

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
– PPGCEM

GEORGINA GISEL LÓPEZ CISNEROS

**SÍNTESE DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS DERIVADAS DO
HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA
PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ÓPTICOS**

CRICIÚMA
2015

GEORGINA GISEL LÓPEZ CISNEROS

**SÍNTESE DE MOLÉCULAS DISCÓTICAS DERIVADAS DO
HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA
PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES ÓPTICOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Tiago Elias
Allievi Frizon
Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre
Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C579s Cisneros, Georgina Gisel López.

Síntese de moléculas discóticas derivadas do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina para aplicação como sensores ópticos / Georgina Gisel López Cisneros ; orientador: Tiago Elias Allievi Frizon ; co-orientador: Alexandre Gonçalves Dal-Bó. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.

101 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2015.

1. Cristais líquidos. 2. Fluorescência. 3. Luminescência.
4. Detectores ópticos. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.11295

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Georgina Gisel López Cisneros

Síntese de moléculas discóticas derivadas do heterociclo tris-[1,2,4]-
triazolo-[1,3,5]-triazina para aplicação como sensores ópticos.

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

Criciúma, SC, 11 de junho de 2015.

Banca Examinadora:


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


Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Marcelo de Godoi
Universidade Federal do Rio Grande - FURG

Dedico esta dissertação a minha família: pais e irmãs, pelo apoio e formação moral. Por fazer possível a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor e amigo Tiago Elias Allievi Frizon pela ajuda incondicional, paciência, confiança e principalmente pela sua inteira disposição para a transmissão de conhecimento durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Ao prof. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, quem ajudou em tudo que foi preciso na realização deste trabalho. Ao prof. Luciano da Silva pelo incentivo e a oportunidade de realizar meus estudos no programa do PPGCEM da UNESC. Ao prof. Marcos Marques, pelo apoio, confiança e especialmente por incluir-me como parte da sua família.

Agradeço aos colegas do Grupo LAPEM/LASICOM pela amizade e boas risadas, fazendo do trabalho uma segunda casa: César, Luana, Elton, Leo, Zé, Fred, Jamile, Alice, Rose, Gaby, Pri, Fran, Flávia, Mari, Andressa. Especialmente aos “meus ic’s” quase filhos, sempre dispostos a me ajudar fazendo parte importante deste trabalho: Jacko, Leti, Leli, Luize.

A minha família brasileira, que fizeram desta viagem uma estância prazerosa, minhas “mães”: Edla e Raquel

A UNESC, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao LAPEM/LASICOM, pelo ensino de excelência e disposição da estrutura para desenvolver este trabalho, e em particular a Vivian, socorrista de todas as horas quanto à burocracia do PPGCEM.

Finalmente, a todos os membros da equipe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento (DVEE) da CELESC Distribuição S.A ao suporte financeiro do projeto P&D código aneel: 5697-8712/2012 e nas pessoas da Sra. Maria de Lourdes Machado Viccari, Rafael Lemos e Luiz Afonso Pereira Athayde Filho, pelo acompanhamento de execução administrativa e financeira do projeto, e ao Eng. Roberto Kinceler pela revisão prévia do artigo Citenel. Em especial, agradecemos também ao Eng. Marco Aurélio Giancesini, Chefe da Divisão de Pesquisa, Desenvolvimento e Eficiência Energética do Programa de P&D e EE da CELESC, pela atenção e presteza, que tornaram possível a realização deste projeto.

RESUMO

Cristais líquidos com geometria molecular em forma de disco ("*disk like*") possuem uma ampla gama de aplicações em eletrônica molecular, como por exemplo: fotocondutores, OLEDs, células solares fotovoltaicas e sensores químicos, devido a sua elevada organização, excelente transporte de cargas e estabilidade térmica. Na presença de agentes externos, como temperatura e campos elétricos, a orientação dos cristais líquidos é afetada, produzindo um sinal óptico que pode ser facilmente visualizado por técnicas empregues em sensores ópticos: absorção óptica e emissão/luminescência. Neste contexto, compostos contendo como centro [1,3,5]-triazinas foram projetados de maneira a exibir propriedades luminescentes e semicondutoras, bem como fases líquido-cristalinas, sendo bons candidatos para emprego em materiais funcionais discóticos. Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização de compostos baseados no heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) proposto como centro para cristais líquidos discóticos, obtidos de um novo bloco de construção o qual pode ser utilizado para obtenção de diversos materiais discóticos em apenas uma etapa. A estrutura química desse heterociclo foi inteiramente caracterizada por técnicas de FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier), RMN (ressonância magnética nuclear) de ^1H e ^{13}C e EM (espectroscopia de massas). As propriedades térmicas foram avaliadas por TGA (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial de varredura) e por MOLP (microscopia óptica de luz polarizada). Membranas foram preparadas por técnicas de "spin coating" e as propriedades ópticas foram obtidas por análises de espectroscopia de absorção (UV). Os compostos sintetizados exibiram forte fluorescência azul em solução. A condutividade iônica foi determinada por eletroquímica e os resultados obtidos demonstram um grande potencial para a aplicação destes materiais como sensores ópticos.

Palavras-chaves: Cristais líquidos discóticos. Fluorescência. Heterociclos.

ABSTRACT

Liquid crystals with disc molecular geometry ("disk like") have a wide range of applications in molecular electronics, such as: photoconductors, OLEDs, solar photovoltaic cells and chemical sensors due to their high organization, excellent charge transport and thermal stability. In the presence of external influences such as temperature and electrical field, the liquid crystal orientation is affected, producing an optical signal which can be easily identified by techniques used for optical sensors like optical absorption and emission/luminescence analysis. In this context, compounds having [1,3,5]- triazines as a center and showing liquid-crystalline phases have been designed to display light-emitting and semiconductor properties, therefore being good candidates for use in discotics functional materials with luminescent characteristics. This work presents the synthesis and characterization of compounds based on the heterocycle tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazine (TTT) proposed as a center for discotic liquid crystals, obtained by a new building block which can be used to obtain various discotics materials in one step. The chemical structure of the heterocycle was characterized by FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), ^1H and ^{13}C NMR (nuclear magnetic resonance) and MS (mass spectroscopy). Thermal properties were measured by TGA (thermogravimetric analysis), DSC (differential scanning calorimetry) and PLM (polarized light microscopic). Membranes were prepared by spin coating technique, and the optical properties were obtained by absorption spectroscopy analysis (UV). The synthesized compounds have shown strong blue fluorescence in solution. The ionic conductivity was determined by electrochemistry and the results show great potential for application as optical sensors.

Keywords: Discotics liquid crystals. Fluorescence. Heterocycles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.....	33
Figura 2 - Diagrama de Jablonski.	33
Figura 3 - Benzoato de Colesterila.....	34
Figura 4 - Representação da ordem molecular nas fases: cristal, cristal líquido, líquido isotrópico e gás.	35
Figura 5 - Representação geométrica da anisometria molecular nos cristais líquidos (a) forma de bastão (b) forma discótica.....	36
Figura 6 - Esquema representativo de um cristal líquido liotrópico organizado em micelas.	37
Figura 7 - Estrutura de dodecil sulfato de sódio, e representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. Compostos gerados de fase liotrópica.	37
Figura 8 - Representação ilustrativa da estrutura de um cristal líquido calamítico. A, B: Núcleo rígido; L: Grupo conector; G: Grupos laterais; R e R': Parte flexível.	38
Figura 9 - Exemplos de cristais líquidos calamíticos.	39
Figura 10 - Representação da organização molecular na fase nemática.....	40
Figura 11 - Exemplo das mesofases esmétricas (SmC e SmA). Em SmA, a direção do vetor diretor das moléculas é paralela à normal z das camadas. E em SmC o diretor inclina-se em um ângulo θ em relação a Z.	40
Figura 12 - Representação esquemática da fase colestérica.	41
Figura 13 - Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico.	42
Figura 14 - Arranjos estruturais das mesofases colunares mais usuais.	42
Figura 15 - Fases formadas por moléculas discóticas caracterizadas pelo grau posicional, ordem e simetria.....	43
Figura 16 - Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar.....	44
Figura 17 - Núcleos aromáticos comumente utilizados em cristais líquidos colunares.....	45
Figura 18 - Exemplos de moléculas com propriedades líquido-cristalinas não convencionais: (a) forma de banana, (b) forma de V, (c) tipo tigela.....	46
Figura 19 - Anéis heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo entre as ligações quando dissubstituídos.	47
Figura 20 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico.	48
Figura 21 - Isômeros tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazinas (III) e (IV).	49

