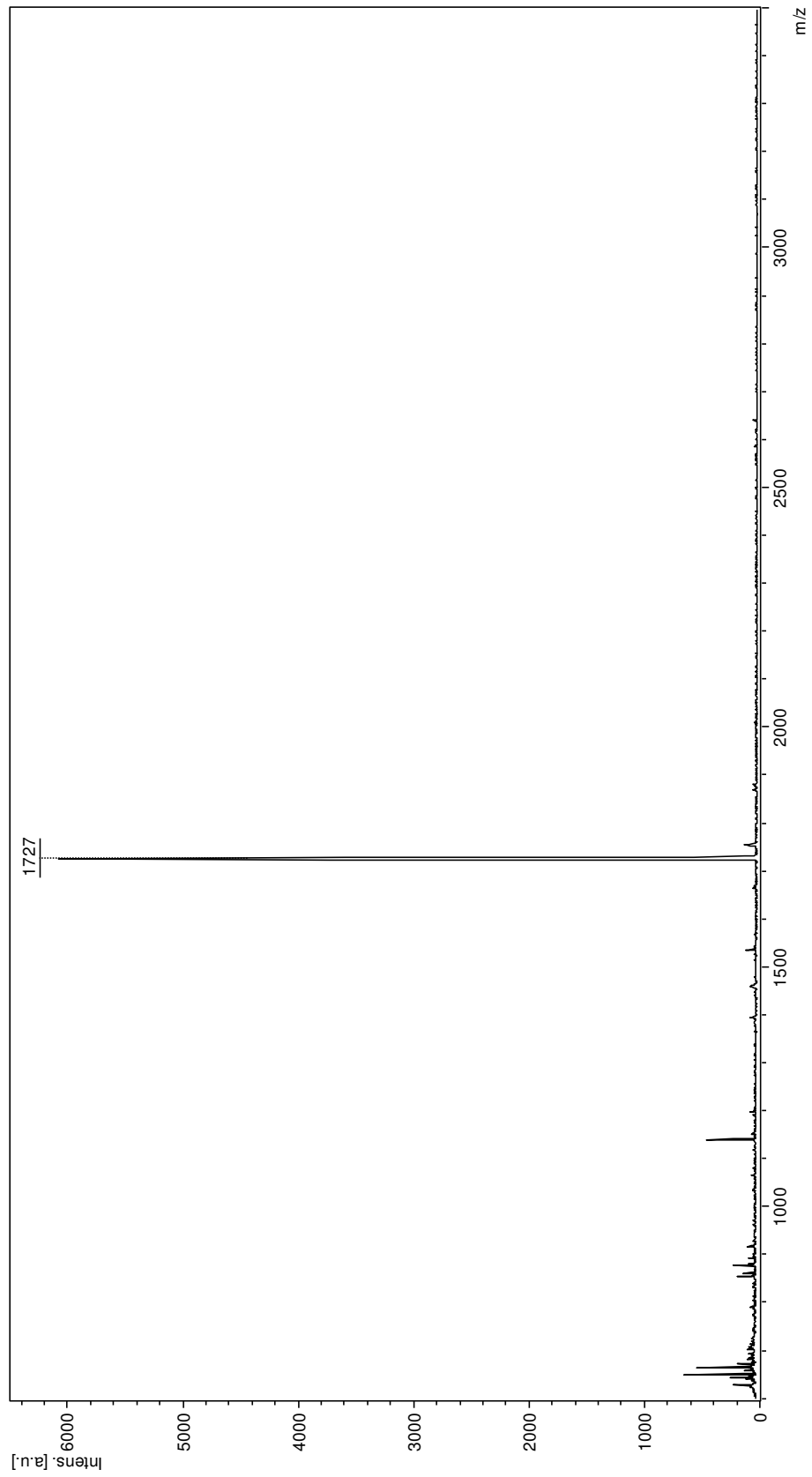
Estes resultados indicam que os compostos **4a–e** foram obtidos com boa pureza e rendimento, os quais foram confirmados por espectrometria de massa (MALDI–TOF) e por análise elementar. As razões massa/carga (m/z) obtidas para os íons moleculares, das porfirinas assimétricas, apresentaram os seguintes valores: 1670 (**4a**), 1727 (**4b**), 1727 (**4c**) e

1731 (**4d**), Figuras 39 a 42.

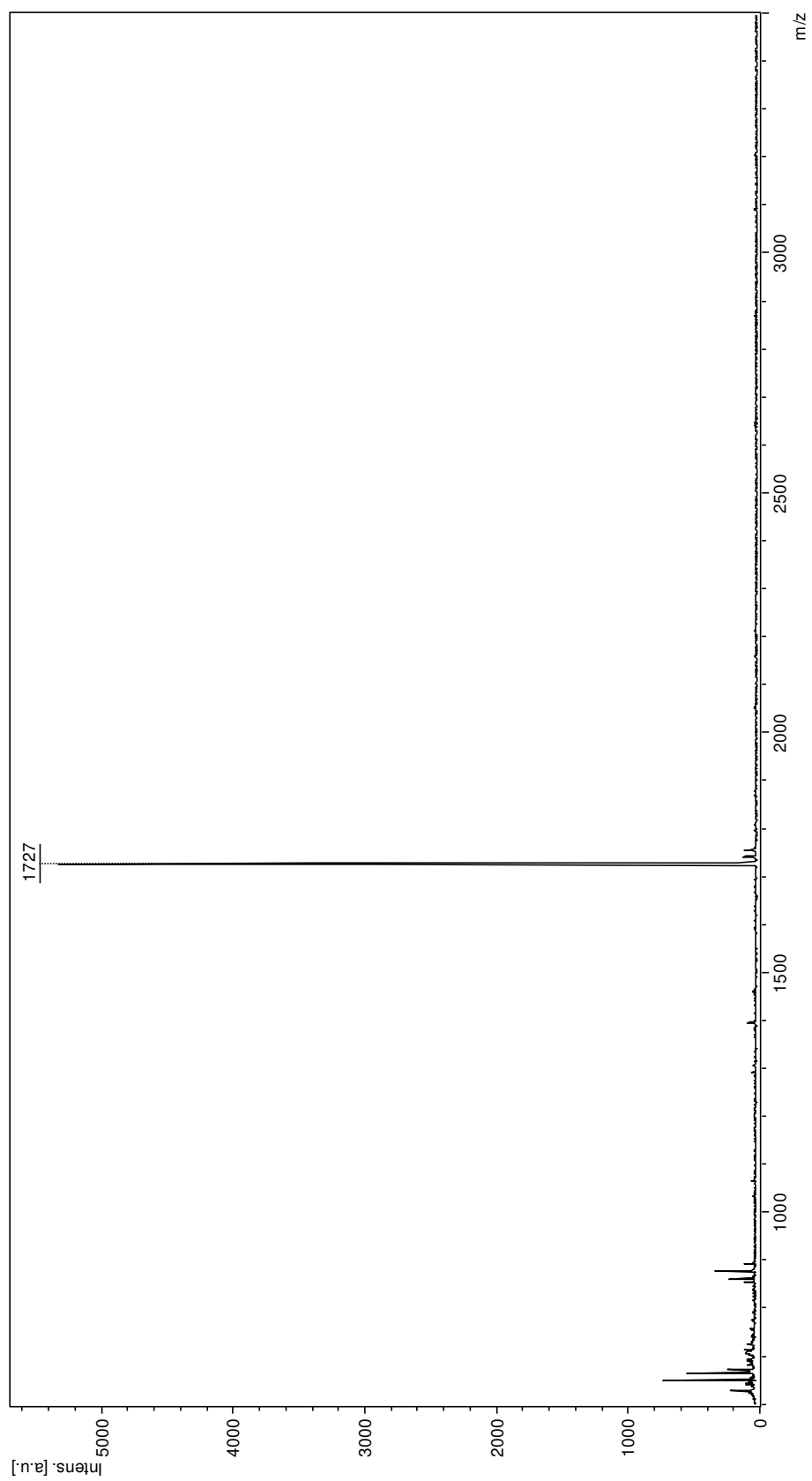
Figura 39 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da nova *meso*-porfirina assimétrica **4a**.



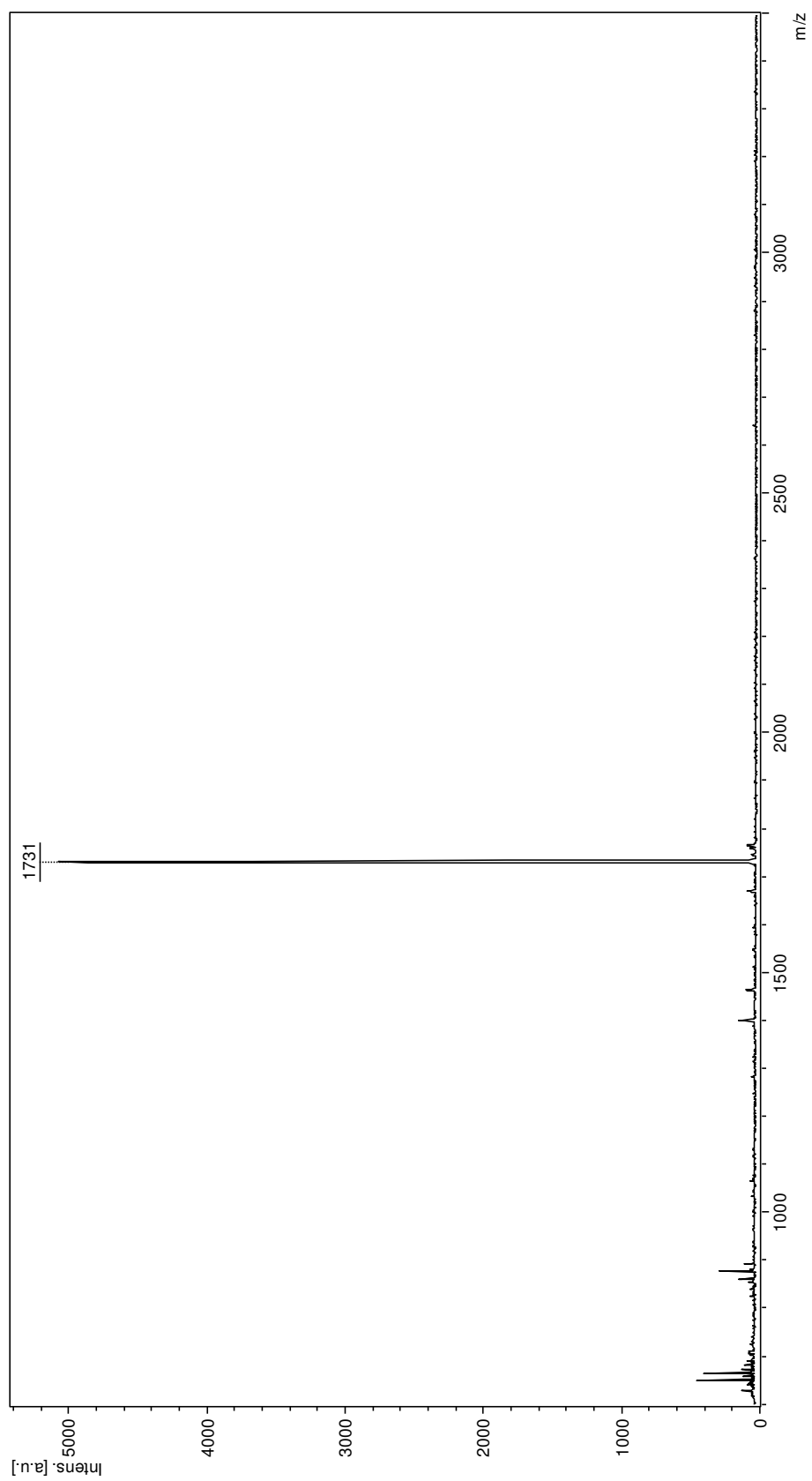
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com níquel, **4b**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com cobalto, **4c**.

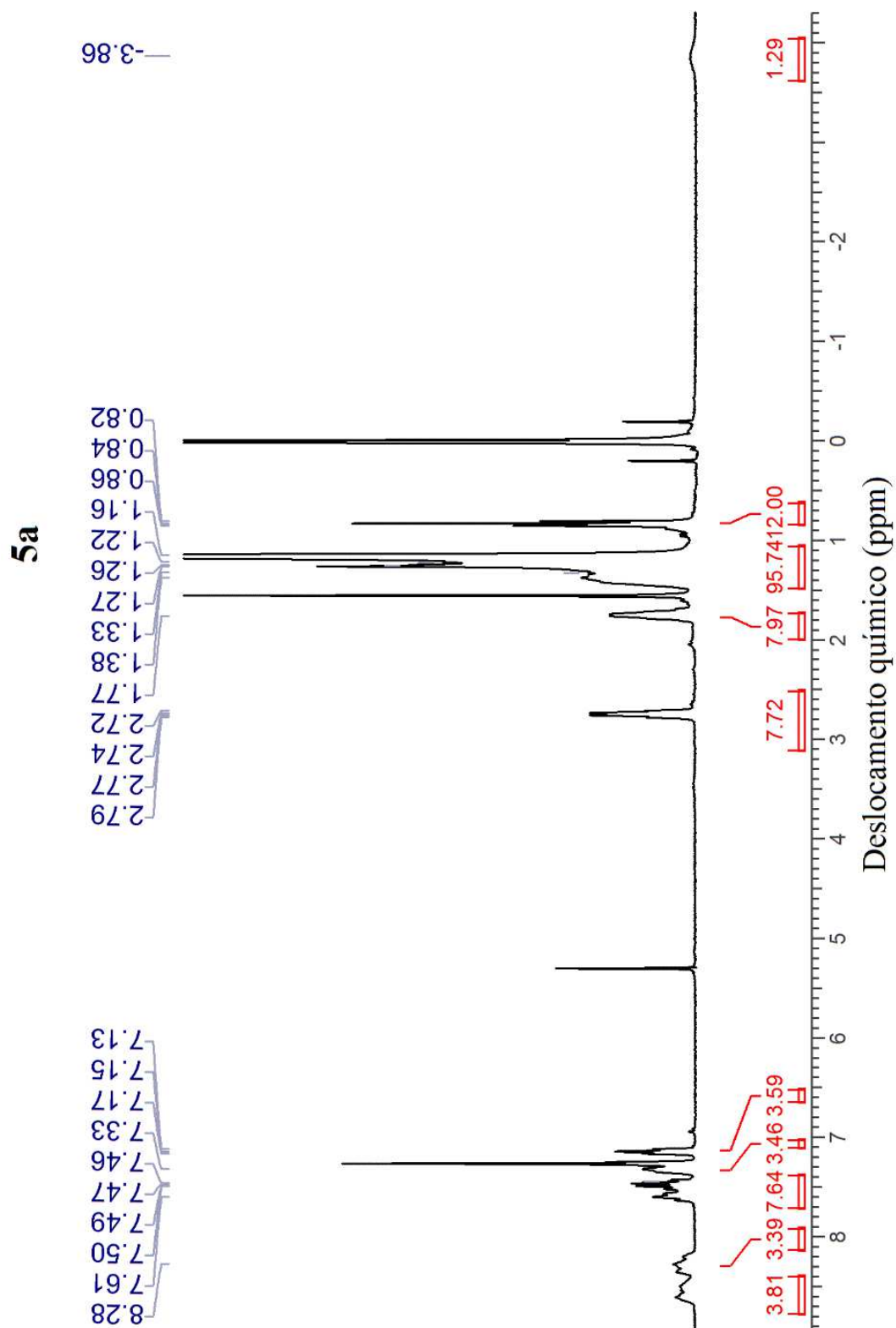
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da porfirina metalada com cobre, **4d**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de RMN ^1H da ftalocianina livre (**5a**), Figura 43, mostrou sinais que confirmam a obtenção do composto de interesse, bem como das espécies metaladas com os