Figura 22 - Esquema simplificado do funcionamento de um MOLP. .	51
Figura 23 - Espectro de infravermelho dos intermediários 5a, 5b e 5c.	71
Figura 24 - Espectros de ressonância magnética nuclear: (a) RMN ^1H (300 MHz) em CDCl_3 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do intermediário 5-(4-deciloxibenzonitrila) - (5b).	72
Figura 25 - Espectros de FTIR dos intermediários 7a-c e 12 contendo o heterociclo tetrazol.	74
Figura 26 - Espectros de RMN: (a) RMN ^1H (300 MHz) em acetona- d_6 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em acetona- d_6 do composto 5-(4-deciloxifenil) tetrazol – (7b).	75
Figura 27 - Espectros de infravermelho dos compostos finais 9a, 9b e 9c.	77
Figura 28 - Espectros de ressonância magnética nuclear de: (a) RMN ^1H (300 MHz) em CDCl_3 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto final Tris-(4-deciloxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina - (9c).	78
Figura 29 - Espectro de massa obtido para o composto final 9a.	79
Figura 30 - Espectro de infravermelho do composto final 14.	80
Figura 31 - Espectros de RMN de: (a) RMN ^1H (400 MHz) em $\text{DMSO}-d_6$ e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em $\text{DMSO}-d_6$ do composto final Tris-(4-hidroxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (14).	81
Figura 32 - Espectro de infravermelho do composto 10 com 9 cadeias alquílicas terminais.	82
Figura 33 - Espectros de RMN de (a) ^1H (300 MHz) e (b) ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto final 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4,5-tris-dodeciloxibenziloxi)] - [1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina - (10).	83
Figura 34 - Espectros de UV dos compostos finais 9a-c, 10 (10^{-5} M) em solução de CH_2Cl_2 , e o composto final 14 (10^{-5} M) em solução de MeOH.	85
Figura 35 - Espectros de UV do composto final 9a em diferentes soluções diluídas de CH_2Cl_2 (10^{-5} a 10^{-6} M).	85
Figura 36 - Método utilizado para determinar o coeficiente de absorvidade (ϵ); (a) tabela de dados obtidos a partir dos espectros de absorção do UV-vis. (b) Gráfico e equação da reta obtidos para o composto 9a.	86
Figura 37 - Imagem da luminescência dos compostos finais obtidos sob irradiação com luz UV (366 nm) em: a) solução de CH_2Cl_2 e MeOH para o composto 14 e b) filmes.	87
Figura 38 - Termogramas de DSC obtidos para o composto 9a. 10 $^\circ\text{C}/\text{min.}$, (a) 1 $^\circ$ e (b) 2 $^\circ$ ciclo de aquecimento – resfriamento.	89

- Figura 39** - Termogramas de DSC obtidos para o composto **9b**, 10 °C/min.; (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento – resfriamento..... 90
- Figura 40** - Termogramas de DSC obtidos para o composto **9c**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento – resfriamento..... 90
- Figura 41** - Fotomicrografias das texturas por MOLP da fase Col_H do composto 10 obtidas no resfriamento (20x): (a) 96,5 °C; (b) 96 °C; (c) 66 °C; (d) Fase sólido-cristalina com textura mármore em 56,4 °C..... 91
- Figura 42** - Termogramas de TGA para os compostos finais obtidos.. 92
- Figura 43** - Voltamograma cíclico; (a) Composto **9c** com ferroceno como referência, (b) Composto **9c** puro em solução de CH₂Cl₂. 93

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1** - Rota sintética para a obtenção do 1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno (4). Condições: i) EtOH, H₂SO₄, tolueno; ii) BrC₁₂H₂₅, K₂CO₃, DMF; iii) LiAlH₄, éter etílico; iv) PBr₃, éter etílico. 67
- Esquema 2** - Rota sintética proposta para a obtenção de moléculas discóticas contendo o heterociclo TTT (Série I). Condições: i) K₂CO₃, KI, butanona; ii) NaN₃, NH₄Cl, DMF; iii) K₂CO₃, butanona..... 68
- Esquema 3** - Rota sintética proposta para a obtenção de uma molécula discótica contendo grupos hidroxila nas periferias (composto **14**). Condições: i) NaN₃, NH₄Cl, DMF; ii) Ac₂O, NaOH, H₂O; iii) K₂CO₃, butanona; iv) HCl, H₂O..... 69
- Esquema 4** - Bloco de construção para obtenção de moléculas discóticas com diferentes grupos terminais partindo do composto 14 (Série II). Condições: i) K₂CO₃, TBAB, butanona..... 70
- Esquema 5** - Mecanismo geral da síntese de derivados tetrazóis..... 73
- Esquema 6** - Mecanismo geral da síntese de compostos contendo o heterociclo [1,3,5-triazina]. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades ópticas dos compostos discóticos derivados do centro TTT.	88
Tabela 2 - Propriedades térmicas dos compostos finais.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ar – Aromático
CLs – Cristais líquidos
CLLs – Cristais líquidos liotrópicos
CLTs – Cristais líquidos termotrópicos
Col – Fase nemática colunar
Col_H – Fase nemática colunar hexagonal
Col_r – Fase nemática colunar retangular
DMF – *N-N*-Dimetilformamida
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
Eg – *Band gap* óptico
EtOH – Etanol
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
HTAB – Heftuorofosfato de tetrabutyl amônio
LCDs – *Liquid Crystal Displays*
LUMO – Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MeOH – Metanol
MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada
N – Mesofase nemática
N_D – Fase nemática discótica
N* - Fase nemática quiral
OLEDs – Diodos orgânicos emissores de Luz
RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
Sm – Mesofase esmética
SmA – Mesofase esmética A
SmC – Mesofase esmética C
TBAB – Brometo de Tetrabutyl amônio
TGA – Análise Termogravimétrica
TLC – Cromatografia em camada fina
TTT – Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina
UV-vis – Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 SENSORES ÓPTICOS	31
3.2 LUMINESCÊNCIA	32
3.4 DEFINIÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO	36
3.5 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	36
3.5.1 Cristais Líquidos Liotrópicos	37
3.5.2 Cristais Líquidos Termotrópicos	38
3.6 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO CONVENCIONAIS	45
3.7 CRISTAIS LÍQUIDOS CONTENDO HETEROCICLOS	46
3.7.1 Heterociclo tetrazol	47
3.7.2 Heterociclo [1,3,5]-triazina como unidade central em compostos líquido-cristalinos	48
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO LÍQUIDO-CRISTALINO	50
3.8.1 Microscópio Óptico equipado com Luz Plano-Polarizada (MOLP)	50
3.8.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	51
3.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA	52
3.10 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	53
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	55
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS	55
4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE	56
4.3.1 Procedimento geral para alquilação do 4-cianofenol.	58
4.3.2 Procedimento geral para formação do anel tetrazólico	60
4.3.3 Procedimento geral de síntese das tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 FORMAÇÃO DO HETEROCICLO TETRAZOL	73
5.2 FORMAÇÃO DO HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA	76
5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS COMPOSTOS DERIVADOS DO HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA	84

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPOSTOS FINAIS TTT'S.....	88
5.5 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	92
6 CONCLUSÃO.....	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXOS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Várias tecnologias de detecção com base em diferentes mecanismos físico-químicos de transmissão de sinal (como colorimetria, metal-óxido, eletroquímica, quimiluminescência e semicondutores) têm sido desenvolvidas e comercializadas nos últimos anos. Porém, elas são limitadas em sua aplicação devido à falta de sensibilidade, seletividade ou portabilidade. As técnicas mais utilizadas em sensores ópticos são absorção óptica e luminescência. Assim, o planejamento molecular tem um papel fundamental, pois a funcionalização e o controle das propriedades podem ser obtidos, por exemplo, pela introdução de heterociclos, que conferem diferentes propriedades aos materiais, como alta luminescência (EIDENSCHINK 1989; MCDONAGH, BURKE ET AL. 2008).

A tecnologia de detecção baseada em moléculas com propriedades líquido-cristalinas tem sido amplamente estudada devido ao baixo consumo de energia requerido, baixo custo e sua facilidade de uso em sensores. Na presença de agentes externos, como temperatura e campos elétricos, a orientação dos cristais líquidos (CLs) é afetada, produzindo um sinal óptico que pode ser facilmente visualizado (GOODBY, BRUCE ET AL. 2001).

Materiais orgânicos contendo em sua estrutura elevada conjugação π com propriedades intrínsecas de luminescência (foto e eletroluminescência) e de transporte de cargas (semicondutores orgânicos) podem responder reversivelmente a estímulos químicos, eletroquímicos ou fotoquímicos externos. Estas características os convertem em bons candidatos para aplicações em eletrônica molecular, como por exemplo: fotocondutores, OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz), células solares e sensores ópticos (SHIROTA 2000).

Entre os vários novos materiais para eletrônica orgânica, existem os chamados cristais líquidos discóticos, os quais, desde sua descoberta por Chandrasekhar em 1977, são vistos como uma nova geração de compostos semicondutores orgânicos (CHANDRASEKHAR, SADASHIVA ET AL. 1977; KAAFARANI 2011). Isto se deve ao fato de possuírem estruturas altamente ordenadas, o que proporciona processamento de sinais ópticos, armazenamento da informação eletro-óptica, excelente transporte de carga e estabilidade térmica (SERGEYEV, PISULA ET AL. 2007).

Com a combinação destas características em uma mesma molécula, podem-se criar mesógenos com elevada mobilidade de carga, que emitem luz no estado sólido ou em solução, podendo ser utilizados

para aplicações como dispositivos eletroluminescentes (WEDER, SARWA ET AL. 1998; GOODBY, BRUCE ET AL. 2001).

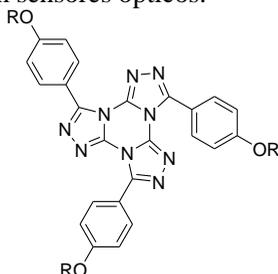
Na última década tem crescido o interesse na síntese de compostos líquido-cristalinos contendo o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT), pois são bons candidatos para emprego em materiais funcionais discóticos com luminescência e capacidade transportadora de carga. Algumas alternativas, encontradas na literatura, mostram fases estáveis de compostos altamente conjugados e luminescentes, ao se adicionar às extremidades um maior número de cadeias alifáticas.

Assim, neste trabalho foram projetadas moléculas de maneira a possuírem o centro TTT com cadeias alifáticas terminais longas, para que gerassem mesomorfismo colunar e assim pudessem ser utilizadas em aplicações eletro-ópticas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tem-se como objetivo sintetizar e caracterizar moléculas discóticas contendo como centro o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina, variando-se os grupos terminais periféricos para uma melhor avaliação de suas propriedades líquido-cristalinas e possível aplicação em sensores ópticos.



9a R = OC₈H₁₇

9b R = OC₁₀H₂₁

9c R = OC₁₂H₂₅

10 R =

14 R = H

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar a metodologia proposta para a obtenção de moléculas discóticas contendo o heterociclo TTT, partindo de um novo bloco de construção (Série II), buscando-se melhorar o rendimento das sínteses.

Caracterizar as estruturas químicas dos compostos intermediários bem como os produtos finais, por espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e ¹³C).

Caracterizar os produtos finais por espectroscopia de massas para confirmar a obtenção dos mesmos.

Estudar as propriedades térmicas e ópticas dos compostos finais por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no UV-vis.

Avaliar a condutividade iônica nos compostos finais determinada por eletroquímica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SENSORES ÓPTICOS

Um sensor é um dispositivo robusto e portátil, capaz de fornecer continuamente informação sobre um parâmetro físico (sensor físico) ou sobre a composição dos sistemas de materiais (sensores químicos). O campo de sensores ópticos teve um crescimento ao longo das últimas três décadas. Uma ampla gama de livros e artigos destacaram as vantagens da transdução óptica em relação a outros métodos (MCDONAGH, BURKE ET AL. 2008).

Alguns sensores empregam técnicas de transdução ópticas para produzir informações, e entre as técnicas mais utilizadas neste tipo de sensores são a absorção óptica e a luminescência, que aproveitam variações nestas propriedades como resultado da interação entre o analito e o elemento de reconhecimento. Assim, dependendo da propriedade óptica utilizada, os sensores podem ser classificados em sensores de absorbância, refletância, luminescência, índice de refração, de efeito optométrico e dispersão de luz (MELLO AND KUBOTA 2002).

O desenvolvimento e utilização de sensores ópticos representam um importante avanço tecnológico. Cada vez mais, novas técnicas e materiais são empregados para este fim, com o intuito de melhorar a capacidade analítica desses dispositivos, tornando-os altamente seletivos para inúmeros tipos de analitos, o que permite a aplicação deles em diversas áreas, tais como na indústria de alimentos, na indústria farmacêutica, no monitoramento ambiental, nos laboratórios de análises clínicas, entre outras (MELLO AND KUBOTA 2002).

O sucesso de um sensor dependerá, basicamente, do seu custo de produção e de sua confiabilidade. Em ambos os casos, os sensores ópticos são vistos como candidatos ideais, pois apresentam como principais características o fato de serem passivos (não utilizam fonte de tensão ou corrente que possam vir a gerar faíscas, por exemplo), por apresentarem baixo peso, tamanho reduzido, alta sensibilidade (capazes de “perceber” pequenas variações na grandeza a ser medida).

A tecnologia de detecção baseada em cristais líquidos tem sido amplamente estudada devido ao baixo consumo de energia requerido, baixo custo e sua facilidade de uso em sensores. A deformação das moléculas líquido-cristalinas pode ser transformada e amplificada em uma variedade de dispositivos ópticos, devido a que a orientação dos cristais líquidos é sensível a estímulos externos tais como temperatura e

campos elétricos, produzindo um sinal óptico que pode ser facilmente visualizado (FU, HSIAO ET AL. 2011).

O planejamento molecular para obtenção de compostos com propriedades líquido-cristalinas tem um papel fundamental, pois a funcionalização e o controle de suas propriedades podem ser obtidos, por exemplo, pela introdução de heterociclos, conferindo a estes diferentes propriedades como alta luminescência, podendo então ser utilizados em sensores ópticos luminescentes.

Sensores baseados em cristais líquidos luminescentes têm sido muito utilizados na detecção de temperatura, pressão, vapores orgânicos, valores de pH, monitoramento ambiental, entre outros (FU, HSIAO ET AL. 2011).

3.2 LUMINESCÊNCIA

A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia que não de origem térmica. Assim, compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação (radiação, ultravioleta, raios X, etc.) e convertê-la em radiação, emitida na forma de fótons (NIYAMA, ALENCAR ET AL. 2004).

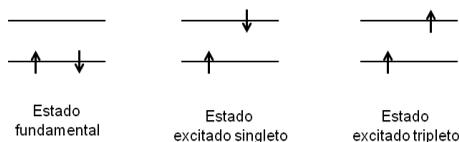
Neste contexto, a luminescência molecular é definida como a emissão de radiação eletromagnética (geralmente na região do UV-vis) proveniente de moléculas que foram excitadas por absorção de luz quando regressam ao seu estado fundamental. A luminescência é dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza dos estados eletrônicos envolvidos no processo (VALEUR AND BERBERAN-SANTOS 2012).

Se o estado excitado envolvido é singlete, em que o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência. Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida, indo para o estado excitado tripleto (Figura 1) (VALEUR AND BERBERAN-SANTOS 2012).

Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental é permitido, ocorrendo muito rapidamente (na ordem de nano segundos). Como consequência direta disso é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução.

Assim, a fluorescência é um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência.

Figura 1 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.



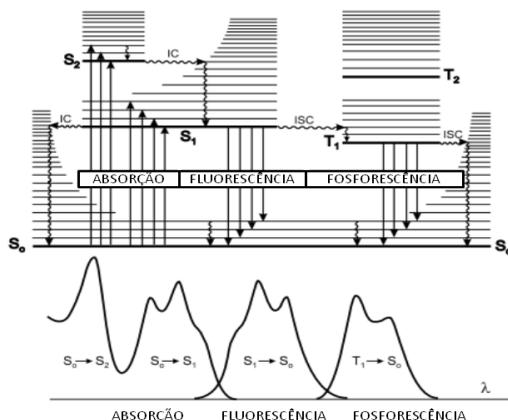
Fonte: (Valeur, 2012).

A fluorescência consiste em uma transição entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ($S_1 - S_0$), com curta duração ($\sim 10^{-8}$ s); e a fosforescência entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin ($T_1 - S_0$), com longa duração ($\sim 10^{-5}$ s).

Os processos de decaimento não radiativo ocorrem entre níveis vibracionais de mesma energia dos diferentes estados eletrônicos. As transições não radiativas entre os estados de mesma multiplicidade ($S_2 - S_1$; $T_2 - T_1$ e $S_1 - S_0$) são denominadas de conversão interna (IC), e entre os estados de multiplicidades diferentes são denominadas de cruzamentos intersistema (ISC) ($S_1 - T_1$ e $T_1 - S_0$).

A Figura 2 mostra um Diagrama de Jablonski que inclui as transições radiativas e não radiativas, relatadas anteriormente.

Figura 2 - Diagrama de Jablonski.



Fonte: (Valeur, 2012).

Os tipos de transições eletrônicas mais importantes para este fenômeno de luminescência, que podem ocorrer em moléculas orgânicas são $n \rightarrow \pi^*$, apresentando fluorescência pouco intensa; e $\pi \rightarrow \pi^*$, provocando fluorescência significativa (VOGEL AND MENDHAM 2000).

Neste contexto, uma molécula orgânica pode abrigar diversas propriedades físicas em sua estrutura, entre as quais se encontram as propriedades líquido-cristalinas, propriedades de luminescência e de transporte de cargas. E os compostos contendo grupos funcionais aromáticos apresentam fluorescência mais intensa devido ao tipo de transições presentes entre eles ($\pi \rightarrow \pi^*$).

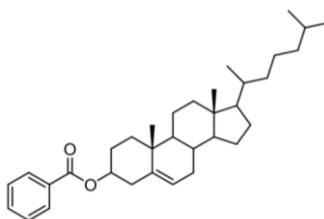
Assim, cristais líquidos com acentuado número de anéis aromáticos conjugados são classificados como cristais líquidos luminescentes.

3.3 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

O início do estudo dos cristais líquido se deu em 1888, quando o botânico austríaco Friedrich Reinitzer estudava um composto chamado benzoato de colesterila, apresentado na Figura 3. Ao aquecer o composto, percebeu que o sólido fundia para um líquido turvo em 145,5 °C e ao continuar o aquecimento, o composto apresentava um segundo ponto de fusão em 178,5 °C onde o líquido turvo tornava-se transparente, observando assim o fenômeno inverso no resfriamento (REINITZER 1888).