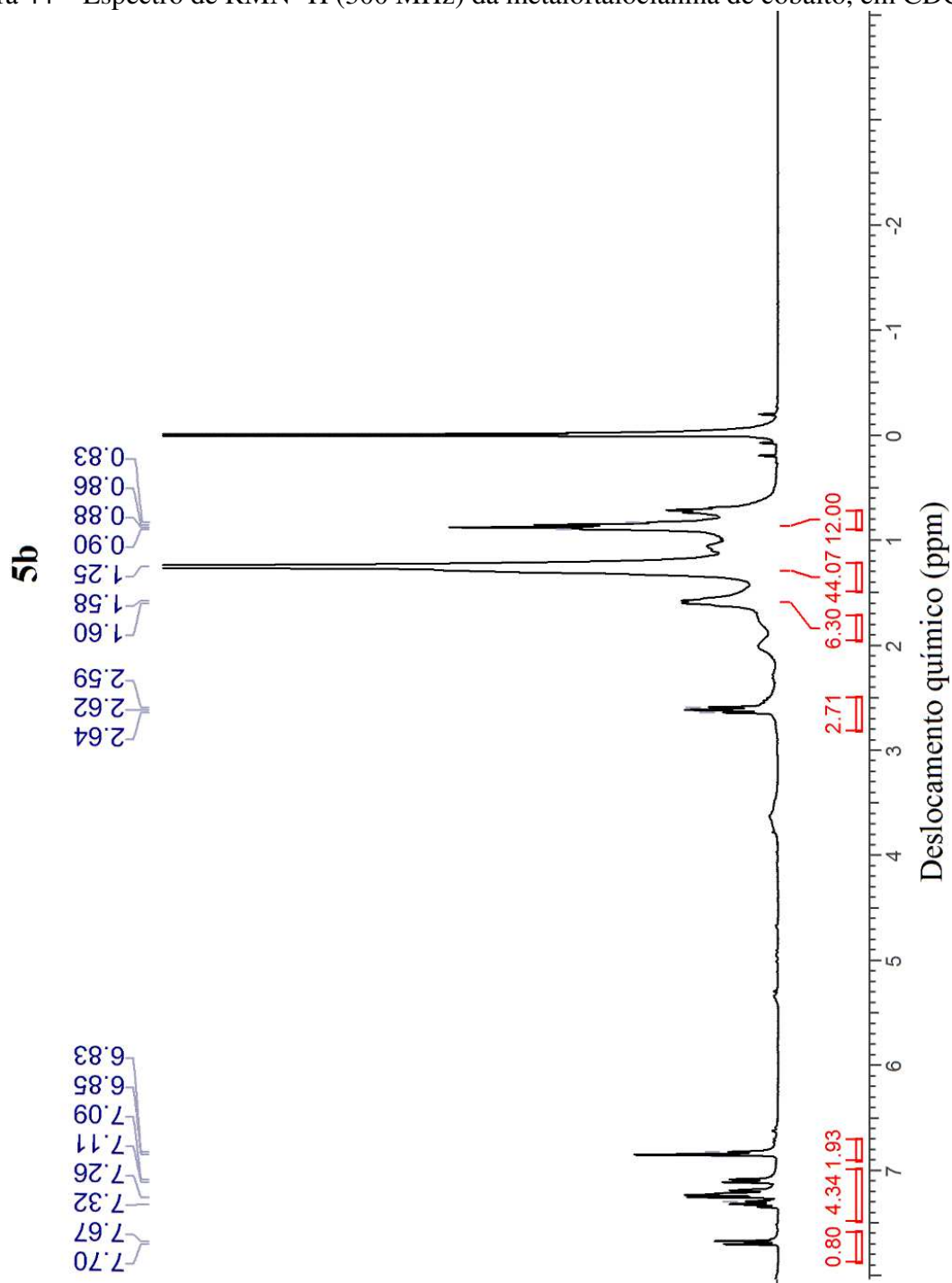
Figura 43 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da ftalocianina livre **5a**, em CDCl_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

íons cobalto (**5b**), zinco (**5c**), níquel (**5d**) e cobre (**5e**). A ausência do sinal referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios das duas unidades indólicas (-3,85 ppm) indica a eficiência do procedimento de síntese das espécies metaladas, Figuras 44 a 47. O espectro de RMN ^1H de **5a** indica a presença de grupos característicos da molécula de ftalocianina devido aos sinais: multipeto largo em 8,62–8,28 ppm correspondente a 12H (H1, H2 e H3),

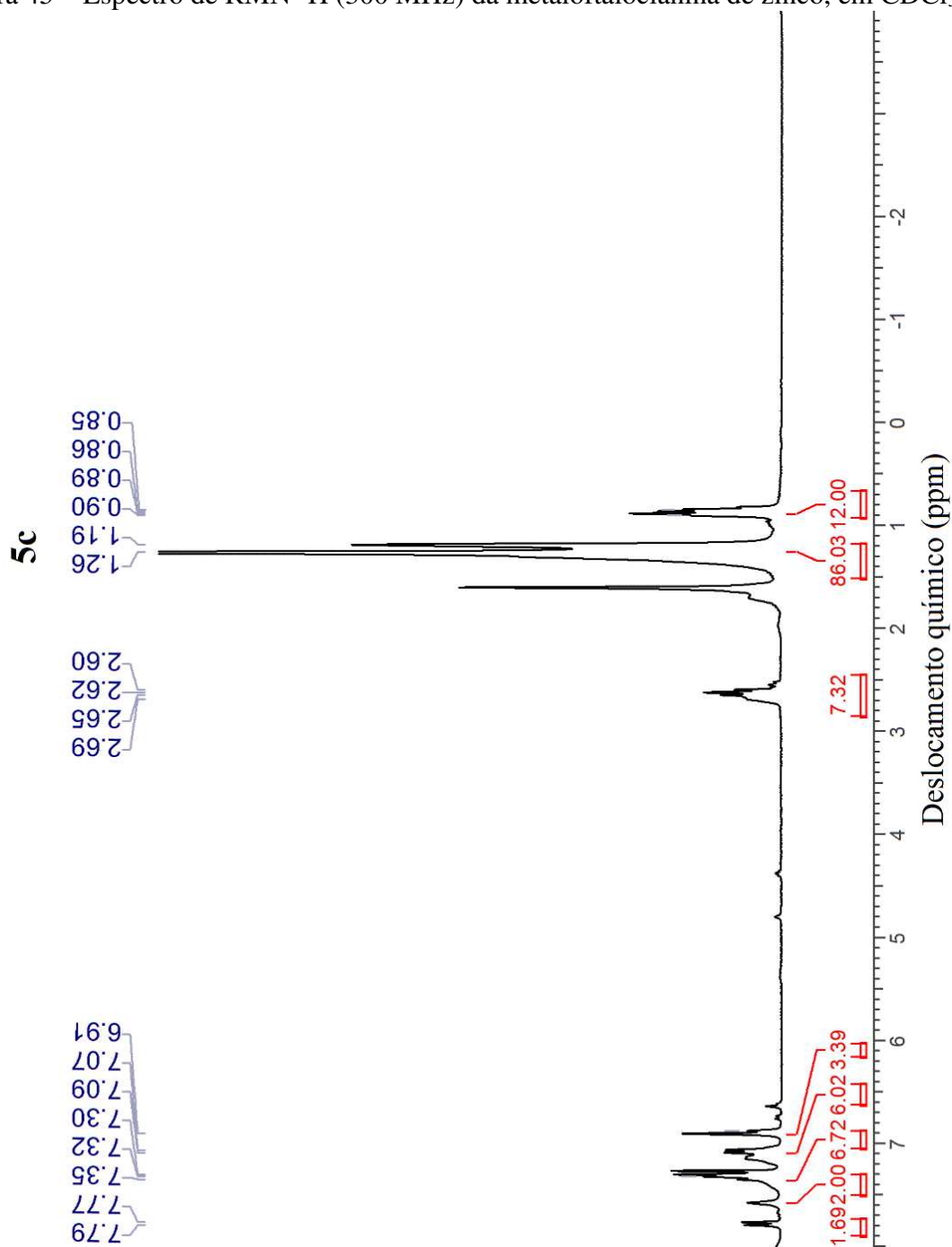
Figura 44 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de cobalto, em CDCl_3 .



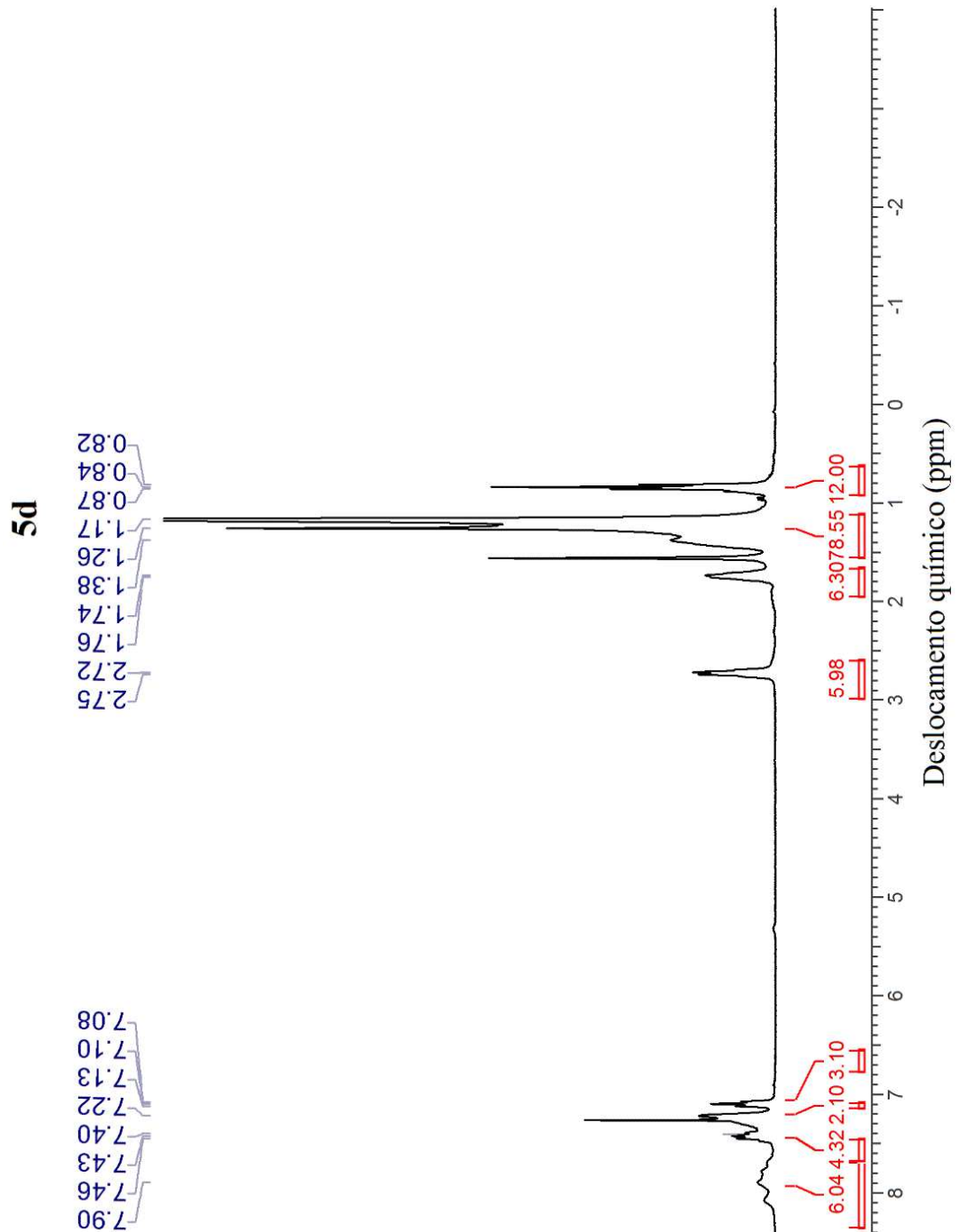
Fonte: Elaborado pelo autor.

estes hidrogênios são os mais desprotegidos devido a anisotropia do núcleo ftalocianínico. Sinais em 7,61–7,13 ppm (H4, H5, H6 e H7) correspondente a 16H do anel aromático derivado do cardanol. Tripleto em 2,75 ppm ($J = 6,0$ Hz) atribuído a 8H da cadeia pentadecílica (H_a), este por estar ligado diretamente ao grupo benzeno é mais desprotegido devido ao efeito anisotrópico.

Figura 45 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de zinco, em CDCl_3 .

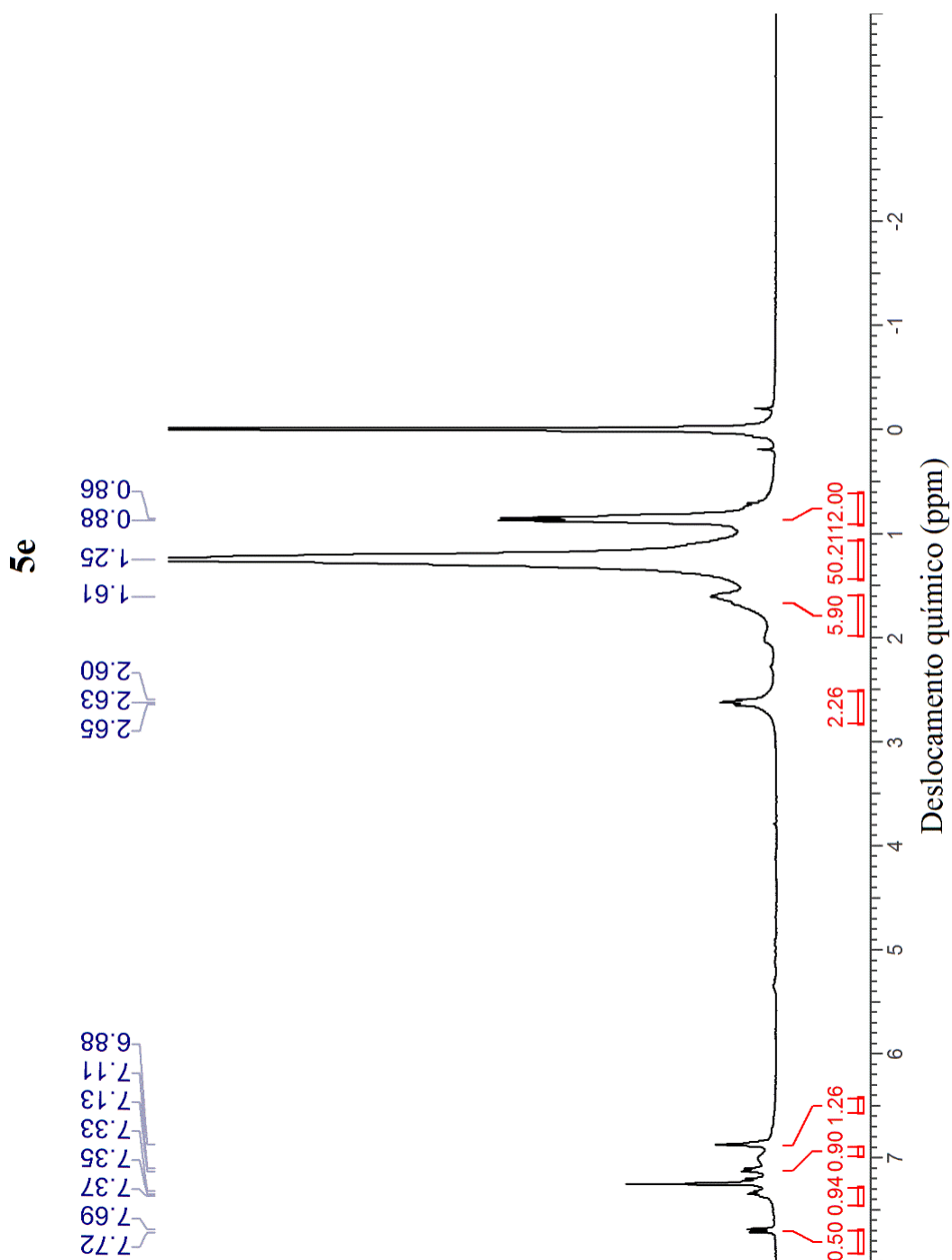


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metalofteralocianina de níquel, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da metaloftalocianina de cobre, em CDCl_3 .



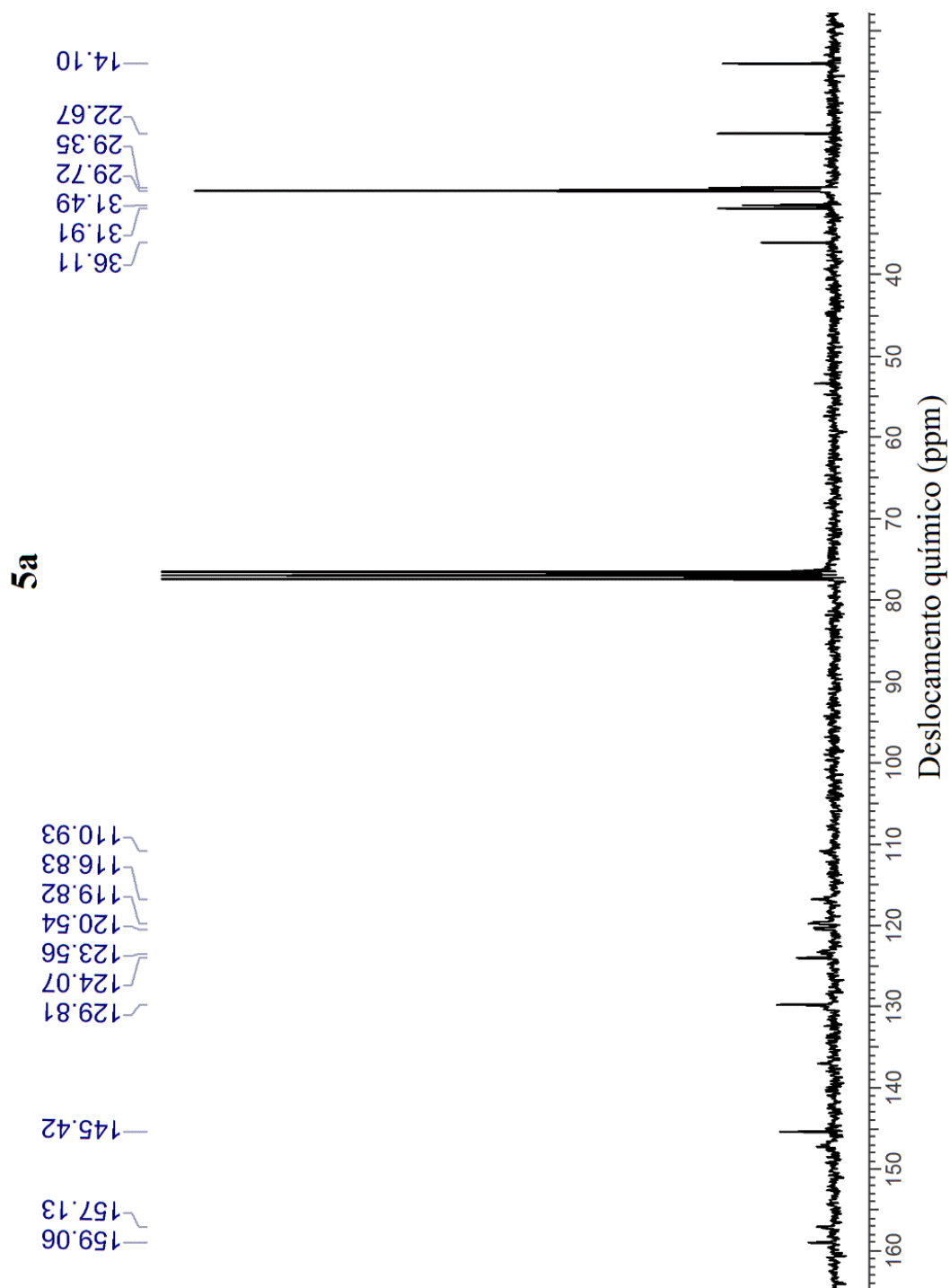
Fonte: Elaborado pelo autor.