Após discussões com o físico alemão O. Lehmann, o qual analisou o líquido turvo em um microscópio óptico equipado com luz polarizada (artefato de sua autoria), os pesquisadores conseguiram identificar uma nova fase da matéria: fase líquido-cristalina ou mesofase.

Figura 3 - Benzoato de Colesterila

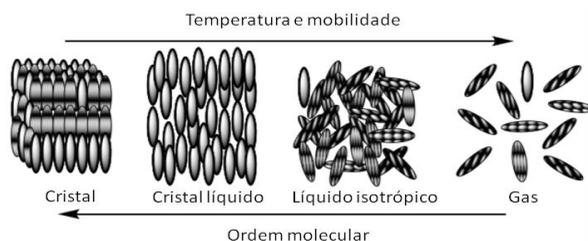


Fonte: (Behramand, 2013).

O entendimento inicial sobre a relação entre a estrutura e as propriedades dos cristais líquidos é atribuído ao químico alemão Daniel Vorlander, que em 1908 propôs uma regra empírica: “A fase de cristal líquido pode ser formada por moléculas extremamente lineares”. Deu lugar assim ao desenvolvimento de novos estudos, no sentido de compreender a relação da formação das fases líquido-cristalinas (Figura 4) com a estrutura molecular do composto (WANG 2004).

Georges Friedel publicou um trabalho em 1922 no qual descreve as diferentes fases de um cristal líquido, surgindo assim sua classificação em esméticos, nemáticos e colestéricos. Concluiu também, que nos cristais líquidos esméticos existe uma estrutura em camadas, e pela primeira vez observou uma mudança na orientação destes materiais por meio da aplicação de um campo elétrico (FRIEDEL 1922; SILVEIRA 2009).

Figura 4 - Representação da ordem molecular nas fases: cristal, cristal líquido, líquido isotrópico e gás.



Fonte: (Behramand, 2013).

Martin Sdhadt e Wolfgang Helfrich, no início dos anos de 1970, criaram a primeira patente de mostrador líquido-cristalino. Com base neste protótipo, surgiram vários equipamentos eletrônicos, tais como relógios e calculadoras com displays pequenos. Foi apenas no final da década de 1980 que mostradores de cristais líquidos de maior tamanho, como televisores, surgiram como alternativa aos mostradores informativos da época (GOODBYE 1998).

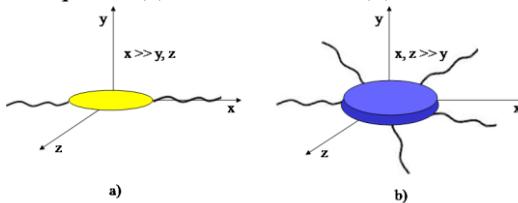
Os cristais líquidos são amplamente utilizados como sensores de temperatura e em dispositivos tais como relógios digitais, calculadoras portáteis e computadores de bolso. Estas aplicações são possibilitadas devido às fracas forças intermoleculares que mantêm as moléculas de cristal líquido e podem ser facilmente alteradas por mudanças de temperatura, de pressão, e de campos eletromagnéticos (BROWN 2005).

3.4 DEFINIÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO

Um cristal líquido é definido como uma substância que apresenta propriedades intermediárias entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico, combinando a ordem de um sólido, e a fluidez de um líquido (DADMUN 1998).

Em uma molécula de cristal líquido existe uma elevada anisometria, isto é, um dos eixos moleculares é mais longo ou mais curto do que os outros dois (Figura 5). Isso faz com que o material possua, a uma determinada faixa de temperatura, certo grau de ordem intermediário entre estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico, permitindo também mudanças na orientação do eixo óptico do cristal líquido, sob a influência de energia elétrica externa ou de campos magnéticos (KOPČANSKÝ, TOMAŠOVIČOVÁ ET AL. 2011).

Figura 5 - Representação geométrica da anisometria molecular nos cristais líquidos (a) forma de bastão (b) forma discótica.



Fonte: (Frizon, 2012).

3.5 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

O fenômeno líquido-cristalino observado em determinadas moléculas orgânicas depende das interações que ocorrem entre elas e de fatores físicos denominados de indutores de mesofase. Assim, os cristais líquidos são classificados em duas categorias principais dependendo do indutor de fase: cristais líquidos liotrópicos e cristais líquidos termotrópicos.

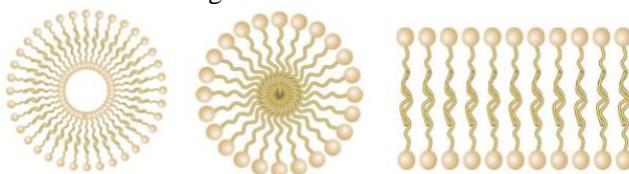
Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) são formados por moléculas anfifílicas (surfactantes), apresentando duas partes distintas: uma parte polar e outra apolar. A mesofase resulta da ação de um solvente sobre um sólido ou um líquido. Por outro lado, nos cristais líquidos termotrópicos a fase líquido-cristalina é induzida pela variação da temperatura, aparecendo dentro de um intervalo de temperatura específico (ATKINS 2011; DONG AND YANG 2013).

3.5.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os CLLs são estruturas em camadas, nas quais, o indutor da mesofase é o solvente, como relatado anteriormente. Para estes compostos a concentração da solução é o parâmetro mais importante para a determinação da estabilidade e da natureza da mesofase líquido-cristalina (BECHTOLD 2005).

Eles são formados por moléculas anfifílicas (surfactantes), as quais apresentam duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica), também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica), conhecida por cauda (Figura 6).

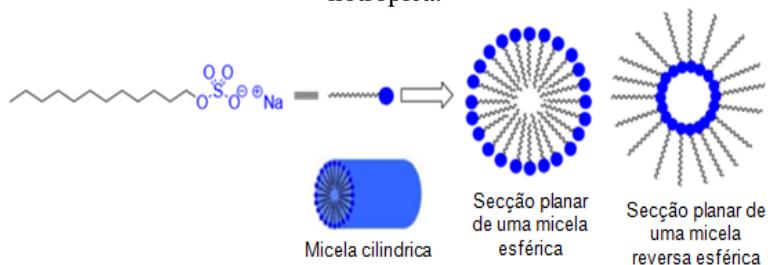
Figura 6 - Esquema representativo de um cristal líquido liotrópico organizado em micelas.



Fonte: (Vela, 2012).

Alguns exemplos de cristais líquidos liotrópicos são as membranas celulares, as soluções de detergentes e lipídeos (gorduras) em água. Moléculas, como, por exemplo, o detergente laurilsulfato de sódio, têm longas cadeias apolares de hidrocarbonetos unidas a cabeças polares (Figura 7).

Figura 7 - Estrutura de dodecil sulfato de sódio, e representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. Compostos gerados de fase liotrópica.



Fonte: (Cristiano, 2008).

3.5.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são designados assim em função de seu comportamento mesomórfico ser induzido por meio da variação de temperatura. A presença da mesofase pode ser observada quando se funde um sólido cristalino ou mesmo quando se resfria um líquido isotrópico, na ausência de solvente (ATKINS 2011).

A unidade geradora do mesomorfismo é a estrutura molecular. As mesofases observadas no aquecimento e no resfriamento são chamadas de enantriópicas. Existem também mesofases que surgem somente durante o resfriamento, as quais recebem o nome de monotrópicas, são observadas em temperaturas inferiores ao ponto de fusão (BINNEMANS 2013).

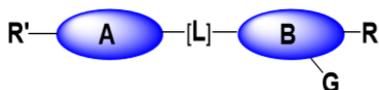
Os CLTs são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a unidade geradora do mesomorfismo (perfil líquido-cristalino) a própria molécula. Estes tipos de cristais líquidos são normalmente usados em relógios, telas de computador e termômetros (COLLINGS AND HIRD 1997).

São classificados de acordo com a forma geométrica de sua estrutura molecular em dois grandes grupos: calamíticos e discóticos (DADMUN 1998).

3.5.2.1 Cristais líquidos calamíticos.

Os cristais líquidos calamíticos são formados por moléculas alongadas em forma de bastão (do inglês *rod-like*), responsável pela anisotropia de forma. Uma forma de representar a estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico é como a apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Representação ilustrativa da estrutura de um cristal líquido calamítico. A, B: Núcleo rígido; L: Grupo conector; G: Grupos laterais; R e R': Parte flexível.



Fonte: (Cristiano, 2008).

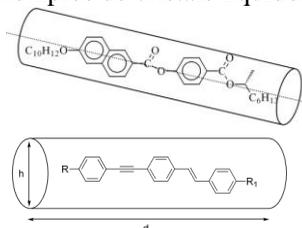
As moléculas são, em geral, constituídas de uma parte rígida central com dois ou mais anéis representados pelas letras A e B, frequentemente relacionados como um sistema de anéis (aromáticos, heterocátômicos ou cíclicos saturados). Estes anéis, por sua vez, podem

ser ligados entre si através de grupos conectores (L), que são basicamente grupos funcionais como, por exemplo, $N = C$, $N = N$, COO , $C = C$, entre outros. Estes podem aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula, preservando uma forma linear apropriada para a formação da mesofase. Pode ser também um metal complexado aos centros A e B, levando assim a um metalomesógeno, ou mesmo ligados diretamente (ROWAN 2005).