Singleto intenso em 1,16 ppm correspondente a 96H da região central da cadeia pentadecílica (alifáticos internos). Triplete em 0,84 ppm ($J = 6,0$ Hz) referente a 12H do grupo metila (CH_3) e singleto em -3,85 ppm atribuído a 2H remanescentes dos grupos isoindólicos (internos ao macrociclo), por se localizarem no centro do macrociclo, esses hidrogênios são fortemente protegidos pela corrente de elétrons do anel devido a

deslocalização de 9 pares de elétrons π (efeito anisotrópico protetor).

O espectro de ^{13}C para a ftalocianina **5a**, Figura 48, assim como observado para as porfirinas assimétricas, mostram sinais que confirmam a presença de grupos alquila (14,10 – 36,12 ppm) e de grupos aromáticos (116,85 – 159,07 ppm).

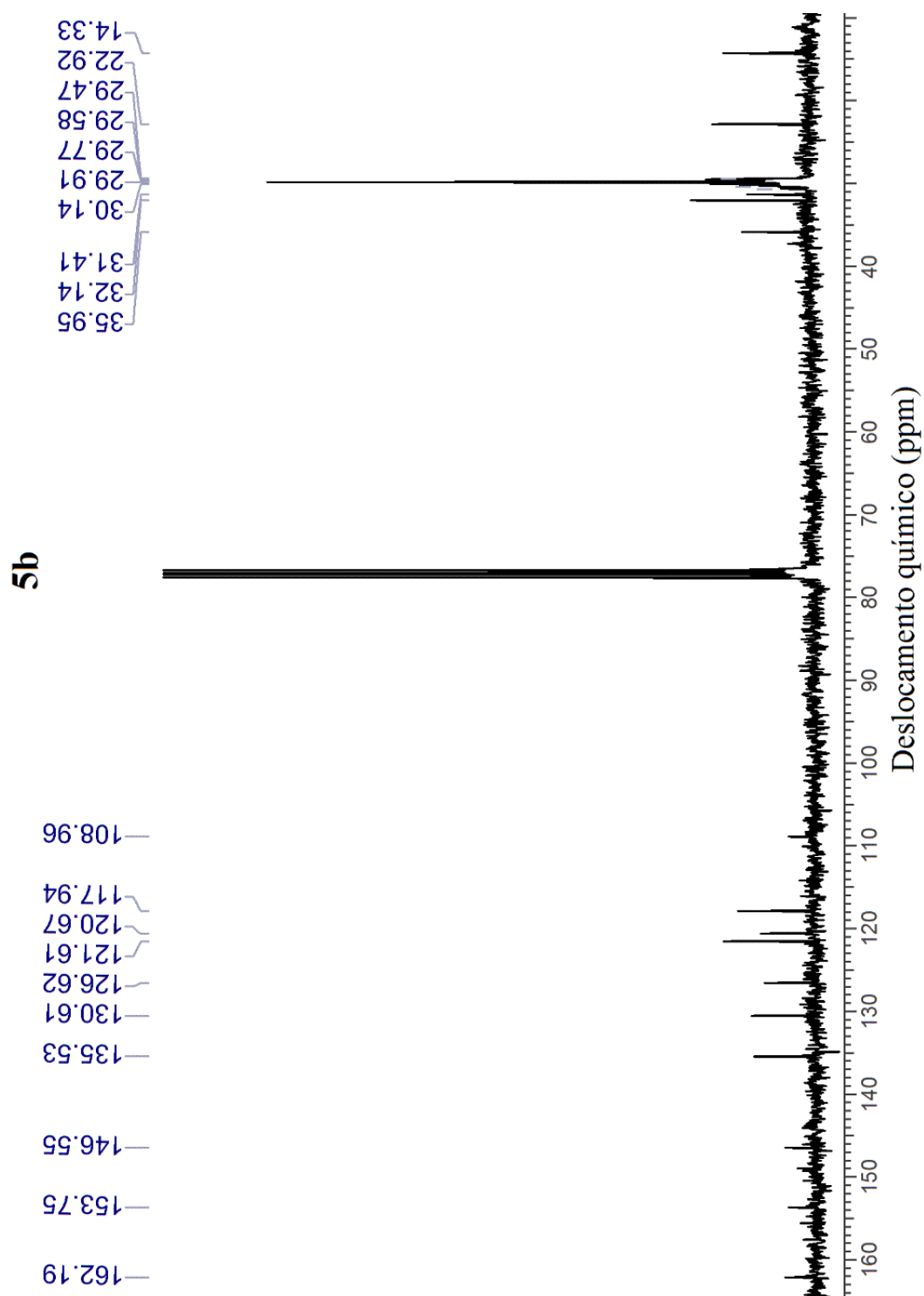
Figura 48 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina **5a**, em CDCl_3 .



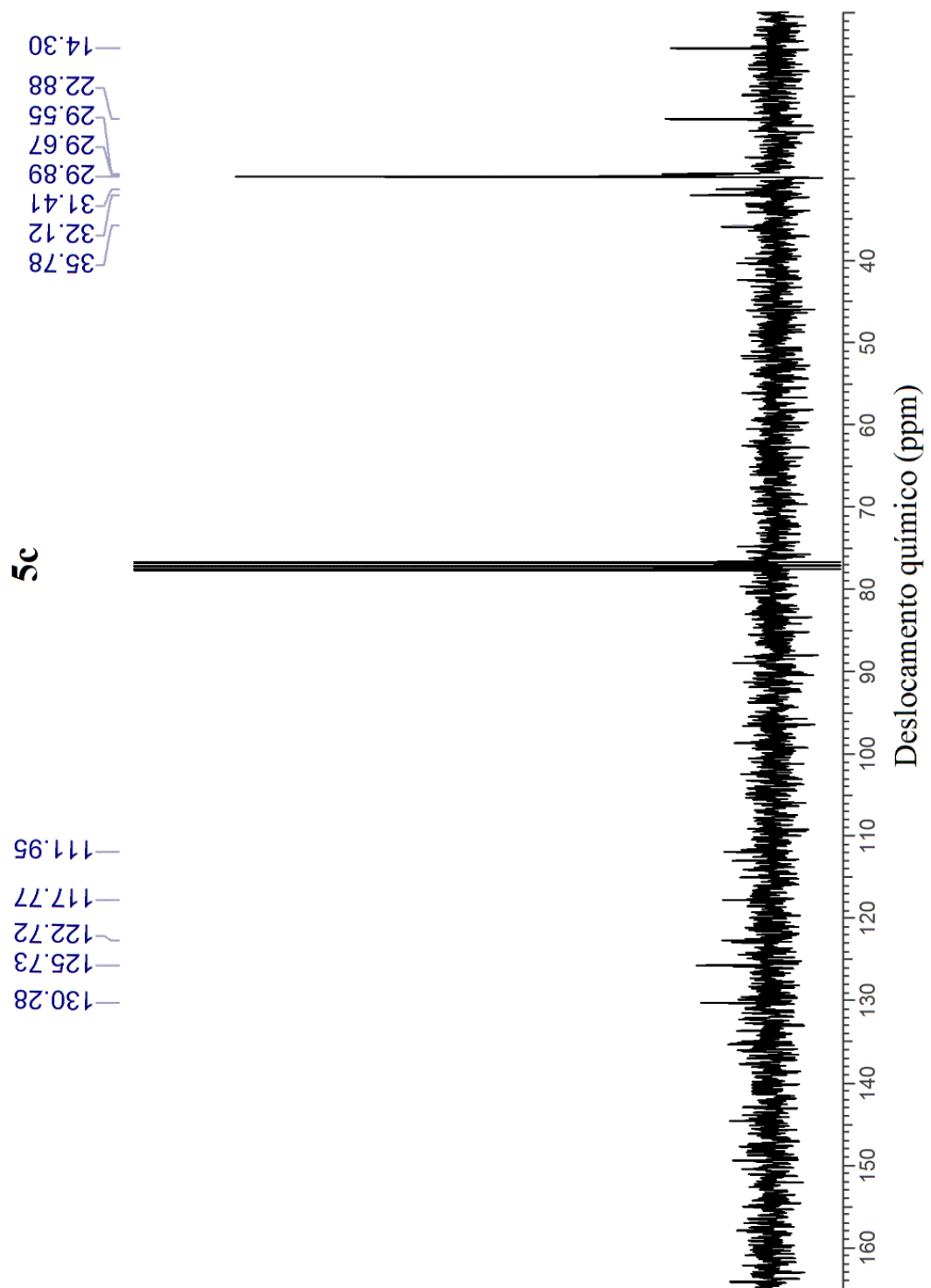
Fonte: Elaborado pelo autor.

Onde, sinais similares também foram observados para as metaloporfirinas **5b–e**, Figuras 49 a 52. Estes resultados indicam que os compostos **5a–e** foram obtidos com boa pureza e rendimento, os quais foram confirmados por espectrometria de massa (MALDI–TOF) e por análise elementar.

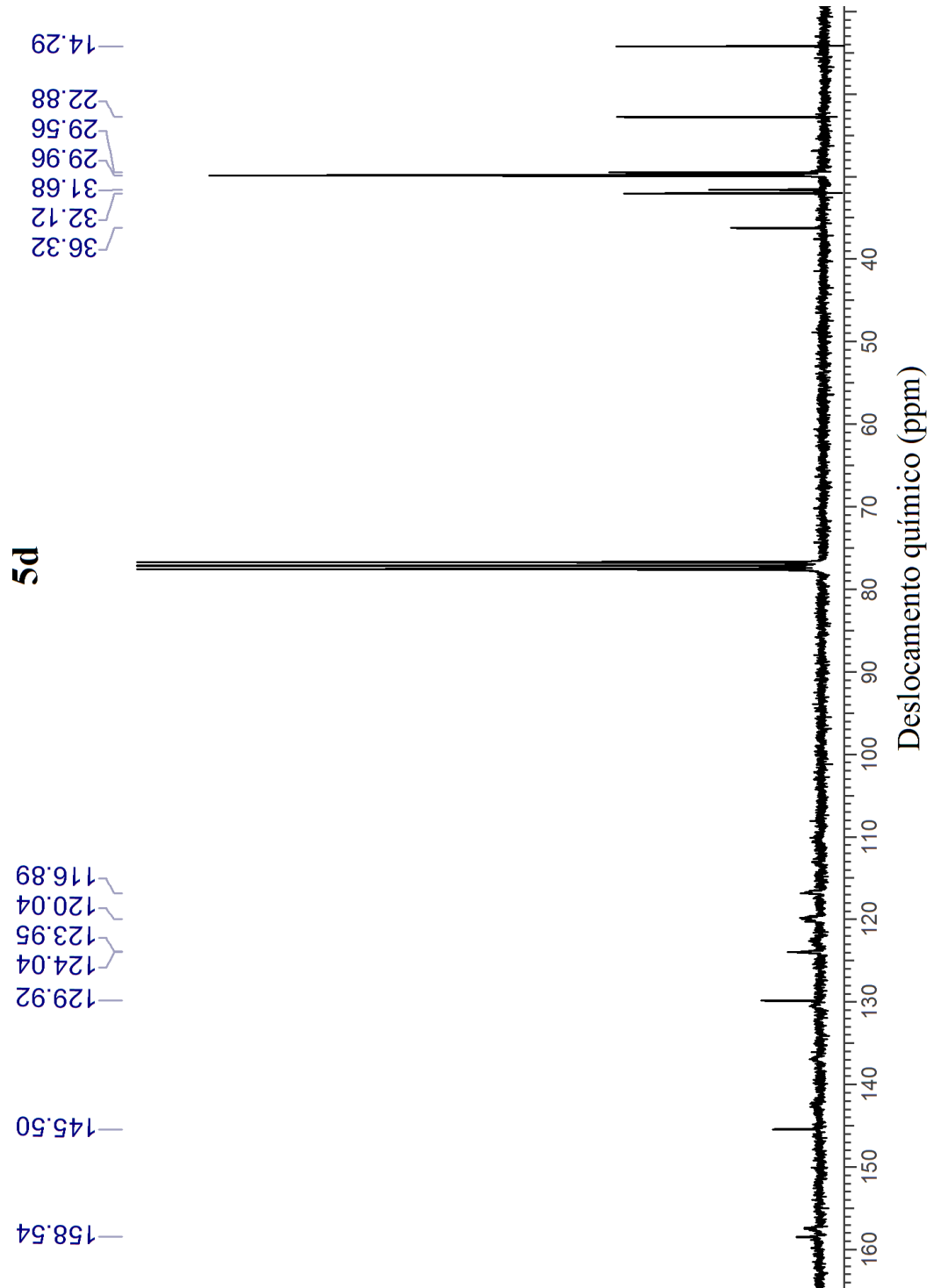
Figura 49 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da metalofteralocianina de cobalto, em CDCl_3 .



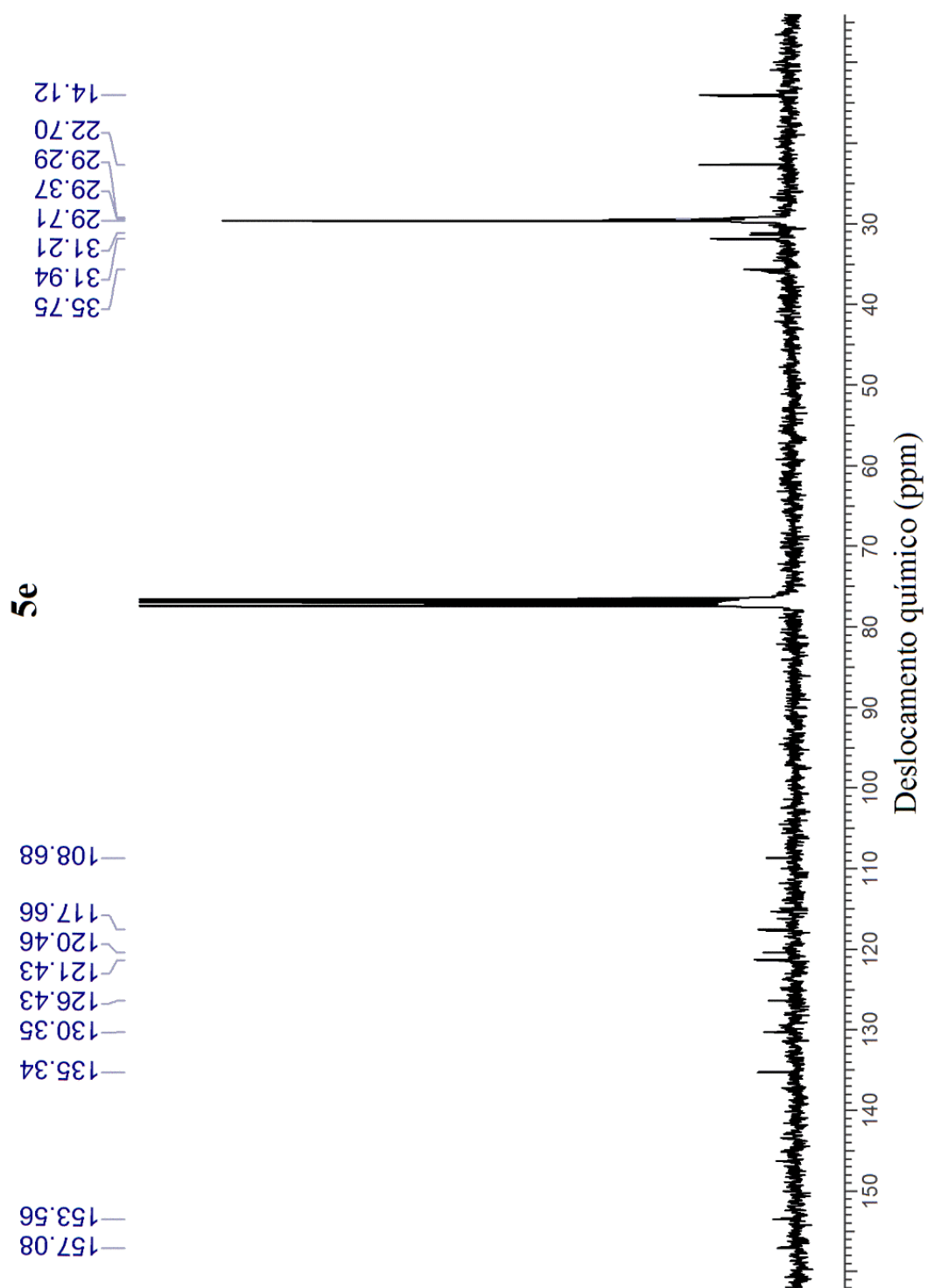
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com zinco, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

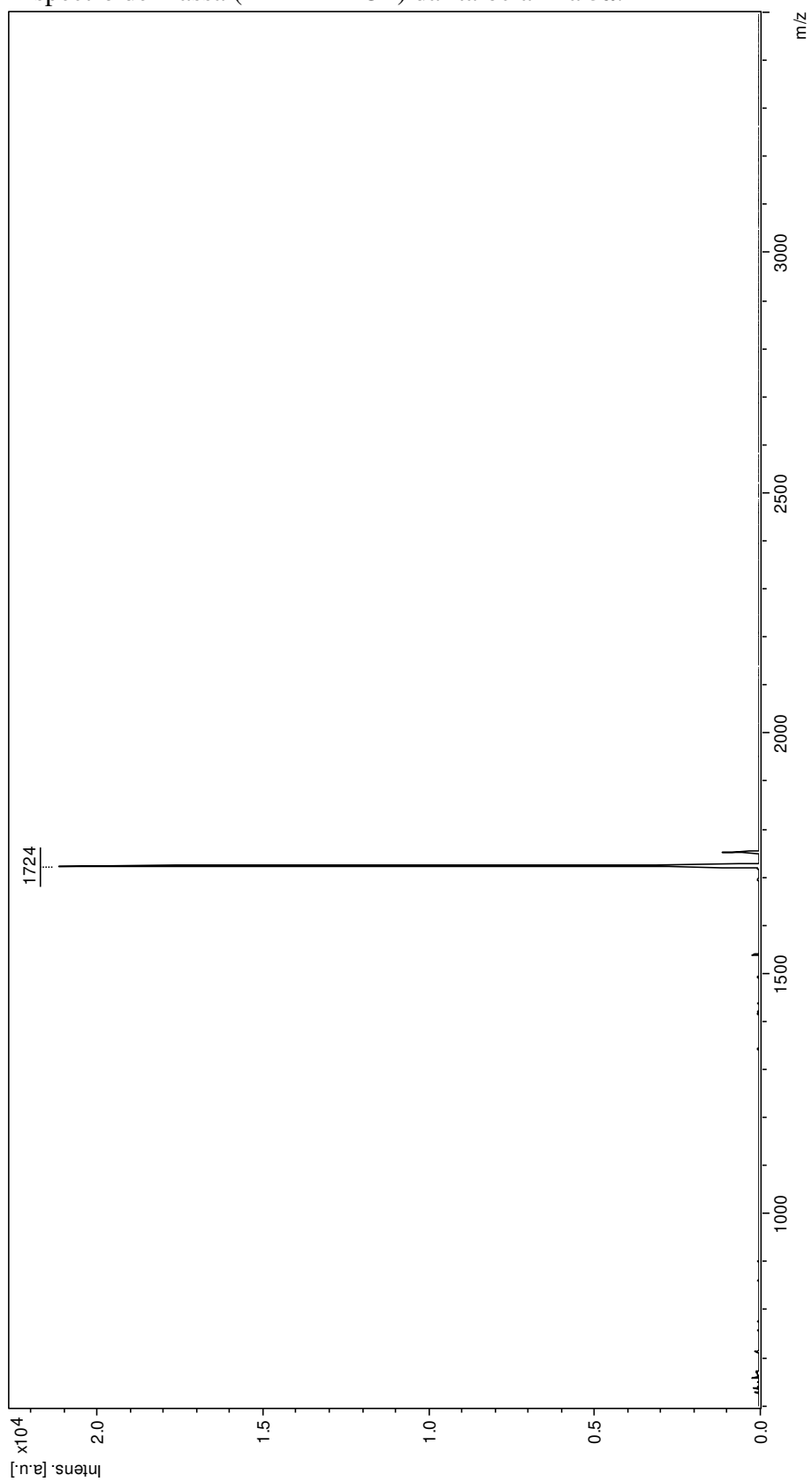
Figura 51 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com níquel, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

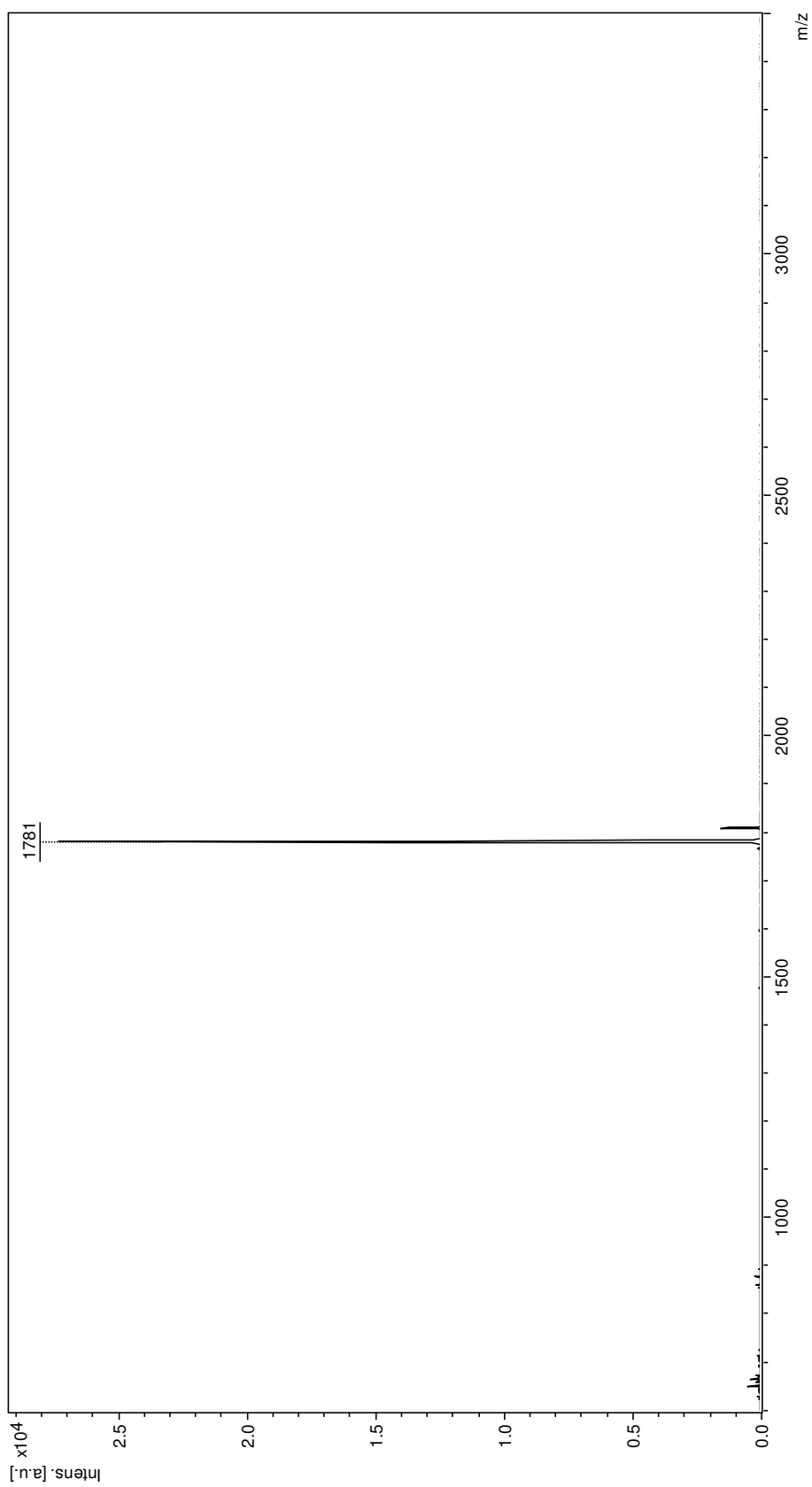
Figura 52 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) da ftalocianina metalada com cobre, em CDCl_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

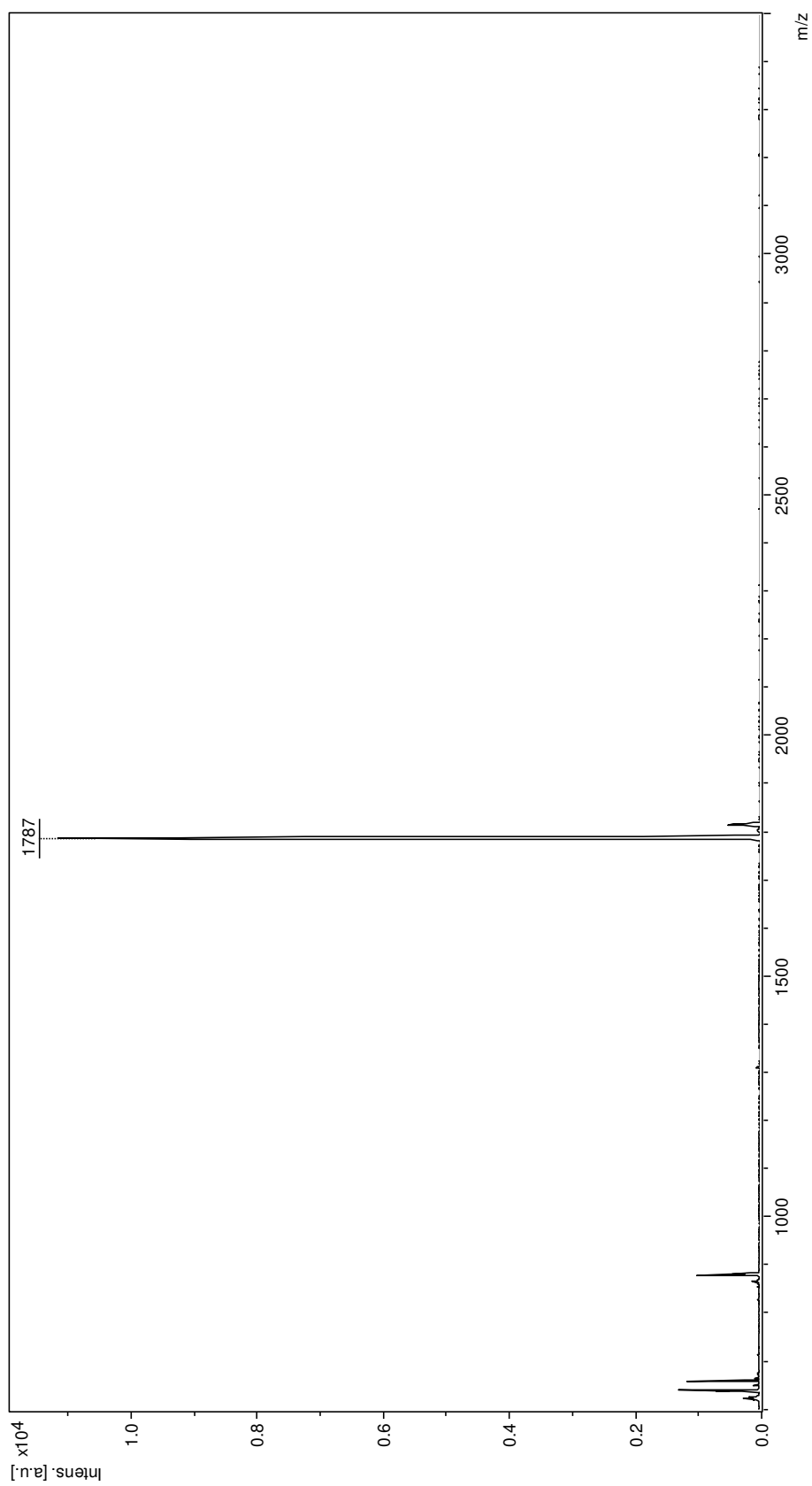
As razões massa/carga (m/z) obtidas para os íons moleculares, das ftalocianinas, apresentaram os seguintes valores: 1724 (**5a**), 1781 (**5b**), 1787 (**5c**), 1781 (**5d**) e 1786 (**5e**), Figuras 53 a 57.

Figura 53 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina **5a**.

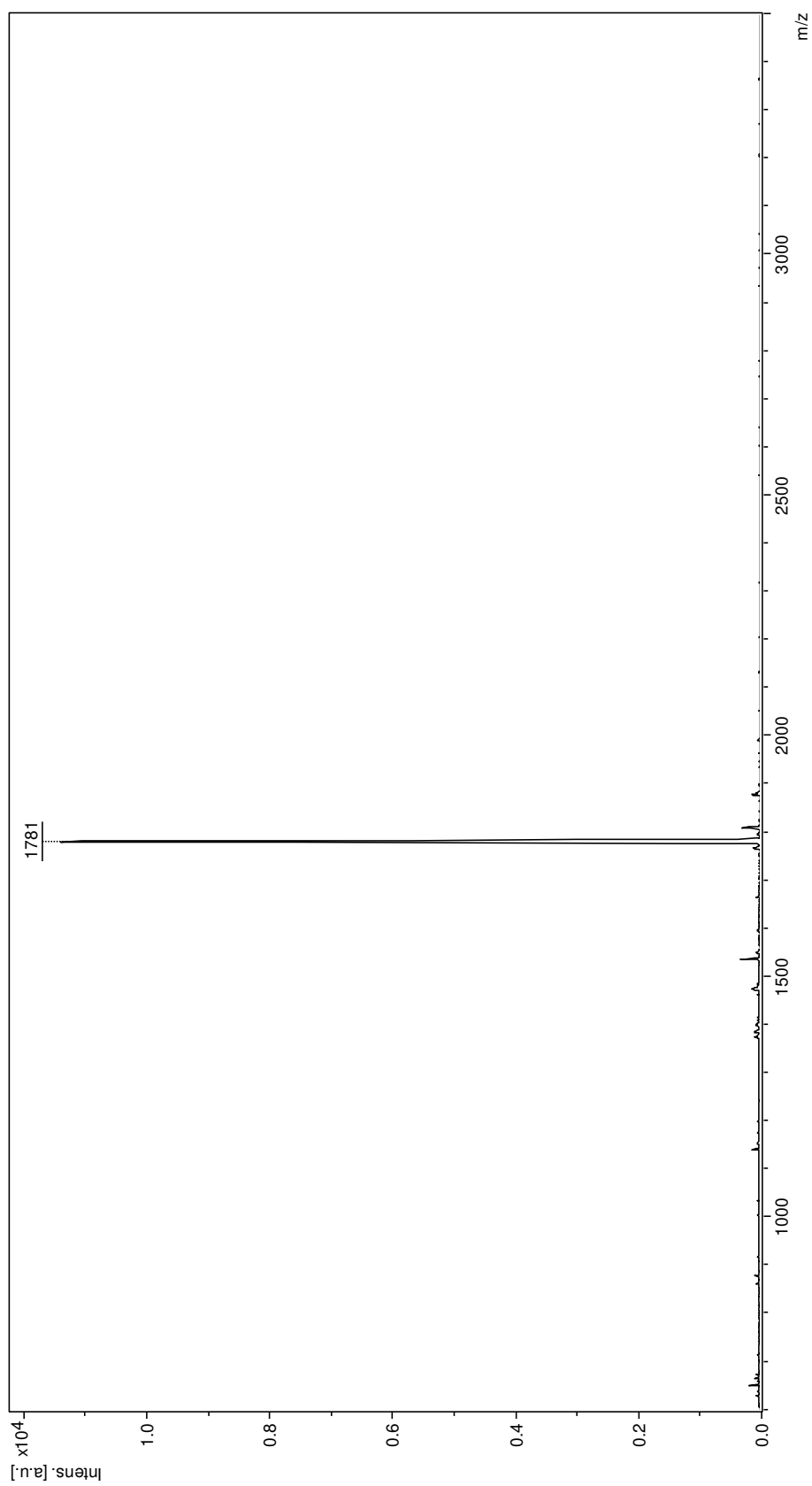
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina **5b**.

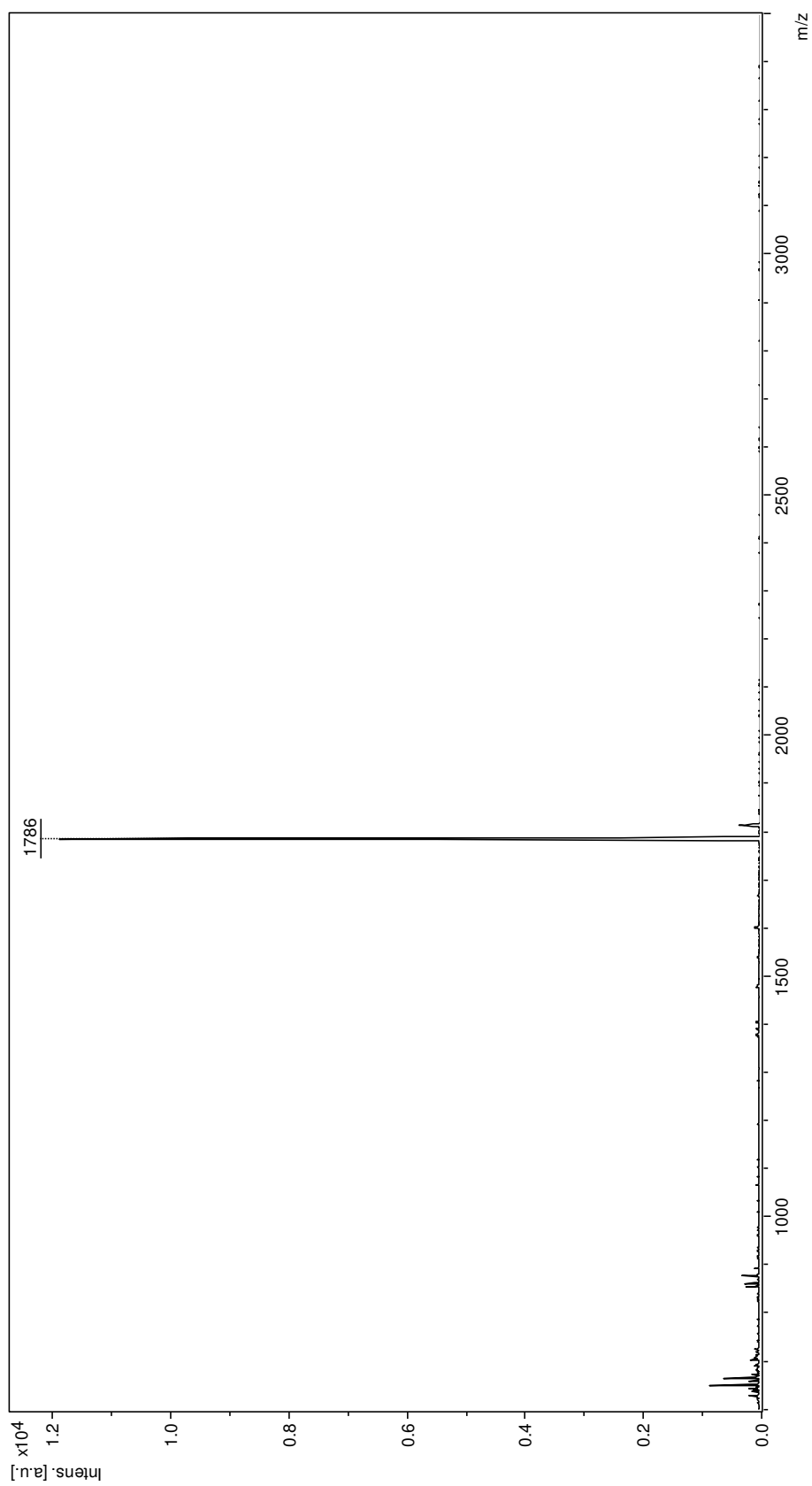
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina **5c**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina **5d**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 – Espectro de massa (MALDI-TOF) da ftalocianina **5e**.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Caracterização das Mesofases