As unidades terminais (representadas pela letra R) são geralmente cadeias alifáticas longas diretamente ligadas ao anel, embora possa haver uma única cadeia alifática terminal de um lado e um grupo polar compacto (G) na extremidade do lado oposto, tais como: NO_2 , CN , Br , F .

Ainda para o estudo e/ou melhoramento do perfil líquido-cristalino podem ser inseridos na parte aromática alguns diversos grupos laterais, dos mais variados tipos e tamanhos. Alguns exemplos de cristais líquidos calamíticos são apresentados na Figura 9 (SPELLS, LINDSEY ET AL. 2002).

Figura 9 - Exemplos de cristais líquidos calamíticos.



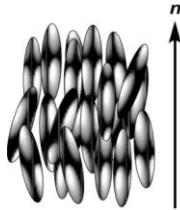
Fonte: (Silveira, 2009)

Como relatado anteriormente, o diferencial dos CLs em relação aos outros estados da matéria, reside na existência de uma mesofase fluida e organizada. Existem vários tipos de mesofase, as quais dependem diretamente do tipo de estrutura molecular dos mesógenos, sendo possível a existência de mais de uma mesofase em um mesmo composto.

Cristais líquidos calamíticos apresentam mais comumente dois tipos de mesofases: nemáticas e esméticas.

A fase nemática (N) possui uma estrutura simples em comparação com as outras fases, sendo a mais desordenada, caracteriza-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas, na mesma direção representada pelo vetor “n”, como pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Representação da organização molecular na fase nemática.



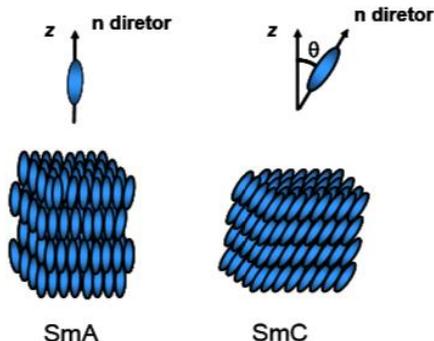
Fonte: (Behramand, 2013).

Esta é a mesofase mais próxima do líquido isotrópico devido ao seu ordenamento molecular e à temperatura de transição, proporcionando assim, baixa viscosidade e alta fluidez. São muito usados em mostradores de cristais líquidos (LCDs).

Na fase esmética (Sm), as moléculas possuem, além de ordem orientacional, uma ordem posicional de curto alcance, de tal forma que as moléculas se organizam em camadas (GRAY AND GOODBY 1984).

Além disso, possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade, se comparadas com a mesofase nemática. A fase esmética pode apresentar um variado polimorfismo esmétrico designado por letras (SmA, SmB, SmC... SmK), de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas (vetor diretor) em relação à normal da camada (z) e à organização dos centros das moléculas dentro da camada. As mais comumente observadas são a SmA e SmC, apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Exemplo das mesofases esmétricas (SmC e SmA). Em SmA, a direção do vetor diretor das moléculas é paralela à normal z das camadas. E em SmC o diretor inclina-se em um ângulo θ em relação a z .



Fonte: (Cristiano, 2008).

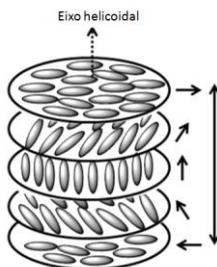
Na fase SmA os longos eixos moleculares são orientados paralelamente à normal das camadas z; na SmC, o diretor é inclinado em um ângulo θ à normal z.

Existe também uma mesofase calamítica chamada colestérica, que é uma espécie de mesofase nemática composta por moléculas opticamente ativas. Assim como nos compostos que apresentam uma mesofase nemática, as moléculas na mesofase colestérica apresentam uma direção preferencial média de orientação dada pelo vetor diretor.

Pode-se imaginar uma sucessão de “camadas” da mesofase nemática, onde o diretor de uma camada individual é levemente torcido em relação ao diretor da camada adjacente. Esta mudança gradual do diretor é constante de “camada a camada” e faz com que ele descreva, ao longo do espaço, uma rotação como a de uma hélice (Figura 12). Quando isso acontece a mesofase passa a se chamar mesofase colestérica ou mesofase nemática quiral (N^*).

A denominação colestérica se dá ao fato de que as primeiras substâncias a exibirem tal comportamento foram derivadas do colesterol (BUERGER 1963).

Figura 12 - Representação esquemática da fase colestérica.



Fonte: (Behramand, 2013).

A estrutura helicoidal dos CLs colestéricos é a razão de algumas propriedades ópticas apenas encontradas nesses materiais como, por exemplo, atividade óptica e seleção através da reflexão da luz circularmente polarizada.

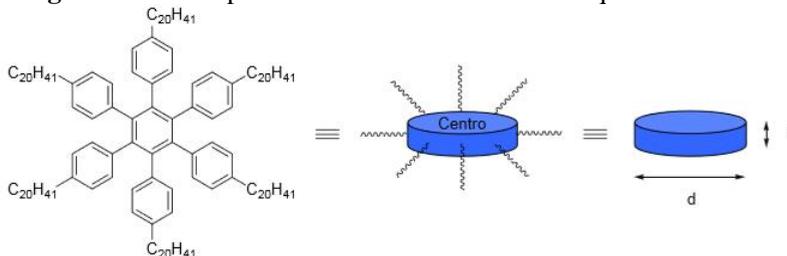
3.5.2.2 Cristais líquidos discóticos.

Outra classe de CLTs baseados em estruturas moleculares discóticas (em forma de disco) foi descoberta em 1977. As primeiras séries de compostos desta nova classe pertenciam a derivados do

benzeno e trifenileno hexasubstituídos sintetizados pelo grupo de S. Chandrasekhar (CHANDRASEKHAR, DEMUS ET AL. 2008).

A estrutura geral de um cristal líquido discótico compreende um centro rígido planar, o qual geralmente pode estar representado por grupos aromáticos, rodeado por uma periferia flexível, representada em grande parte por cadeias alifáticas ligadas ao centro (Figura 13).

Figura 13 - Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico.



Fonte: (Silveira, 2009).

O comportamento térmico dos CLTs discóticos é semelhante aos calamíticos, porém o arranjo estrutural nas mesofases é diferente, naturalmente devido à discrepância entre a forma de ambos. Moléculas com essa geometria têm a propriedade de se automontarem em colunas através de interações do tipo π - π , interações dipolar, interações de transferência de carga e interações de van der Waals entre as cadeias terminais.

São três as mesofases mais usuais das moléculas discóticas representadas na Figura 14: a fase nemática discótica (N_D), fase colunar retangular (Col_r) e colunar hexagonal (Col_H). A classificação das mesofases colunares depende de como as colunas formadas se arranjam mutuamente (KUMAR 2006).

Figura 14 - Arranjos estruturais das mesofases colunares mais usuais.

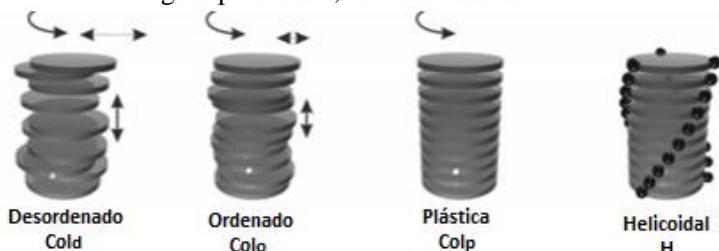


Fonte: (Westphal, 2009).

A fase nemática discótica (N_D), é a menos ordenada e caracteriza-se por apresentar somente ordem orientacional com as moléculas alinhadas, com o vetor n . As fases colunares (Col) são o tipo de mesofase mais comum exibido por moléculas discóticas, apresentam ordem orientacional e posicional, onde os discos tendem a formar colunas.

Estas fases colunares apresentam um polimorfismo muito variado e, de acordo com a simetria, a orientação dos discos com respeito ao eixo colunar central e o grau de ordem dentro da coluna, podem apresentar outras formas, conforme seu arranjo estrutural. Além das fases retangular e hexagonal, mencionadas anteriormente, podem ser classificadas como: fase colunar oblíqua, fase colunar plástica, fase colunar helicoidal, fase colunar lamelar, obtidas pela variação de diferentes compostos que vão do benzeno a helicenos. Uma representação destas fases pode ser observada na Figura 15 (BUSHBY AND LOZMAN 2002).

Figura 15 - Fases formadas por moléculas discóticas caracterizadas pelo grau posicional, ordem e simetria.

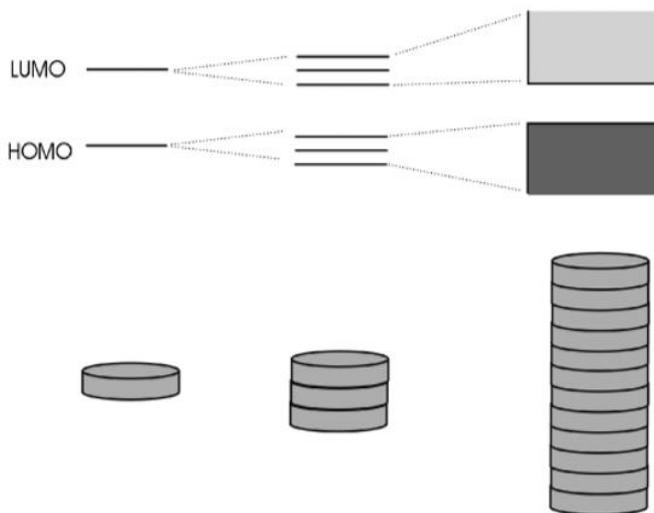


Fonte: (Bushby e Lozman, 2002).

O interesse na síntese de cristais líquidos discóticos, exibindo fases colunares, aumentou consideravelmente na área de dispositivos eletrônicos orgânicos. A auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos, dando origem a uma forte interação entre orbitais moleculares.

Isto leva à formação de uma banda de condução, conforme apresentado esquematicamente na Figura 16. Materiais que possam gerar mesofases discóticas colunares têm sido confirmados como ótimos transportadores de cargas (LASCHAT, BARO ET AL. 2007).

Figura 16 - Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar.

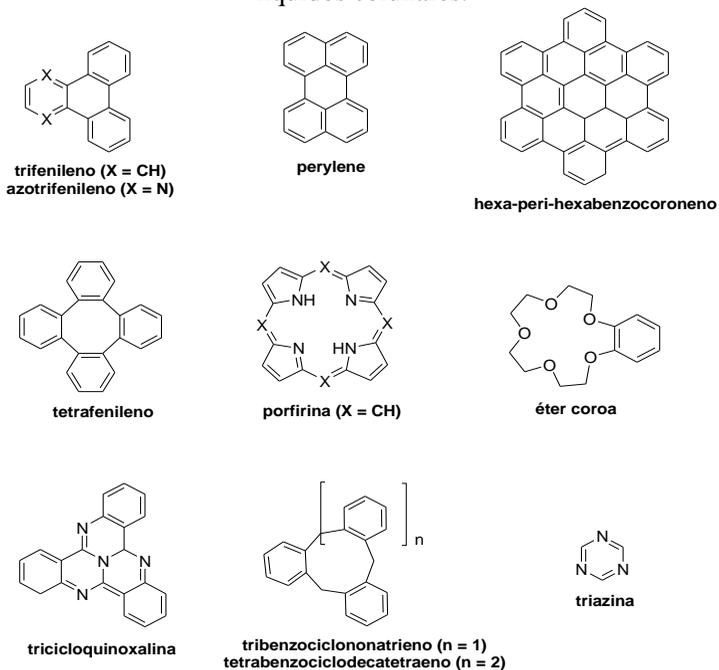


Fonte: (Nolte, 2006).

As colunas formam fios moleculares com canais condutores internos (centro aromático) circundados por uma camada isolante (cadeias alifáticas periféricas), de modo que o cristal líquido colunar pode exibir fotocondutividade. Assim, estes materiais podem ser comparados a verdadeiros nanofios. Compostos contendo vários anéis condensados possuem vasta aplicação tecnológica devido a sua elevada organização, excelente transporte de cargas e estabilidade térmica. Conseqüentemente, a pesquisa destes mesógenos tem aberto portas para aplicações em condutores unidimensionais, OLEDs, células fotovoltaicas e sensores químicos (SERGEYEV, PISULA ET AL. 2007).

Existe um vasto número de cristais líquidos discóticos sintetizados com os mais variados centros. Dentre os mais estudados incluem-se os derivados de trifenileno, triazinas, hexabenzocoronenos e ftalocianinas. Na Figura 17 apresentam-se alguns exemplos de núcleos aromáticos utilizados para a formação de cristais líquidos colunares (NOLTE, VAN DER POL ET AL. 2006; VARSHNEY, YELAMAGGAD ET AL. 2007).

Figura 17 - Núcleos aromáticos comumente utilizados em cristais líquidos colunares.



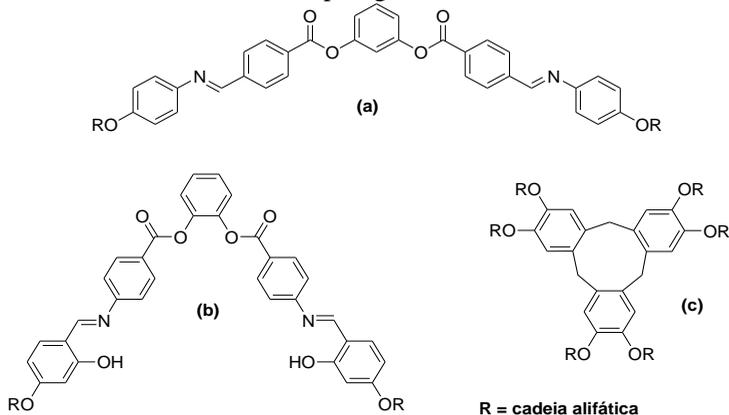
Fonte: (Laschat, 2007).

3.6 CRISTAIS LÍQUIDOS NÃO CONVENCIONAIS

A forma molecular dos cristais líquidos tradicionais lembra a forma de bastões ou discos. Mas, nos últimos anos vem ressurgindo o interesse no planejamento e síntese de novas classes de cristais líquidos, onde a forma anisotrópica característica nos CLs é distorcida, e estes CLs são denominados cristais líquidos não convencionais (GOODBY, BRUCE ET AL. 2001).

Oligômeros, moléculas com centro curvado, e dendrímeros são exemplos desta nova classe de CLs. Uma das classes de cristais líquidos não convencionais tem recebido uma atenção especial, os de centro curvado, também chamados de banana, forma de V e forma de tigela. Alguns exemplos são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Exemplos de moléculas com propriedades líquido-cristalinas não convencionais: **(a)** forma de banana, **(b)** forma de V, **(c)** tipo tigela.



Fonte: (Westphal, 2006).

Essas formas não convencionais vêm ganhando atenção devido a peculiaridades nas suas propriedades como, por exemplo, os cristais líquidos do tipo banana podem se organizar de tal modo que moléculas aquirais gerem mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas (NIORI, SEKINE ET AL. 1996).

3.7 CRISTAIS LÍQUIDOS CONTENDO HETEROCICLOS

Os heterociclos são uma classe extraordinariamente importante de compostos, que compõem mais da metade dos compostos orgânicos conhecidos. A maioria dos heterociclos possui importantes aplicações em ciência dos materiais, tais como corantes, sensores de fluorescência, armazenamento de informações, plásticos, e reagentes analíticos.

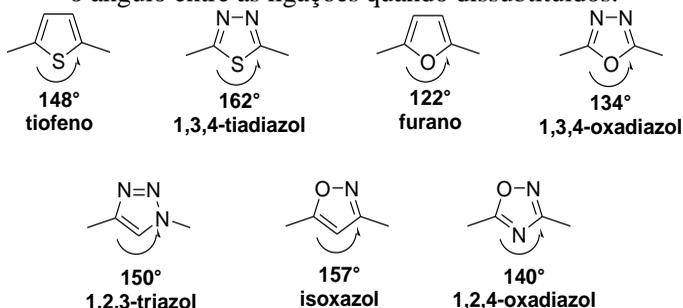
Além disso, eles têm aplicações em química supramolecular e agem como condutores orgânicos, semicondutores, fios moleculares, células fotovoltaicas, OLEDs, bem como compostos líquido-cristalinos (EFTEKHARI-SIS, ZIRAK ET AL. 2013).

Nos CLs, o número de anéis aromáticos conjugados produz variações de propriedades intrínsecas da molécula, como mudanças na polaridade, geometria e luminescência, levando assim à obtenção de materiais conhecidos como luminescentes ou semicondutores (TERAZZI, TORELLI ET AL. 2004).

A importância da utilização de N-heterociclos nos núcleos dos CLTs está associada com a sua deficiência de elétrons, a qual pode oferecer boas propriedades transportadoras de elétrons (FRIZON, DALBÓ ET AL. 2014).

Na Figura 19 apresentam-se alguns heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo formado por estes quando dissustituídos.

Figura 19 - Anéis heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo entre as ligações quando dissustituídos.



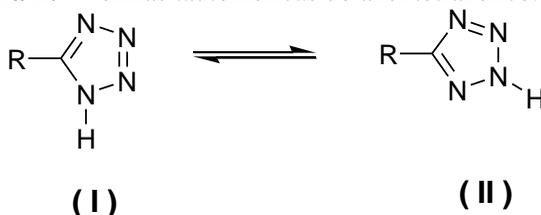
Fonte: (Conte, 2009).

A presença de heterociclos de cinco membros 2,5-dissustituídos no núcleo rígido de uma molécula de um cristal líquido cria um centro de curvatura na estrutura molecular, provocando um desvio de linearidade ou planaridade das mesmas (LI, SU ET AL. 2001).

Entretanto, a presença de heteroátomos introduz um momento de dipolo lateral nas moléculas alterando a polaridade das ligações locais e a polarizabilidade do mesógeno. Estes fatores afetam a auto-organização molecular e conseqüentemente as temperaturas de transição, as propriedades ópticas e dielétricas do material líquido-cristalino (SATO AND OHTA 2007; SEED 2007).