4.3.1 Análises térmicas TG/DSC

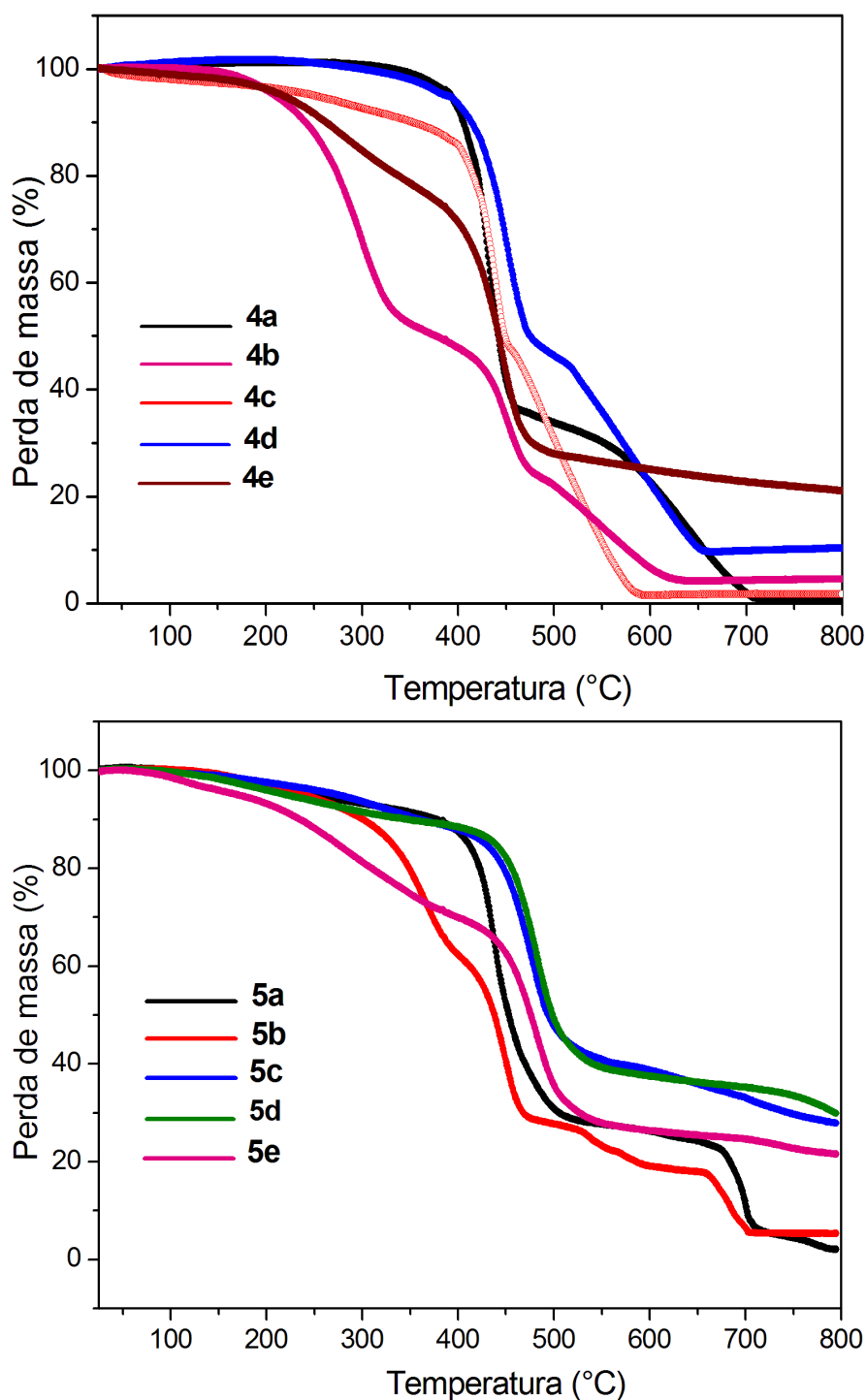
A fim de avaliar a estabilidade térmica das porfirinas e ftalocianinas, estudos termogravimétricos (TG) foram realizados em atmosfera inerte (N₂), utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 800 °C. O comportamento térmico dos compostos macrocíclicos (**4a–e** e **5a–e**) foi avaliado e seus principais dados como, perda de massa, eventos térmicos e temperaturas máximas de degradação, encontram-se resumidos na Tabela 4. A Figura 58 mostra as curvas termogravimétricas das novas porfirinas assimétricas e das ftalocianinas derivadas do cardanol hidrogenado.

Os resultados mostraram que a porfirina **4a** (base livre) apresentou as melhores propriedades térmicas dentre as novas *meso*-porfirinas sintetizadas. Foi observado que a decomposição dos compostos **4a**, **4c** e **4d** ocorreu em duas etapas, enquanto que para o **4b** observamos três eventos de degradação. Geralmente, quando os processos de degradação térmica observados ocorrem em mais de uma etapa, o primeiro evento foi atribuído a perda das cadeias periféricas provenientes do cardanol hidrogenado, os quais estão ligados ao anel macrocíclico das porfirinas. Já o segundo evento indica a degradação da parte aromática central das porfirinas (macrociclo).

Como observado por meio dos dados térmicos, as metaloporfirinas, **4b–e**, foram menos estáveis termicamente quando comparadas com a *meso*-porfirina assimétrica base livre. Resultados semelhantes foram relatados por Antina e colaboradores [102], que relacionava a diminuição da estabilidade térmica de porfirinas com alterações na aromaticidade e polarização π do sistema macrocíclico, devido à presença do íon metálico. Clemente e colaboradores [64], mostraram que a degradação térmica da porfirina simétrica (5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecil)fenóxi)etóxi]fenilporfirina), derivada do cardanol hidrogenado, tem início em aproximadamente 250 °C (Tonset). Esta informação indica que a nova porfirina assimétrica **4a** é termicamente mais estável do que a sua análoga porfirina simétrica, já que foi observado o início da decomposição térmica para **4a** em aproximadamente 352 °C.

Para as ftalocianinas **5a** e **5e** foi observado dois eventos de degradação bem definidos. O primeiro evento de degradação para os compostos ocorreu na faixa de temperatura entre 415–530 °C e 260–415 °C com correspondentes perdas de massas de 76,02 e 26,70% respectivamente. As temperaturas máximas de degradação referentes ao pri-

Figura 58 – Curvas de TG das porfirinas e das ftalocianinas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

meio evento térmico encontradas para esses compostos foram de 438 e 297 °C, respectivamente. Assim como observado para as porfirinas assimétricas, o primeiro evento de degradação térmica foi atribuído à perda das cadeias periféricas alquílicas do cardanol ligadas ao anel macrocíclico da ftalocianina. O Segundo evento térmico de degradação

ocorreu nas seguintes faixas de temperatura 530–770 e 415–550 °C, com perdas de massa 22,04 e 34,00%, os quais podem estar relacionados à degradação do anel macrocíclico das ftalocianinas.

Os termogramas das ftalocianinas **5c** (níquel ftalocianina) e **5d** (zinco ftalocianina) apresentaram apenas um evento térmico de degradação que foi atribuído a degradação simultânea das cadeias periféricas e do macrociclo. De acordo com a Tabela 4 o evento teve início na faixa de temperatura 425–550 e 436–580 °C, com as correspondentes perdas de massa de 52,13 e 60,60%, respectivamente. A temperatura máxima de degradação (T_{max}) encontrada para esses dois compostos foram de 486 e 493 °C, com massa residual no final dos processos de 28,35 e 28,28 %, respectivamente. De forma geral, a estabilidade térmica das ftalocianinas (livre e metaladas) em atmosfera inerte teve a seguinte ordem: **5d** (ftalocianina de Zn) > **5c** (Ni) > **5a** (base livre) > **5b** (Co) > **5e** (Cu).

Tabela 4 – Dados térmicos das porfirinas assimétricas e das ftalocianinas derivadas do cardanol.

Compostos	Primeiro evento			Segundo evento			
	Faixa de Temperatura (°C)	T_{max} (°C)	Perda/massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	T_{max} (°C)	Perda/massa (%)	Massa residual (%)
4a	352–468	434	64,13	468–702	640	34,19	1,64
4b	180–342	300	46,24	342–477	454	29,25	4,56
4c	232–454	428	50,16	454–581	520	47,11	1,71
4d	328–477	451	49,39	477–658	586	40,09	10,27
4e	195–475	445	66,50	–	–	–	21,27
5a	415–530	438	76,02	530–770	702	22,04	1,93
5b	315–400	366	39,98	400–720	686	22,15	5,19
5c	425–550	486	52,13	–	–	–	28,35
5d	436–580	493	60,60	–	–	–	28,28
5e	260–415	297	26,70	415–550	537	34,00	22,52

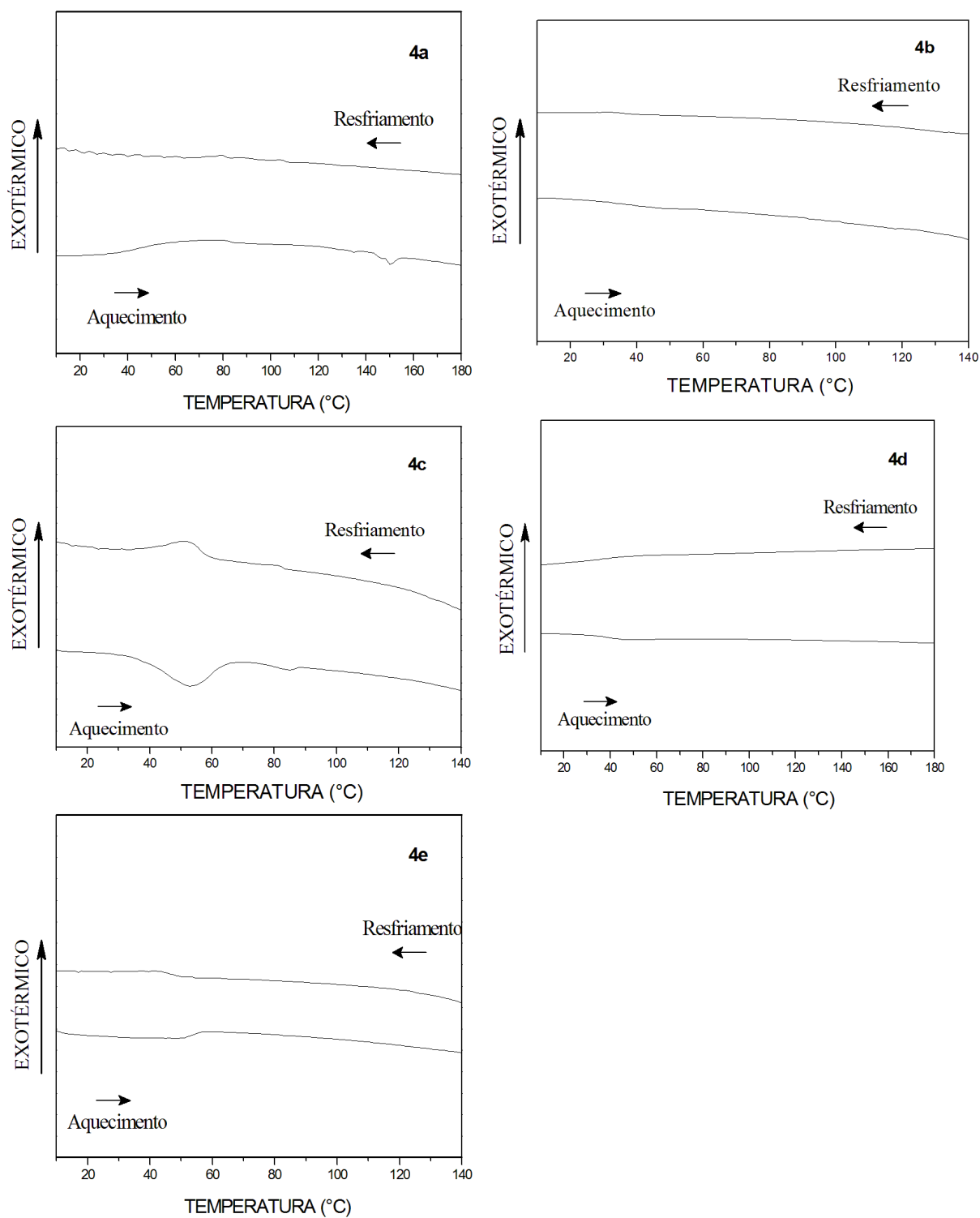
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após conhecer as propriedades térmicas das porfirinas e ftalocianinas, principalmente em relação a estabilidade térmica, deu-se início o estudo das propriedades líquido cristalinas por meio da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A determinação das energias envolvidas nas transformações de fases (ΔH) e as temperaturas nas quais foram observadas essas transições, em ciclos de aquecimento e resfriamento são apresentadas e discutidas por meio das curvas de DSC. As Figuras 59 e 60 mostram os resultados do primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento obtido com taxa de 10 °C/min

para os compostos **4a–e** e **5a–e**, respectivamente.

Os resultados do DSC são essenciais para o conhecimento das temperaturas de transição de fases, além dos calores envolvidos em cada uma delas. Onde, a faixa de tempe-

Figura 59 – DSC das novas *meso*-porfirinas assimétricas, em ciclos de aquecimento e resfriamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

ratura das transições auxiliará na análise de difração de raios-X e os calores poderão indicar quais mudanças de agregação o composto apresenta.

No DSC da porfirina assimétrica livre (**4a**) foi observado um único evento endotérmico em aproximadamente 150 °C ($\Delta H = 7,1$ kJ/mol) durante o aquecimento e nenhum evento durante o resfriamento. Esse evento se repete continuamente, após o material ter sido submetido ao mesmo procedimento por mais duas vezes. Esta observação torna evidente que apesar de não haver transformação durante o resfriamento, o material continua apresentando uma transição de fase com o reaquecimento.

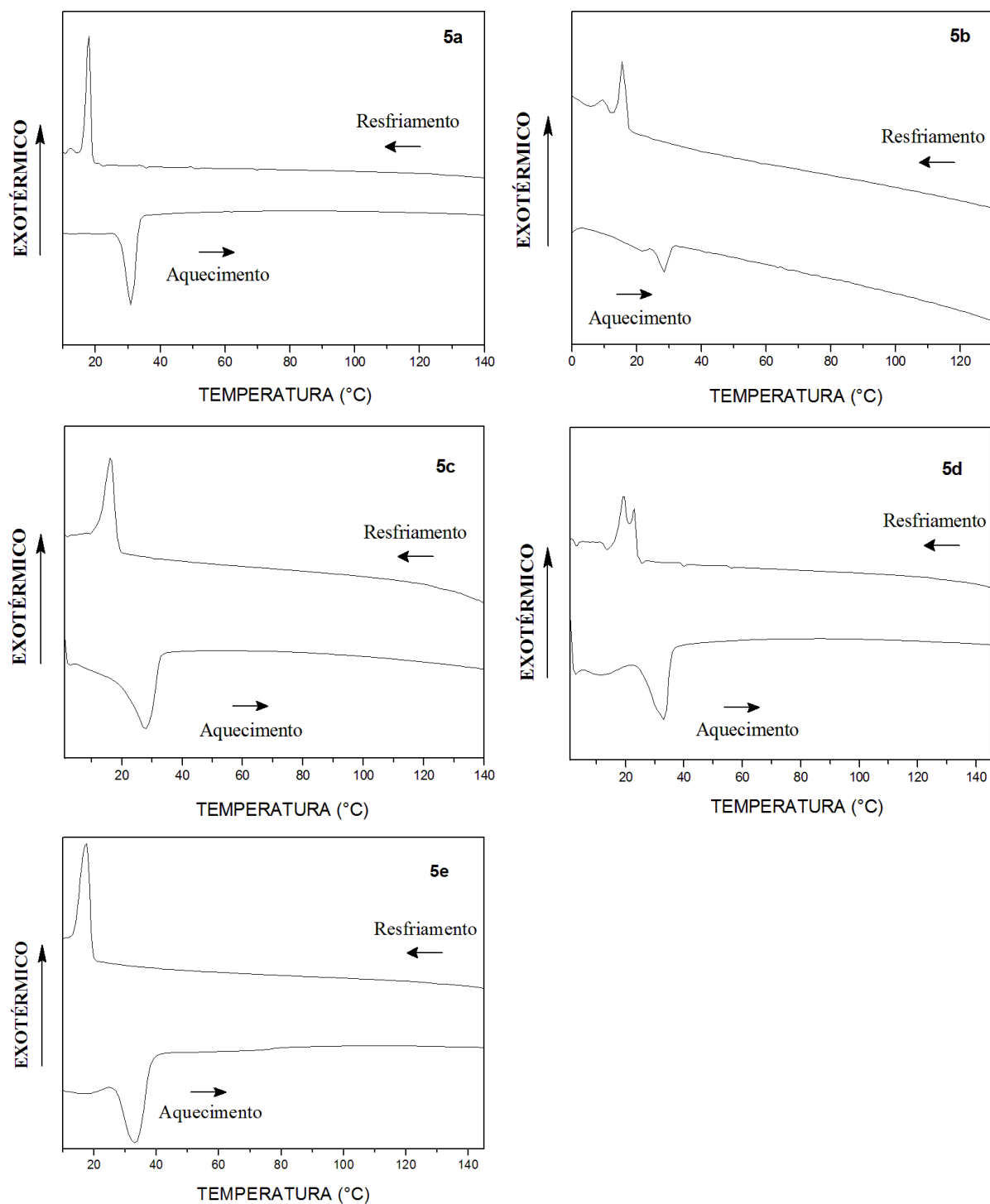
A análise das curvas de DSC das metaloporfirinas porfirinas assimétricas **4b–e** mostram que apenas o composto **4c** apresentou dois eventos térmicos, Figura 59. Um em aproximadamente 54 °C ($\Delta H = 19,2$ kJ/mol), durante o processo de aquecimento, e outro em 51 °C ($\Delta H = 6,5$ kJ/mol), durante o processo de resfriamento, os quais indicam transições entre fases com pequena diferença de organização devido ao seu baixo valor energético.