3.7.1 Heterociclo tetrazol

Os compostos heterocíclicos contendo o anel tetrazol apresentam grande finalidade farmacológica e bioquímica, sendo empregados em indústrias farmacêuticas, alimentícias, química, agroquímica, entre outras. Este heterociclo é um sistema com duas formas de representação, mostradas na Figura 20 (HERR 2002).

Figura 20 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico.

Fonte: (Herr, 2002)

Sadlej-Sosnowska aplicaram análise de orbital de ligação natural calculada para uma série de tetrazóis 5-substituídos e determinaram que os tautômeros 2H (II) são os isômeros mais estáveis, embora demonstrem ter um maior grau de deslocalização de elétrons do que os tautômeros 1H (I) (SADLEJ-SOSNOWSKA 2001).

O estudo do anel tetrazólico, na síntese de compostos com propriedades líquido-cristalinas, demonstrou um grande incentivo para a preparação de novos e diversos derivados dele, devido a ter sido muito utilizado como precursor na formação de novos heterociclos e em compostos de alta energia (EFTEKHARI-SIS, ZIRAK ET AL. 2013).

3.7.2 Heterociclo [1,3,5]-triazina como unidade central em compostos líquido-cristalinos.

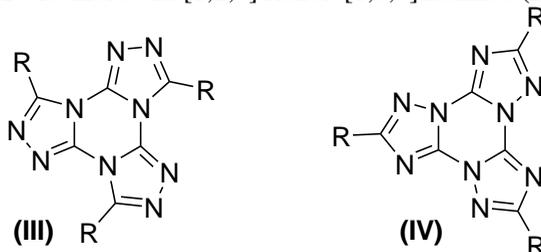
As interações não covalentes têm uma grande importância na determinação da estrutura e das propriedades dos sistemas moleculares, principalmente na química, biologia e ciência dos materiais. Por tal motivo, Mooibroek e Gamez falam da importância do anel 1,3,5-triazina como base na química supramolecular, destacando-se sua intervenção em diferentes interações intermoleculares (coordenação e ligações de hidrogênio, entre outras) (MOOIBROEK AND GAMEZ 2007).

Na última década tem crescido o interesse por esta classe de compostos por exibirem mesomorfismo colunar, o qual desempenha um papel fundamental na auto-organização das moléculas e, assim, facilitam a formação de cristais líquidos, polímeros, dendrímeros, e assim por diante.

Do ponto de vista sintético, os compostos contendo 1,3,5-triazina podem apresentar vários grupos laterais nucleofílicos diretamente introduzidos no anel de triazina por sua reação com o cloreto cianúrico usando metodologias simplificadas. Uma anelação tripla de 1,2,4-triazolos a uma 1,3,5-triazina pode resultar em dois isômeros de

tristriazolotriazinas (TTT), sendo que ambos têm uma geometria em forma de disco como apresentado na Figura 21 (ROY, DE ET AL. 2012; GLANG, RIETH ET AL. 2014).

Figura 21 - Isômeros tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazinas **(III)** e **(IV)**.



Fonte: (Glang, 2014).

Hofmann relatou a primeira síntese de materiais com o heterociclo tristriazolotriazina no seu centro e a estrutura inicialmente proposta (estrutura **1**) foi provada por Kaiser em 1953 com grupos terminais periféricos: R = NH₂. Durante suas investigações sobre as transformações do anel tetrazólico, Huisgen conseguiu a formação de um composto com a estrutura **1** trifenil-TTT (R = fenil). Tartakovsky reportou o primeiro TTT com a estrutura **2** (R = fenil) (GLANG, RIETH ET AL. 2014).

Recentemente, Cristiano e colaboradores e Glang, Rieth, e colaboradores, nos seus respectivos trabalhos, apresentaram a síntese de uma série de compostos derivados do heterociclo TTT com propriedades líquido-cristalinas, reconhecendo o método proposto por Huisgen, o qual oferece uma via geral para a formação de moléculas discóticas com capacidade para formar mesofases termotrópicas (CRISTIANO, GALLARDO ET AL. 2008; GLANG, RIETH ET AL. 2014).

A afinidade eletrônica do anel central contendo o heterociclo TTT pode levar a dutos condutores de elétrons, para aplicações tais como materiais semi e fotocondutores e em sensores químicos. Este heterociclo é também conhecido como novo núcleo de materiais líquido-cristalinos. Por sua vez, longas cadeias alquílicas desempenham um papel importante na geração de grandes coeficientes ópticos não lineares, e são essenciais em montagem molecular. Sabe-se que as propriedades ópticas, associadas com a deslocalização de sistemas π -elétrons são aumentadas devido à orientação das moléculas, induzidas

pelo ordenamento líquido-cristalino (LEE AND YAMAMOTO 2001; BARBERÁ, PUIG ET AL. 2004).

O núcleo de tris-triazolotriazina é altamente deficiente em elétrons e apresenta luminescência na região do visível, tanto em solução como em filmes finos (ROY, DE ET AL. 2012).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO LÍQUIDO-CRISTALINO

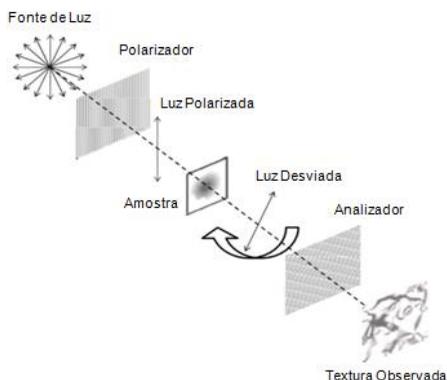
O primeiro passo na investigação das fases de um cristal líquido é via análise térmica. Quando um cristal líquido no estado cristalino é sujeito a aquecimento, a energia fornecida quebra a rede cristalina levando à fase líquido-cristalina (mesofase). Com o aumento da temperatura essa fase absorverá energia suficiente para se tornar um líquido isotrópico. A caracterização das mesofases é realizada através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), auxiliada por análises térmicas que permitem a detecção desta sequência de transições de fases. A mais empregada para este tipo de material é a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3.8.1 Microscópio Óptico equipado com Luz Plano-Polarizada (MOLP)

Esta é uma técnica simples e bastante importante na detecção de materiais líquido-cristalinos, sendo inclusive a técnica utilizada por O. Lehmann no estudo do primeiro cristal líquido descoberto, o benzoato de colesterila. Auxiliando também na identificação do tipo de arranjo molecular existente na mesofase, este método está fundamentado no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos e os cristais líquidos apresentam a propriedade de birrefringência, desviando o plano da luz polarizada ao atravessar o material (DEMUS, DEMUS ET AL. 2008).

Como apresentado na Figura 22, a luz emitida por uma fonte é inicialmente polarizada através de um polarizador. A luz polarizada atravessa então o material a ser estudado, passando em seguida por outro polarizador, chamado analisador e que está configurado em um ângulo de 90° com relação ao primeiro. No caso de materiais isotrópicos como os líquidos, onde não existe o desvio da luz polarizada, a luz é completamente extinguida no analisador. Porém, no caso de materiais anisotrópicos, a luz é desviada e conseqüentemente não é extinta, chegando enfim ao observador.

Figura 22 - Esquema simplificado do funcionamento de um MOLP.



Fonte: (Demus, 2008).

Durante as transições de fases, normalmente os cristais líquidos não assumem uma configuração completamente homogênea, ocorrendo defeitos e deformações. Estes defeitos e deformações geram texturas, as quais são indicativas dos tipos de mesofases formadas (HIRD 2003).

Apesar da grande utilidade do MOLP, a análise das texturas obtidas é um tanto subjetiva, podendo gerar discordâncias. Deste modo, para uma completa avaliação, este método deve ser usado em conjunto com a técnica de DSC.

3.8.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de varredura, um porta-amostra contendo o material a ser analisado e outro contendo um material de referência são aquecidos simultaneamente. Durante o aquecimento (ou resfriamento), qualquer evento químico ou físico em que a amostra absorva ou libere energia deve ser compensado pela referência de modo que o equilíbrio seja mantido pelo deslocamento da linha de base (FIFIELD AND KEALEY 2000).

Essa diferença no fluxo de calor é analisada pelo aparelho gerando sinais referentes a transições endo ou exotérmicas.

O resultado é uma curva de DSC, onde o eixo X é referente à temperatura em questão, e o eixo Y o fluxo de calor no sistema. A partir de uma curva de DSC, duas informações preciosas são obtidas: a temperatura em que as transições ocorrem, e a energia envolvida nelas (valor referente à área do sinal). Quanto maior for o valor da energia

envolvida em uma transição, maior a mudança na ordem molecular do material durante a transição de fase.

3.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Materiais semicondutores caracterizam-se pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (HOMO, orbital molecular ocupado de maior energia) e na banda de condução (LUMO, orbital molecular desocupado de menor energia), entre essas duas bandas existe uma banda proibida de energia ou energia de “band-gap”.

O tamanho da banda HOMO-LUMO (“band-gap”) corresponde à energia luminosa liberada e, portanto, à cor da emissão. Quando o tamanho desta banda é grande, tipicamente na faixa de 3 eV, são emitidos fótons de pequeno comprimento de onda (alta frequência) correspondendo ao trecho azul do espectro visível, e da mesma maneira, tamanhos de banda maiores correspondem às cores na região do vermelho (AKCELRUD 2003).