Também foram observadas mudanças na linha de base da curva de DSC para os compostos **4c** e **4e**, onde este fenômeno é característico de transições onde o material em estudo ganha mobilidade em uma fase sólida desordenada, ou seja, antes eventos indicam que estas porfirinas apresentam uma transição vítrea (T_g). Para as demais porfirinas, **4b** e **4d**, não foi observado qualquer alteração significativa na curva de DSC, indicando que estes compostos não apresentam transições de fase nos ciclos de aquecimento e resfriamento.

A Figura 60 mostra os dados de DSC para segundo ciclo de aquecimento e resfriamento para as ftalocianinas **5a–e**. De acordo com as curvas de DSC as ftalocianinas **5a**, **5c**, **5d** e **5e**, apresentaram apenas um evento endotérmico, durante o processo de aquecimento, enquanto que a ftalocianina **5b** apresentou dois. Já durante o resfriamento, os compostos **5b** e **5d** apresentaram dois eventos exotérmicos, enquanto que as demais ftalocianinas apresentaram apenas um. As curvas mostram ainda que todos os eventos ocorreram a temperaturas abaixo de 60 °C, indicando assim a provável influência das cadeias pentadecílicas, provenientes do cardanol hidrogenado, presentes nos grupos laterais das ftalocianinas [26] nas temperaturas de transição.

Para a ftalocianina livre (**5a**) os resultados do DSC mostraram que durante o aquecimento o composto apresenta somente um evento endotérmico na temperatura de 31 °C, $\Delta H = 76,5$ kJ/mol, e no processo de resfriamento apenas um exotérmico na temperatura de 18 °C, $\Delta H = - 65,7$ kJ/mol. Para o composto **5b**, ftalocianina de Co, foram observados dois eventos endotérmicos, durante o aquecimento, e dois exotérmicos, durante o resfriamento.

Figura 60 – Transições de fase observadas no DSC para as ftalocianinas **5a–e**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O primeiro evento endotérmico ocorreu em 20,6 °C ($\Delta H = 7,6$ kJ/mol) e o segundo em 26,8 °C ($\Delta H = 41,8$ kJ/mol), enquanto que os eventos exotérmicos foram observados em 15,6 °C ($\Delta H = - 20,2$ kJ/mol) e em 10,3 °C ($\Delta H = - 13,3$ kJ/mol). O composto **5c**, ftalocianina de Ni, apresentou dois eventos endotérmicos, durante o

aquecimento, e dois exotérmicos, durante o resfriamento. Os eventos endotérmicos ocorreram em 13,0 °C, $\Delta H = 86,4$ kJ/mol, e o segundo em 32,9 °C, $\Delta H = 60,0$ kJ/mol, enquanto que os eventos exotérmicos foram observados em 22,7 °C, $\Delta H = - 10,7$ kJ/mol, e em 18,8 °C, $\Delta H = - 20,7$ kJ/mol. O DSC da ftalocianina metalada com zinco (**5d**) mostrou apenas dois eventos, um endotérmico a 24,7 °C, $\Delta H = 78,3$ KJ/mol, durante o processo de aquecimento, e um exotérmico 18,0 °C, $\Delta H = - 15,5$ KJ/mol, quando o material foi submetido ao processo de resfriamento.

A mesma análise foi realizada para o composto **5e**, ftalocianina de Cu, o qual apresentou dois eventos um endotérmico, durante o aquecimento, e um exotérmico durante o resfriamento. O evento endotérmico ocorreu em 33,4 °C, $\Delta H = 80,8$ kJ/mol, enquanto que o evento exotérmico foi observado em 16,8 °C, $\Delta H = - 38,6$ kJ/mol. Beginn [103] diz que é difícil distinguir apenas com base nas energias, entre as transições de fase, se uma mesofase (fase líquido cristalina) foi formada ou não. Pois, as entalpias envolvidas nas transições em sistemas mesomórficos termotrópicos são comparáveis as diversas entalpias de fusão (7-120 kJ/mol). Portanto, precisamos do auxílio de outras técnicas, como microscopia óptica com luz polarizada e DRX (difratometria de raios-X), para que a determinação da formação de uma mesofase seja feita de modo adequado.

4.3.2 Microscopia Óptica

As texturas dos materiais em estudo, durante os ciclos de aquecimento/resfriamento, foram visualizadas e registradas através de um microscópio óptico de luz polarizada acoplado com câmera digital e com unidade de aquecimento. Durante o aquecimento observou-se, inicialmente, que alguns compostos a partir do estado sólido, transitavam para um estado ceroso e que durante o processo de resfriamento certos materiais apresentaram uma fase que continham regiões com características de um líquido isotrópico, devido a extinção da luz, enquanto outras regiões tinham características de um sólido cristalino (organizado).

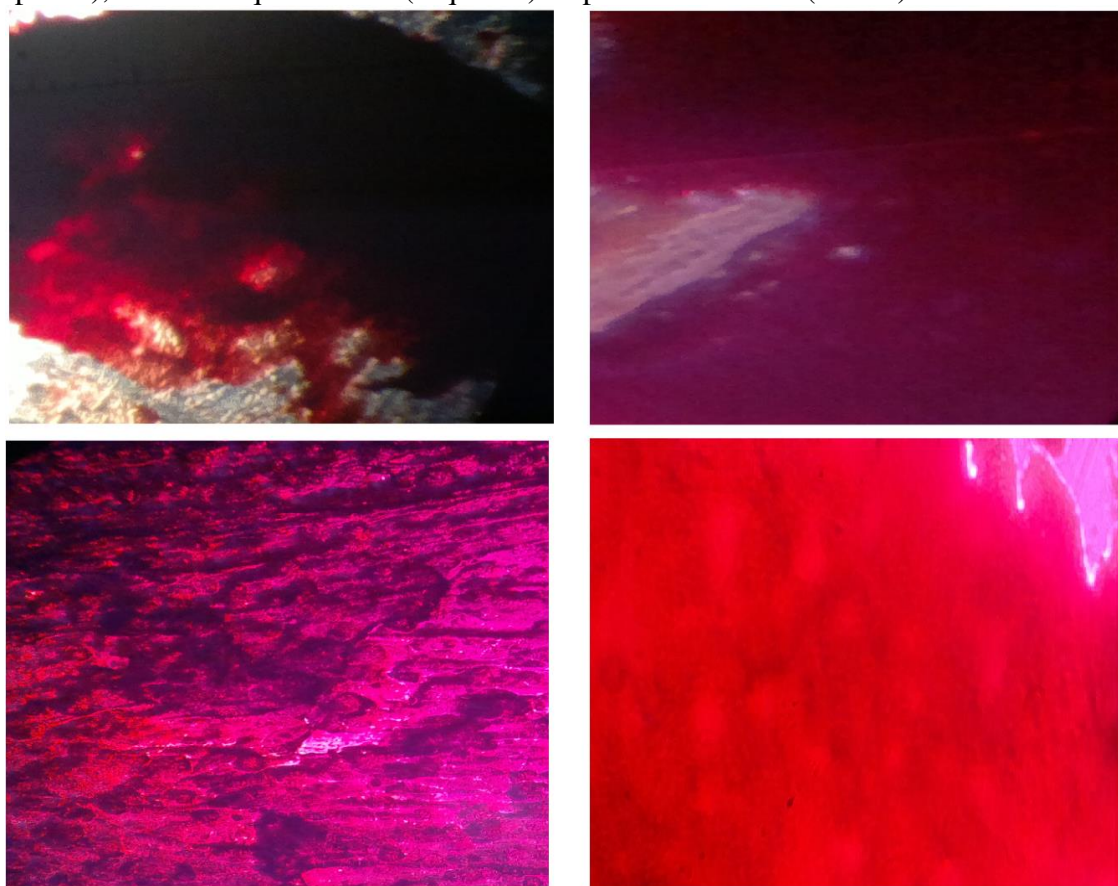
A Figura 61 mostra as texturas da porfirina base livre (**4a**) num ciclo de aquecimento/resfriamento. As imagens mostram o material com aspecto de um sólido amorfo a temperatura ambiente, e com o início do processo de aquecimento observou-se um aumento gradual na fluidez da amostra até a temperatura de 180 °C, momento no qual iniciou-se o processo de resfriamento.

Figura 61 – Imagens das texturas da nova porfirina assimétrica **4a** a temperatura ambiente (esquerda) e 180 °C (direita) durante o ciclo de aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 – Imagens das texturas das novas porfirinas assimétricas **4c** (inferior) e **4e** (superior), antes do aquecimento (esquerda) e após resfriamento (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

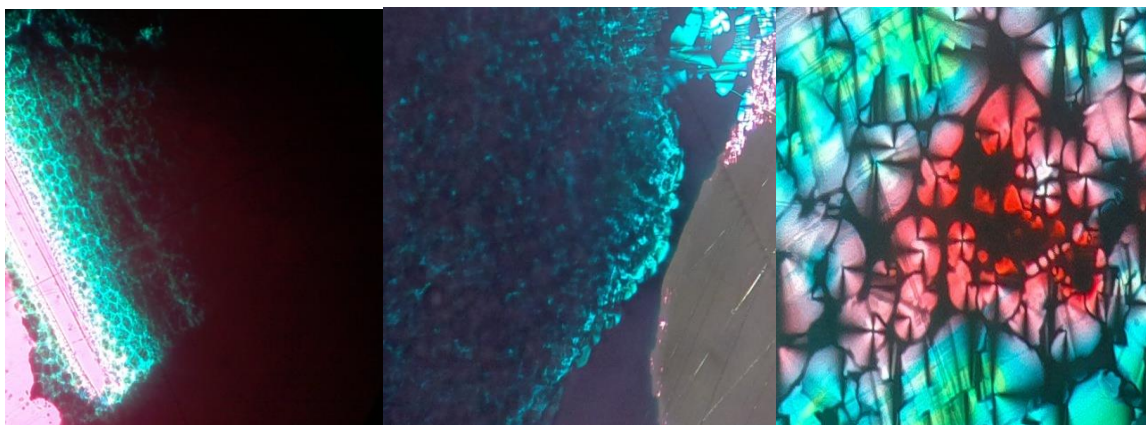
Durante o processo de resfriamento, não foi observado qualquer tipo de alteração na textura do material, indicando que a *meso*-porfirina assimétrica **4a** não gera

mesofases discóticas do tipo colunar hexagonal (Col_h).

O mesmo procedimento utilizado para a visualização das texturas da porfirina base livre (**4a**) foi adotado para as metaloporfirinas assimétricas (**4b–e**) além de todas as ftalocianinas estudadas (**5a–e**). Assim como observado para a porfirina livre, as imagens obtidas por meio do microscópio óptico não indicou a formação de mesofases pelas porfirinas metaladas, Figura 62. Estas evidências corroboram com as curvas de DSC dos compostos **4a–e**, as quais mostraram que os eventos ou eram de baixa energia ou não indicavam transições entre fases com diferenças significativas em seu grau de organização tridimensional (transição vítrea, T_g).

A partir das imagens da ftalocianina base livre (**5a**) quando submetida ao tratamento térmico, pudemos observar que quando a amostra foi resfriada houve a formação de uma textura com domínios do tipo cônico focal ($65\text{ }^\circ\text{C}$), a qual indica que a ftalocianina base livre gerou uma estrutura típica de cristais líquidos discóticos com mesofase Col_h , e a $25\text{ }^\circ\text{C}$ o material recristalizou assumindo a estrutura com morfologia cônica focal, Figura 63.

Figura 63 – Imagens das texturas da ftalocianina livre (**5a**) a temperatura ambiente (esquerda), início da transição para um estado mais fluido a $50\text{ }^\circ\text{C}$ (centro) e fase com domínios do tipo cônico focal após resfriamento a $65\text{ }^\circ\text{C}$ (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de ser submetido ao processo de aquecimento, o composto **5b**, ftalocianina de Co, apresentou uma textura característica de sólido amorfo. Durante o aquecimento, foi observado um aumento na fluidez da amostra, porém, assim como na análise da ftalocianina livre, não observamos indícios da formação de uma fase líquida. O processo de resfriamento nos permitiu observar o surgimento de uma fase com aspecto de um sólido com certo grau de organização, indicando assim a possibilidade de formação de

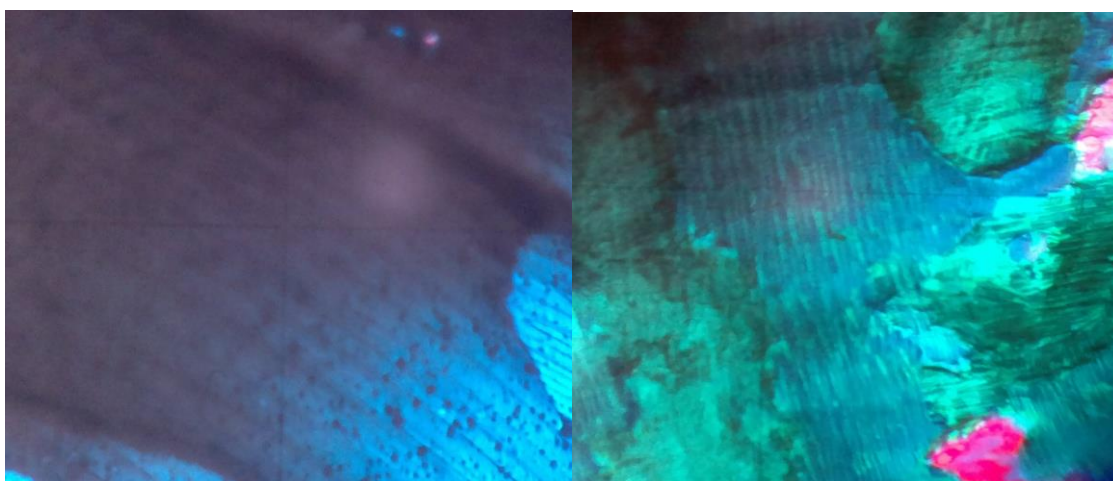
uma mesofase, Figura 64.

Figura 64 – Imagens das texturas da ftalocianina de cobalto (**5b**) a temperatura ambiente antes do processo de aquecimento (esquerda), transição para uma fase de maior fluidez a 55 °C (centro) e solidificação do material após resfriamento a temperatura ambiente (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 – Imagens das texturas da ftalocianina de zinco (**5d**) a temperatura ambiente, antes (esquerda) e após tratamento térmico (direita).



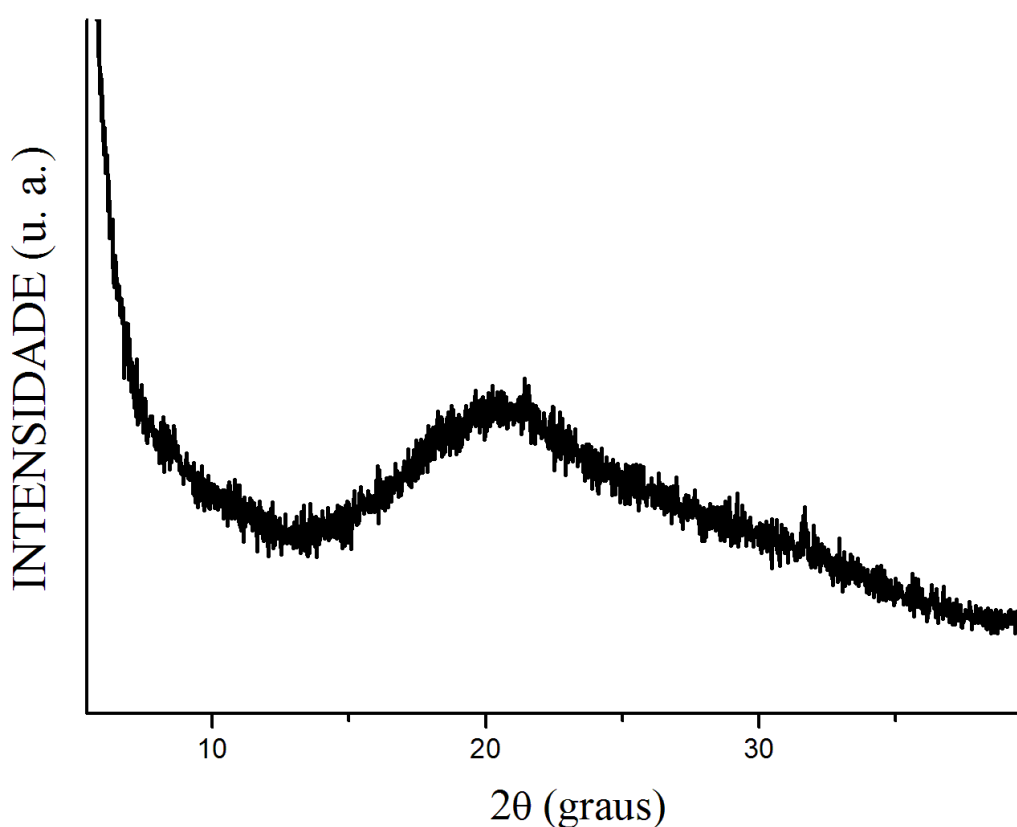
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já as texturas das ftalocianinas metaladas com níquel (**5c**), zinco (**5d**) e cobre (**5e**) mostraram que a temperatura ambiente os compostos são sólidos com características de uma cera, onde ao serem aquecidos não foram evidenciadas qualquer tipo de transição que indicasse a formação da fase líquida. No processo de resfriamento não foi observado texturas características de fases líquido cristalinas discóticas hexagonal colunar, Figura 65.

4.3.3 Difração de raios-X

As análises de difração de raio-X foram feitas para os compostos estudados que apresentaram algum indício de formação de mesofases devido ao tratamento térmico. Portanto, apenas a ftalocianina livre (**5a**) e metalada com cobalto (**5b**) foram avaliadas por esta técnica. A Figura 66 mostra o difratograma da ftalocianina de cobalto (**5b**), nele não foram observados picos característicos de estruturas líquido cristalinas. No difratograma pode-se observar apenas um pico de difração indicando que o composto em estudo, mesmo após tratamento térmico, continua apresentando comportamento amorfo.

Figura 66 – Difratograma da ftalocianina metalada com cobalto, **5b**.

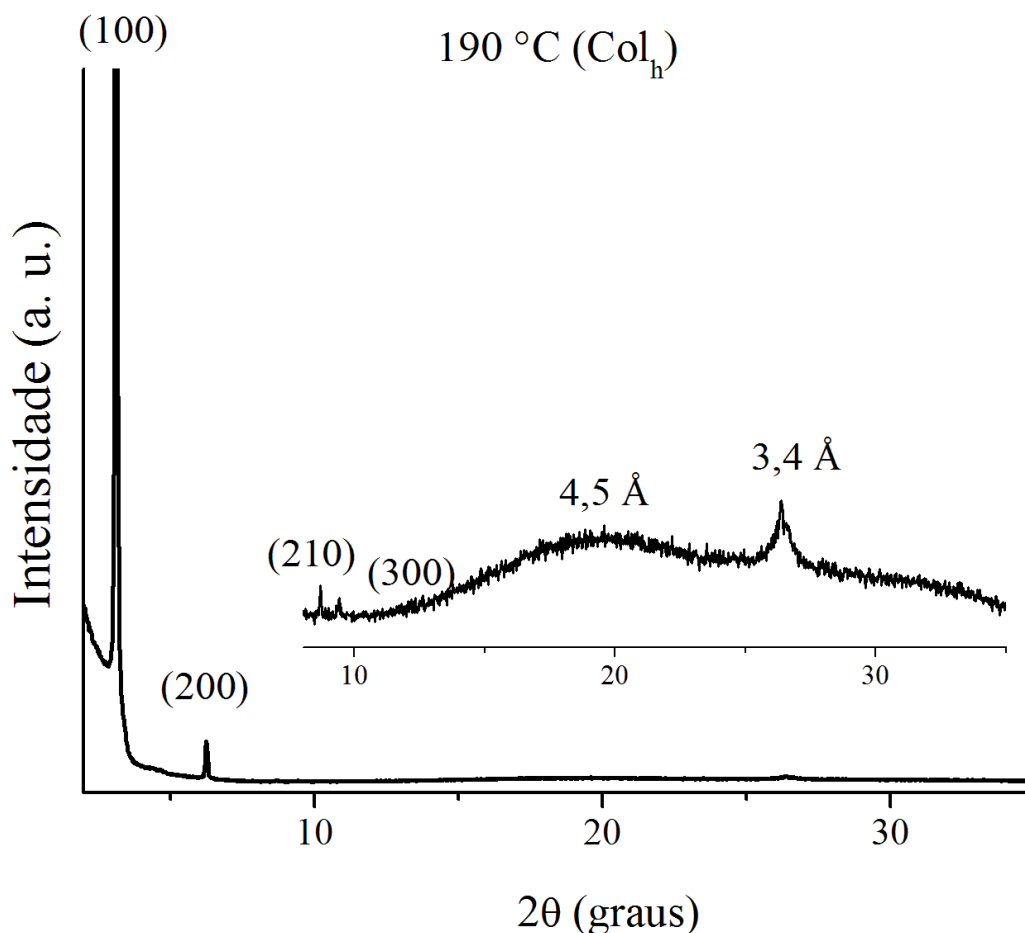


Fonte: Elaborado pelo autor.

O difratograma referente à ftalocianina livre mostra os picos de difração na temperatura de 190 °C durante o processo de resfriamento de uma amostra deste material, Figura 67. Por meio dos diferentes picos de difração foi possível afirmar que somente a ftalocianina base livre forma estruturas hexagonal colunar (Col_h), as quais são características de cristais líquidos discóticos, devido à observação de alguns picos na região de baixo ângulo, 3,1 ° (pico de Bragg 100; $d = 28,3 \text{ \AA}$), 6,3 ° (pico de Bragg 200; $d = 14,1 \text{ \AA}$), 8,7 ° (pico de Bragg 210; $d = 10,2 \text{ \AA}$), 9,4 ° (pico de Bragg 300; $d = 9,4 \text{ \AA}$), e dois picos largos na

região de alto ângulo, um em $19,6^\circ$ ($d = 4,6 \text{ \AA}$), correspondendo a presença das cadeias alifáticas, que estão localizados aleatoriamente dentro da mesofase colunar, e outro em $26,4^\circ$ ($d = 3,6 \text{ \AA}$), que corresponde à distância entre dois núcleos de ftalocianina numa coluna da estrutura hexagonal colunar [104,105]. Estes resultados corroboram com as imagens obtidas na microscopia óptica, os quais confirmam que a ftalocianina **5a** apresenta uma mesofase com estrutura colunar hexagonal (Col_h).

Figura 67 – Difratoograma da ftalocianina livre (**5a**), durante o reaquecimento da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A ausência de fases organizadas para os demais compostos pode estar relacionada com a presença dos metais no centro do macrociclo, nas ftalocianinas, os quais podem causar uma distorção no macrociclo (diminuição da planaridade) e consequentemente promovendo uma diminuição das interações π - π entre as moléculas de ftalocianina em uma coluna. Já nas porfirinas assimétricas podemos relacionar a ausência de fases líquido cristalinas a provável dificuldade que as moléculas apresentam em interagir lateralmente no momento da formação da estrutura hexagonal.

5 CONCLUSÃO

Os compostos, nova *meso*-5-mono-4-hidroxifenil-10,15,20-tri-4-[2-(3-pentadecilfenoxi) etoxi]fenil porfirina livre (**4a**), seus complexos de Ni, Co, Cu e Zn (**4b–e**), a 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(-3-pentadecilfenoxi) ftalocianina livre (**5a**) e seus complexos metalados com Co, Ni, Zn e Cu (**5b–e**) foram sintetizados e caracterizados por um conjunto de técnicas experimentais (RMN ^1H e ^{13}C , UV–vis, EM, análise elementar e IV), as quais os resultados comprovaram a obtenção das estruturas desejadas. Os resultados obtidos nas análises de DSC e microscopia óptica sugerem que de todas as macromoléculas derivadas do cardanol hidrogenado em estudo, apenas a ftalocianina base livre (**5a**) apresentou a formação de uma fase líquido cristalina com estrutura discótica colunar hexagonal (Col_h). Esta afirmação está baseada principalmente nas texturas do composto geradas durante o resfriamento, cujos domínios são do tipo cônico focal e dos picos de difração observados na DRX. Além da obtenção de uma nova porfirina derivada do LCC, a condução deste trabalho possibilitou o desenvolvimento de uma nova metodologia para a purificação dos compostos precursores das porfirinas e ftlocianinas (**1–3**) com geração de menos resíduos (recristalização). Outro avanço significativo alcançado por meio deste trabalho se deu pela substituição da base (K_2CO_3 por KOH) e do solvente utilizados na etapa de obtenção do composto aldeído (**2**), o que possibilitou, praticamente, dobrar o rendimento da reação, de 38 para 62%, e reduzir o tempo gasto em 24 horas.

REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, D. P.; CONCEIÇÃO, D. S.; CALHELHA, R. C.; SOUSA, T.; SOCOTEANU, R.; FERREIRA, I. C. F. R.; FERREIRA, L. F. V., Porphyrin dye into biopolymeric chitosan films for localized photodynamic therapy of cancer, **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 160–171, 2016.
- [2] BALDEA, I.; OLTEANU, D. E.; BOLFA, P.; TABARAN, F.; ION, R-M.; FILIP, G. A., Melanogenesis and DNA damage following photodynamic therapy in melanoma with two *meso*-substituted porphyrins, **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 161, p. 402–410, 2016.
- [3] ZHANG, L-J.; Yan, Y-J.; LIAO, P-Y.; MARGETIC, D.; WANG, L.; CHEN, Z-L., Synthesis and antitumor activity evaluation of a novel porphyrin derivative for photodynamic therapy in vitro and in vivo, **Tumor Biology**, v. 37, p. 6923–6933, 2016.
- [4] NAVAEIPOUR, F.; AFSHARAN, H.; TAJALLI, H.; MOLLABASHI, M.; RANJBARI, F.; MONTASERI, A.; RASHIDI, M-R., Effects of continuous wave and fractionated diode laser on human fibroblast cancer and dermal normal cells by zinc phthalocyanine in photodynamic therapy: A comparative study, **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 161, p. 456–462, 2016.
- [5] CARMELLO, J. C.; ALVES, F.; RIBEIRO, A. P. D.; BASSO, F. G.; COSTA, C. A. de S.; TEDESCO, A. C.; PRIMO, F. L.; MIMA, E. G.; PAVARINA, A. C., *In vivo* photodynamic inactivation of *Candida albicans* using chloro-aluminum phthalocyanine, **Oral Diseases**, v. 22, p. 415–422, 2016.
- [6] BASOVA, T.; HASSAN, A.; DURMUS, M.; GUREK, A. G.; AHSEN, V., Liquid crystalline metal phthalocyanines: Structural organization on the substrate surface, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 310, p. 131–153, 2016.
- [7] BASOVA, T. V.; PARKHOMENKO, R. G.; POLYAKOV, M.; GUREK, A. G.; ATILLA, D.; YUKSEL, F.; RYABICHIKOVA, E. I.; KADEM, B. Y.; HASSAN, A. K., Effect of dispersion of gold nanoparticles on the properties and alignment of liquid crystalline copper phthalocyanines films, **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 266–273, 2016.
- [8] ISHIKAWA, A.; OHTA, K.; YASUTAKE, M., Flying-seed-like liquid crystals 5: Liquid crystals based on octakisphenylthiophthalocyanine and their optical properties, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 19, p. 639–650, 2015.
- [9] SALAMONCZYK, M.; POCIECHA, D.; NOWAK-KROL, A.; KOSZELEWSKI, D.; GRYKO, D. T.; GORECKA, E., Liquid-Crystalline Properties of *trans*-A2B2-Porphyrins with Extended π -Electron Systems, **Chemistry - A European Journal**, v. 21, p. 7384–7388, 2015.
- [10] WU, B.; CHEN, K.; DENG, Y.; CHEN, J.; LIU, C.; CHENG, R.; CHEN, D., Broad Hexagonal Columnar Mesophases Formation in Bioinspired Transition-Metal Complexes of Simple Fatty Acid *meta*-Octaester Derivatives of *meso*-Tetraphenyl Porphyrins, **Chemistry - A European Journal**, v. 21, p. 3671–3681, 2015.

- [11] SEGADE, A.; LÓPEZ-CALAHORRA, F.; VELASCO, D., Multiple Interactions in the Self-Association of Porphyrin Discotic Mesogens, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 7395–7402, 2008.
- [12] HACHISUGA, A.; YOSHIOKA, M.; OHTA, K.; ITAYA, T., Flying-seed-like liquid crystals 3: New guideline for induction of mesomorphism by using bulky groups instead of long alkyl chains, **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 5315–5321, 2013.
- [13] ISHIKAWA, A.; ONO, K.; OHTA, K.; YASUTAKE, M.; ICHIKAWA, M.; ITOH, E., Discotic liquid crystals of transition metal complexes 50: Spiranthes-like Supramolecular Structure of Phthalocyanine-fullerene Dyads, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 18, p. 366–379, 2014.
- [14] BARRETO, A. C. H.; MAIA, F. J. N.; SANTIAGO, V. R.; RIBEIRO, V.G. P.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; CARBONE, L.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A., Novel ferrofluids coated with a renewable material obtained from cashew nut shell liquid, **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 12, p. 677–686, 2012.
- [15] VOIRIN, C.; CAILLOL, S.; SADAVARTE, N. V.; TAWADE, B. V.; BOUTEVIN, B.; WADGAONKAR, P. P., Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives, **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 3142–3162, 2014.
- [16] SCOPUS – Dados coletados em <http://www.scopus.com> (Accessado em Agosto de 2016).
- [17] SUN, E-J.; SUN, Z-Y.; YUAN, M.; WANG, D.; SHI, T-S., The synthesis and properties of meso-*tetra*(4-alkylamidophenyl)porphyrin liquid crystals and their Zn complexes, **Dyes and Pigments**, v. 81, p. 124–130, 2009.
- [18] PEREIRA, A. M. V. M., Síntese de Derivados Oligoméricos de Porfirinas e Ftalocianinas, **Tese de Doutorado**, 291 f., Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal, 2009.
- [19] HENRIQUES, C. A. S., Síntese de Meso-Porfirinas Mistas Estudos Fotofísicos e Térmicos, **Dissertação de Mestrado**, 86 f., Universidade de Coimbra, Coimbra/Portugal, 2011.
- [20] HAO, E., Syntheses and Evaluation of Porphyrin Derivatives for Applications in Medicine and in Material Science, **Tese de Doutorado**, 186 f., Universidade Estadual de Luisiana, Luisiana/EUA, 2007.
- [21] DILBER, G.; DURMUS, M.; KANTEKIN, H.; ÇAKIR, V., Synthesis and characterization of a new soluble metal-free and metallophthalocyanines bearing biphenyl-4-yl methoxy groups, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 696, p. 2805–2814, 2011.
- [22] ATILLA, D.; GUREK, A. G.; BASOVA, T. V.; KISELEV, T. G.; HASSAN, A.; SHELUDYAKOVA, L. A.; AHSEN, V., The synthesis and characterization of novel mesomorphic octa- and tetra-alkylthio-substituted lead phthalocyanines and their films, **Dyes and Pigments**, v. 88, p. 280–289, 2011.

[23] KILIÇASLAN, M. L.; KANTEKIN, H.; KOCA, A., Synthesis, electrochemical, in-situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines containing macrocyclic moieties, **Dyes and Pigments**, v. 103, p. 95–105, 2014.

[24] LI, Z.; TANG, T.; LI, F.; LI, M., The synthesis and characterization of novel liquid crystalline, *meso*-tetra[4-(3,4,5-trialkoxybenzoate)phenyl]porphyrins, **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 395–401, 2008.

[25] KAMEI, T.; KATO, T.; ITOH, E.; OHTA, K., Discotic liquid crystals of transition metal complexes 47: synthesis of phthalocyanine-fullerene dyads showing spontaneous homeotropic alignment, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 16, p. 1261–1275, 2012.

[26] ARIYOSHI, M.; SUGIBAYASHI-KAJITA, M.; SUZUKI-ICHIARA, A.; KATO, T.; KAMEI, T.; ITOH, E.; OHTA, K., Discotic liquid crystals of transition metal complexes 44: synthesis of hexaphenoxy-substituted phthalocyanine derivatives showing spontaneous perfect homeotropic alignment, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 16, p. 1114–1123, 2012.

[27] LEE, W.; YUK, S. B.; CHOI, J.; JUNG, D. H.; CHOI, S.-H.; PARK, J.; KIM, J. P., Synthesis and characterization of solubility enhanced metal-free phthalocyanines for liquid crystal display black matrix of low dielectric constant, **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 942–948, 2012.

[28] LOGACHEVA, N. M.; BAULIN, V. E.; AKOPOVA, O. B.; TSIVADZE, A. Y., Synthesis and studies of mesomorphism of new octa-(benzo-15-crown-5)-substituted phthalocyanines and transition metal phthalocyaninates, **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 45, p. 414–418, 2009.

[29] BASOVA, T. V.; ÇAMUR, M.; ESENPINAR, A. A.; TUNCEL, S.; HASSAN, A.; ALEXEYEV, A.; BANIMUSLEM, H.; DURMUS, M.; GUREK, A. G.; AHSEN, V., Effect of substituents on the orientation of octasubstituted copper(II) phthalocyanine thin films, **Synthetic Metals**, v. 162, p. 735–742, 2012.

[30] WILSON, C. J.; WILSON D. A.; BOYLE, R. W.; MEHL, G. H., The design and investigation of porphyrins with liquid crystal properties at room temperature, **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 144–150, 2013.

[31] TANAKA, S.; SAKURAI, T.; HONSHO, Y.; SAEKI, A.; SEKI, S.; KATO, K.; TAKATA, M.; OSUKA, A.; AIDA, T., Toward Ultralow-Bandgap Liquid Crystalline Semiconductors: Use of Triply Fused Metalloporphyrin Trimer–Pentamer as Extra-large π -Extended Mesogenic Motifs, **Chemistry - A European Journal**, v. 18, p. 10554–10561, 2012.

[32] FORMIROVSKY, K. A.; BRAGINA, N. A.; MIRONOV, A. F.; ANANIEVA, G. A.; BYKOVA, V. V.; USOL'TSEVA, N. V., Novel Alkoxyaryl Substituted Porphyrins with Terminal Carboxymethyl and Carboxy Groups: Synthesis and Mesomorphic Properties, **Macroheterocycles**, v. 4, p. 127–129, 2011.

- [33] SENGUPTA, S.; UEMURA, S.; PATWARDHAN, S.; HUBER, V.; GROZEMA, F. C.; SIEBBELES, L. D. A.; BAUMEISTER, U.; WURTHNER, F., Columnar Mesophases Based on Zinc Chlorophyll Derivatives Functionalized with Peripheral Dendron Wedges **Chemistry - A European Journal**, v. 17, p. 5300–5310, 2011.
- [34] USOL'TSEVA, N.; BYKOVA, V.; ZHARNIKOVA, N.; ALEXANDROV, A.; SEMEIKIN, A.; KAZAK, A., Influence of *Meso*-Substituted Porphyrins Molecular Structure on Their Mesogenity, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 525, p. 184–193, 2010.
- [35] NOVIKOV, N. V.; FORMIROVSKY, K. A.; BRAGINA, N. A.; MIRONOV, A. F.; ANAN'EVA, G. A.; BYKOVA, V. V.; USOL'TSEVA, N. V., Synthesis and mesomorphism of cationic derivatives of meso-aryl-substituted porphyrins and their metal complexes, **Mendeleev Communications**, v. 20, p. 239–241, 2010.
- [36] REINITZER, F., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 9, p. 421–441, 1888.
- [37] LEHMANN, O. Z., Über fließende krystalle, **Zeitschrift für Physikalische Chemie.**, v. 4, p. 462–472, 1889.
- [38] SHENG, N.; ZHU, P-H.; MA, C-Q.; JIANG, J-Z., The synthesis, spectroscopy, electrochemistry and photophysical properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions, **Dyes and Pigments**, v. 81, p. 91–96, 2009.
- [39] BECHTOLD, I. H., Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação, **Revista Brasileira de Ensino em Física**, v. 27, p. 333–342, 2005.
- [40] RITTER, O. M. S., Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolinás, **Tese de Doutorado**, 182 f., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2005.
- [41] WESTPHAL, E., Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos Discóticos Foto-Isomerizáveis, **Dissertação de Mestrado**, 131 f., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2009.
- [42] KUMAR, S., Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects, **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 83–109, 2006.
- [43] CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A., Liquid crystals of disc-like molecules, **Pramana**, v. 9, p. 471–480, 1977.
- [44] ROTHEMUND, P., Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 2010–2011, 1935.
- [45] ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; SHERGALIS, W., Mechanistic Investigations of Porphyrin Syntheses. I. Preliminary Studies on *ms*-Tetraphenylporphin, **Journal of Organic Chemistry**, v. 86, p. 3145–3149, 1964.

- [46] ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. D.; GODMACHER, J.; ASSOUR, J.; KORSAKOFF, L., A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin, **Journal of Organic Chemistry**, v. 32, p. 476, 1967.
- [47] ADLER, A. D.; SKLAR, L.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. D.; FINARELLI, M. G., A mechanistic study of synthesis of meso-tetraphenylporphin, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 5, p. 669, 1968.
- [48] LINDSEY, J. S.; SCHREIMAN, I. C.; HSU, H. C.; KEARNEY, P. C.; MARGUERETTAZ, A. N., Rothmund and Adler-Longo reactions revisited - synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions, **Journal of Organic Chemistry**, v. 52, p. 827–836, 1987.
- [49] ZHUANG, C.; TANG, X.; WANG, D.; XIA, A.; LIAN, W.; SHI, Y.; SHI, T., An unsymmetrical porphyrin and its metal complexes: synthesis, spectroscopy, thermal analysis and liquid crystal properties, **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, p. 1097–1104, 2009.
- [50] SCHIAVON, M. A.; IWAMOTO, L. S.; FERREIRA, A. G.; IAMAMOTO, Y.; ZANONI, M. V. B.; ASSIS, M. D., Synthesis and characterization of a novel series of meso(nitrophenyl) and meso(carboxiiphenyl) substituted porphyrin, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 458–466, 2000.
- [51] URBANI, M.; GRATZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K.; TORRES, T., *Meso*-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells, **Chemical Reviews**, v. 114, p. 12330–12396, 2014.
- [52] BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J., Phthalocyanines: Synthesis. **Ann. Ber.** v. 40, p. 2709–2718, 1907.
- [53] DIESBACH, H.E.; WEID, E., Phthalocyanines: An X-Ray study, **Helvetica Chimica Acta**, v. 10, p. 886–896, 1927.
- [54] DENT, C. E.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R., Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, **Journal of the Chemical Society**, p. 1033–1039, 1934.
- [55] ROBERTSON, J. M., An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, **Journal of the Chemical Society**, p. 615–621, 1935.
- [56] ROBERTSON, J. M., An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, **Journal of the Chemical Society**, p. 1195–1209, 1936.
- [57] LINSTED, R. P.; ROBERTSON, J. M., The stereochemistry of metallic phthalocyanines, **Journal of the Chemical Society**, p. 1736–1738, 1936.

- [58] ROBERTSON, J. M.; WOODWARD, I., 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, **Journal of the Chemical Society**, p. 219–230, 1937.
- [59] ROBERTSON, J. M.; WOODWARD, I., 7. An X-ray study of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound, **Journal of the Chemical Society.**, p. 36–48, 1940.
- [60] DE ALMEIDA, A. D. S., Avaliação da associação de processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de corante reativo em meio aquoso, **Dissertação de Mestrado**, 92 f., Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2013.
- [61] TACKLEY, D.R.; DENT, G.; SMITH, W.E., Phthalocyanines: structure and vibrations, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 1419–1426, 2001.
- [62] LEITE, P. P., Síntese e caracterização de ftalocianinas metaladas, **Monografia**, 27 f., Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 2014.
- [63] MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, V. G. P.; ALMEIDA, M. O.; LOMONACO, D.; MAFEZOLI, J.; MAZZETTO, S. E., Study of Antioxidant Activity of a Phenyl Phosphorylated Compound Derived from Hydrogenated Cardol by Thermogravimetric Analysis, **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 3, p. 546–556, 2013.
- [64] CLEMENTE, C. S.; RIBEIRO, V. G. P.; SOUSA, J. E. A.; MAIA, F. J. N.; BARRETO, A. C. H.; ANDRADE, N. F.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A., Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem, **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1739, 2013.
- [65] ATTANASI, O. A.; MELE, G.; FILIPPONE, P.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G., Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines, **Arkivoc**, v. viii, p. 69–84, 2009.
- [66] ATTANASI, O.A.; BERETTA, S.; FAVI, G.; FILIPPONE, P.; MELE, G.; MOSCATELLI, G.; SALADINO, R., Tetrabromo hydrogenated cardanol: Efficient and renewable brominating agente, **Organic Letters**, v. 8, p. 4291–4293, 2006.
- [67] AVELLAR, I. G. J.; GODOY, K.; MAGALHÃES, G. C., New Quaternary Ammonium Salts Derived from Cardanol and their Use as Phase Transfer Catalyst, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 22–26, 2000.
- [68] ATTANASI, O. A.; DEL SOLE, R.; FILIPPONE, P.; IANNE, R.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G., Synthesis of fullerene cardanol derivatives, **Synlett**, v. 5, p. 799–802, 2004.
- [69] MELE, G.; DEL SOLE, R.; VASAPOLLO, G.; GARCÌA-LÒPEZ, E.; PALMISANO, L.; MAZZETTO, S. E.; ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P., Polycrystalline TiO₂ impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol, **Green Chemistry**, v. 6, p. 604–608, 2004.

- [70] ATTANASI, O. A.; DEL SOLE, R.; FILIPPONE, P.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G., Synthesis of novel lipophilic porphyrin-cardanol derivatives. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 8, p. 1276–1284, 2004.
- [71] GUO, Y-C.; XIAO, W.; MELE, G.; MARTINA, F.; MARGAPOTI, E.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G., Synthesis of new meso-tetraarylporphyrins bearing cardanol and further transformation of the unsaturated chains, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 10, p. 1071–1079, 2006.
- [72] YANG, Z.; TAN, Z.; LI, F.; LI, X., An effective method for the extraction and purification of chlorogenic acid from ramie (*Boehmeria nivea* L.) leaves using acidic ionic liquids, **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 78–86, 2016.
- [73] ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERE, V.; CERDA, V., Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I), **Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016.
- [74] PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C., Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 1–15, 2009.
- [75] FEKETE, S.; KOHLER, I.; RUDAZ, S.; GUILLARME, D., Importance of instrumentation for fast liquid chromatography in pharmaceutical analysis, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 87, p. 105–119, 2014.
- [76] MALIK, M. I.; TRATHNIGG, B.; BARTL, K.; SAF, R., Characterization of polyoxyalkylene block copolymers by combination of different chromatographic techniques and MALDI-TOF-MS, **Analytica Chimica Acta**, v. 658, p. 217–224, 2010.
- [77] PAN, P.; KAI, W.; ZHU, B.; DONG, T.; INOUE, Y., Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide): Molecular Weight Dependence, **Macromolecules**, v. 40, p. 6898–6905, 2007.
- [78] IONASHIRO, M., Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, **GIZ Editorial**, Araraquara/SP, 2004.
- [79] HAINES, P. J., Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, **RSC Paperbacks**, 2002.
- [80] ERBETTA, C. D. C.; VIEGAS, C. C. B.; FREITAS, R. F. S.; SOUSA, R. G., Síntese e Caracterização Térmica e Química do Copolímero Poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 5, p. 1–7, 2011.
- [81] LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI M., Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4832–4887, 2007.
- [82] DIERKING, I., Textures of Liquid Crystals, **Wiley-VCH**, 2003.

- [83] CULLITY, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, **Copyright**, 1956, Massachusetts/USA.
- [84] BECHTOLD, I. H.; ECCHER, J.; FARIA, G. C.; GALLARDO, H.; MOLIN, F.; GOBO, N. R. S.; OLIVEIRA, K. T.; SEGGERN, H., New Columnar Zn-Phthalocyanine Designed for Electronic Applications, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 13554–13560, 2012.
- [85] ATTANASI, O. A.; CICCARELLA, G.; FILIPPONE, P.; MELE, G.; SPADAVECCHIA, J.; VASAPOLLO, G., Novel phthalocyanines containing cardanol derivatives, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v. 7, p. 52-57, 2003.
- [86] CASIRAGHI, G.; CASNATI, G.; PUGLIA, G.; SARTORI, G.; TERENGGHI, G., Selective reactions between phenols and formaldehyde. A novel route to salicylaldehydes, **J. Chem. Soc. Perk. T**, v. 1, p. 1862-1865, 1980.
- [87] ATTANASI, O. A.; BEHALO, M. S.; FAVI, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; PIO, I.; VASAPOLLO, G., Solvent free synthesis of novel mono- and bis-benzoxazines from cashew nut shell liquid components, **Curr. Org. Chem.** v. 16, p. 2613-2621, 2012.
- [88] MOTA, J. P. F., Estudo do comportamento líquido cristalino da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP derivada de biomassa e seus complexos metálicos, **Dissertação de Mestrado**, 59 f., Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2011.
- [89] SZEKELY, G.; GIL, M.; SELLERGREN, B.; HEGGIE, W.; FERREIRA, F. C., Environmental and economic analysis for selection and engineering sustainable API degenotoxification processes. **Green Chemistry**, v. 15, p. 210–225, 2013.
- [90] SHELDON, R. A., Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1437–1451, 2012.
- [91] HAIDER, M. H.; DUMMER, N. F.; KNIGHT, D. W.; JENKINS, R. L.; HOWARD, M.; MOULIJN, J.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J., Efficient green methanol synthesis from glycerol. **Nature Chemistry**, v. 7, p. 1028–1032, 2015.
- [92] MELE, G.; VASAPOLLO, G., Fine Chemicals and New Hybrid Materials From Cardanol, **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 5, p. 243–253, 2008.
- [93] VASAPOLLO, G.; MELE, G.; DEL SOLE, R.; PIO, I.; LI, J.; MAZZETTO, S. E., Use of Novel Cardanol-Porphyrin Hybrids and Their TiO₂-Based Composites for the Photodegradation of 4-Nitrophenol in Water, **Molecules**, v. 16, p. 5769–5784, **2011**.
- [94] VASAPOLLO, G.; MELE, G.; DEL SOLE, R., Cardanol-Based Materials as Natural Precursors for Olefin Metathesis, **Molecules**, , v. 16, p. 6871–6882, 2011.
- [95] OLIVEIRA, R. S.; AFONSO, J. C., Elemento Químico Bromo, **Química Nova na Escola**, v. 35, p. 66–67, 2013.

- [96] NETO, L. P. S., Propriedades Ópticas de Ftalocianinas em Diferentes pHs, **Dissertação de Mestrado**, 82 f., Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2010.
- [97] PUANGMALEE, S.; PETSOM, A.; THAMYONGKIT, P., A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker, **Dyes and Pigments**, v. 82, p. 26–30, 2009.
- [98] XU, Z.; MEI, Q.; HUA Q.; TIAN, R.; WENG, J.; SHI, Y.; HUANG, W., Synthesis, characterization, energy transfer and photophysical properties of ethynyl bridge linked porphyrin-naphthalimide pentamer and its metal complexes, **Journal of Molecular Structure**, v. 1094, p. 1–8, 2015.
- [99] FRIEDERMANN, G. R., Estudo de Porfirinas Base Livre e Seus Derivados de Manganês por Eletroquímica e Espectro-Eletroquímica de RPE e UV-Vis, **Tese de Doutorado**, 224 f., Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2005.
- [100] SUN, E.; SHI, Y.; ZHANG, P.; ZHOU, M.; ZHANG, Y.; TANG, X.; SHI, T., Spectroscopic properties and cyclic voltammetry on a series of meso-tetra(*p*-alkylamidophenyl)porphyrin liquid crystals and their Mn complexes, **Journal of Molecular Structure**, v. 889, p. 28–34, 2008.
- [101] BREM, B.; GAL, E.; GAINA, L.; CRISTEA, C.; GABUDEAN, A. M.; ASTILEAN, S.; SILAGHI-DUMITRESCO, L., Metallo complexes of meso-phenothiazinylporphyrins: Synthesis, linear and nonlinear optical properties, **Dyes and Pigments**, v. 123, p. 386–395, 2015.
- [102] ANTINA, E. V.; BALANTSEVA, E. V.; BEREZIN, M. B., Oxidative degradation of porphyrins and metalloporphyrins under polythermal conditions, **Russian Journal of General Chemistry**, v. 81, p. 1222–1230, 2011.
- [103] BEGINN, U., Thermotropic columnar mesophases from N–H···O, and N···H–O hydrogen bond supramolecular mesogenes, **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1049–1105, 2003.
- [104] WEI, L.; TONGSHUN, S., Properties of meso-tetrakis (4-*n*-alkanoyloxyphenyl) porphyrin liquid crystal Co and Ni complexes, **Science in China Series B: Chemistry**, v. 50, p. 488–493, 2007.
- [105] SEGADE, A.; CASTELLA, M.; LÓPEZ-CALAHORRA, F.; VELASCO, D., Synthesis and Characterization of Unsymmetrically β -Substituted Porphyrin Liquid Crystals: Influence of the Chemical Structure on the Mesophase Ordering, **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5366–5374, 2005.

Artigos aceitos para publicação**Separation Science and Technology**ISSN: 0149-6395 (Print) 1520-5754 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/lstt20>**Developing ecofriendly methods for purification of compounds derived from hydrogenated cardanol****João P. F. Mota, Viviane G. P. Ribeiro, Fernando L. F. da Silva, Antônio E. C. Junior, Davi R. Oliveira, Lloyd R. V. Kotzebue, Giuseppe Mele, Diego Lomonaco & Selma E. Mazzetto**

To cite this article: João P. F. Mota, Viviane G. P. Ribeiro, Fernando L. F. da Silva, Antônio E. C. Junior, Davi R. Oliveira, Lloyd R. V. Kotzebue, Giuseppe Mele, Diego Lomonaco & Selma E. Mazzetto (2016): Developing ecofriendly methods for purification of compounds derived from hydrogenated cardanol, Separation Science and Technology, DOI: [10.1080/01496395.2016.1213284](https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1213284)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2016.1213284>



Accepted author version posted online: 22 Jul 2016.
Published online: 22 Jul 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



**Synthesis, characterization and dielectric properties of new
5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-Tri-4-[2-(3-
pentadecylphenoxy)ethoxy]phenyl porphyrin and their Ni,
Co and Cu complexes**

Journal:	<i>Journal of the Brazilian Chemical Society</i>
Manuscript ID:	JBCHS-2016-0461.R1
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	04-Aug-2016
Complete List of Authors:	Mota, João; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Júnior, Antônio; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Ribeiro, Viviane; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Sampaio, Samuel; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Lima, Nayane; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica da Silva, Fernando; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Clemente, Claudenilson; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Lomonaco, Diego; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica Mazzetto, Selma Elaine; Universidade Federal do Ceara - Campus do Pici, Química Orgânica e Inorgânica