O método preferido para estudar as propriedades eletrônicas de moléculas conjugadas é a voltametria cíclica. Esta técnica possibilita a determinação dos níveis energéticos (HOMO e LUMO) através da injeção de cargas em materiais que possuem atividade redox, como é o caso dos compostos orgânicos conjugados. Basicamente, a voltametria cíclica funciona com uma célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo). Deposita-se o composto orgânico no eletrodo de trabalho, o qual é inerte, e mede-se o potencial deste em relação ao eletrodo de referência, registrando-se a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (PAVLISHCHUK AND ADDISON 2000).

Os níveis de energia HOMO e LUMO são estimados utilizando-se os valores “onset” dos processos de oxidação e redução, respectivamente. A conversão destes potenciais para uma escala de energia dada em eV é realizada pelas equações 1 a 3 (BEHRAMAND, MOLIN ET AL. 2012).

$$HOMO (eV) = (-4,8 - E_{Oxi}^{onset}) \quad \text{Eq. 1}$$

$$LUMO (eV) = (-4,8 - E_{Red}^{onset}) \quad \text{Eq. 2}$$

$$E_g (eV) \cong HOMO(eV) - LUMO(eV) \quad \text{Eq. 3}$$

3.10 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de espectrometria de absorção, semelhante à espectrometria de IR ou UV-Vis. Sob condições apropriadas de campo magnético, uma amostra pode absorver radiação electromagnética na região de frequência de rádio em frequências reguladas pelas características da amostra. Especificamente, a espectroscopia por RMN estuda a interação da radiação na frequência das ondas de rádio com núcleos atômicos. No espectro de RMN podem ser determinadas as frequências dos picos de absorção versus picos de intensidade (SILVERSTEIN, BASSLER ET AL. 1991).

As moléculas são colocadas sobre a ação de um campo magnético forte gerando níveis energéticos para átomos com momento angular de “spin” diferente de zero. Absorção de radiação de baixa energia (radiofrequências) causa excitação de certos núcleos sendo medida de uma forma muito precisa a frequência e intensidade da radiação absorvida pelos diversos átomos. Os espectralímetros são ajustados a certos núcleos (p.e. ^1H , ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P) permitindo para um dado núcleo distinguir e contar átomos em partes distintas das moléculas.

Os núcleos atômicos que estão sujeitos a ambientes químicos e magnéticos diferentes absorvem energia em uma frequência específica e podem ser diferenciados dentro de uma mesma molécula. Da mesma forma, a movimentação molecular e as interações com ambientes magnéticos distintos fazem com que o tempo de relaxação entre os núcleos seja diferente. O tempo de relaxação fornece informações sobre a composição química e as propriedades físico-químicas da amostra (SILVERSTEIN, BASSLER ET AL. 1991).

Sendo assim, uma técnica de caracterização espectrométrica importante na identificação de compostos orgânicos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

As estruturas químicas dos compostos sintetizados, intermediários e finais, foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho, em um equipamento modelo IR Prestige 21, marca Shimadzu, em pastilhas de KBr, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Os compostos finais e intermediários foram caracterizados também por análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , realizadas pela Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina, e Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os espectros correspondentes foram obtidos nos equipamentos Varian 400 MHz NMR AS 400 (CQ / UFSC) e Varian Inova e Varian VNMRs, ambos operando a 300 MHz (IQ / UFRGS).

A determinação da massa molar dos compostos finais foi realizada por espectrometria de massa obtido no instrumento CL-ESI / ApCI-ITD (Esquire 3000 + Bruker Daltonics), do CERMAV em Grenoble, França.

O estudo das propriedades térmicas dos compostos finais foi realizado num analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-50 do LAPEM, Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), calorímetro diferencial de varredura (DSC) Perkin Elmer DSC-2 da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) da marca Zeiss, modelo Z1, do LAPEM/UNESC.

As propriedades ópticas dos compostos finais foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível da Shimadzu modelo UV-1800 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

As propriedades eletroquímicas foram avaliadas por meio de um potenciostato da Biologic modelo SP-200, ambos do LAPEM, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

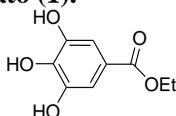
Os reagentes empregados na síntese dos compostos intermediários e finais foram obtidos de fontes comerciais da Sigma-Aldrich Chemical Company e Vetec Química Fina Ltda, e usados sem purificações prévias. Solventes orgânicos foram obtidos de grau

analítico e comercial, alguns deles foram purificados por destilação empregando métodos tradicionais. O acompanhamento das sínteses realizadas foi feito por cromatografia em camada delgada em placas de alumínio da Merck GF 254, 0,2 mm de sílica-gel.

A purificação dos compostos finais foi realizada por meio de cromatografia em coluna utilizando sílica gel de grau técnico, tamanho de poro de 60 Å, 70 – 230 mesh, 63 – 200 µm da Sigma-Aldrich Chemical Company.

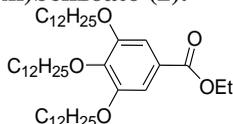
4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE

Etil 3,4,5 tri-hidroxibenzoato (1).



Em um balão de 125 mL foram adicionadas 5 g (29,4 mmol) de ácido 3,4,5-trihidróxibenzoico (ácido gálico), 18 mL (294 mmol) de etanol, 1 mL de H₂SO₄ concentrado em 50 mL de tolueno. Após refluxar por 24 h, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. A mistura foi colocada em um funil de extração, lavando-se 2 vezes com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio (NaHCO₃, 5%), após a fase aquosa foi lavada 2 vezes com éter etílico. Na fase etérea adicionou-se Na₂SO₄ anidro, filtrou-se e o solvente foi evaporado em rota-evaporador, rendendo 85% de um sólido branco. p.f.: 148,5 – 150°C. IV (KBr) ν_{\max} /cm⁻¹: 3452, 3296, 3006, 2976-2934, 2872, 1706, 1620, 1534. ¹H RMN (CDCl₃): δ (ppm): 7,27 (s, 2H), 4,25 (q, 2H), 1,31 (t, 3H).

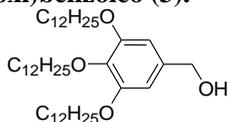
Etil 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoato (2).



O composto 2 foi sintetizado pelo processo de alquilação do etil 3,4,5 trihidroxibenzoato com 1-bromododecano. Etil 3,4,5 trihidroxibenzoato (3,5 g, 20,5 mmol) foi adicionado a uma mistura de K₂CO₃ (17,07 g, 123 mmol), TBAB (catalítico) e DMF sobre atmosfera de Ar. Adicionou-se 1-bromododecano (14,8 g, 61,7 mmol) à solução. A mistura foi agitada a 70 °C por 15 h (a conversão completa foi

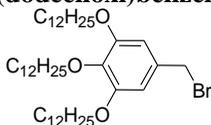
observada por TLC). A mistura foi filtrada e vertida dentro de um béquer com água e gelo. A fase aquosa foi separada e a fase orgânica foi lavada com água (80 mL), com HCl diluído (80 mL 1.0 M), e com água (80 mL) novamente. O solvente foi evaporado e purificado em etanol resultando em 70 % rendimento de um sólido branco. p.f.: 44,3 – 45,0 °C. RMN ¹H (acetona-d₆, 300 MHz): 7,27 (s, 2H), 4,11- 3,98 (m, 8H), 1,90-1,70 (m, 6H), 1,55-1,20 (m, 54H), 0,86 (t, 12H).

Álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (3).



Uma suspensão de LiAlH₄ (0,35 g, 9,3 mmol) em éter etílico seco (20 mL) foi adicionada em um balão de 250 mL e resfriada a 0-5 °C em banho de gelo. Uma solução do etil 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzoato (4 g, 5,6 mmol) em éter etílico (30 mL) foi adicionado lentamente. A mistura resultante foi agitada a 0-5 °C por 1h. Após a mistura ser agitada, a temperatura foi elevada até a temperatura ambiente por 2 h, adicionou-se água (5 mL) lentamente, até cessar a geração de hidrogênio. Ácido clorídrico concentrado foi adicionado à mistura até serem formadas duas fases. A fase orgânica foi separada, lavada 3 vezes com água (100 mL), uma vez com solução aquosa saturada de NaCl (50 mL), e então seca com sulfato de sódio. O filtrado obtido após a filtração foi recristalizado com acetona e seco sob pressão reduzida para obter 45% de um sólido branco. p.f.: 49–50 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3313 (larga), 2918, 2852, 1591, 1506, 1469, 1437, 1383, 1337, 1226, 1125, 1015, 828, 750. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 6,54 ppm (s, 2H), 4,58 (s, 2H), 3,95 (t, 6H, *J* = 6,8 Hz), 1,77 (m, 6H), 1,26 (m, 54H), 0,87 (t, 9H, *J* = 6,1 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm: 153.1, 137.5, 136.2, 105.1, 73.4, 69.0, 65.4, 31.9, 30.3, 29.6, 29.4, 26.1, 22.6, 14.0.

1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno (4).



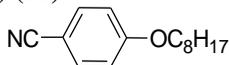
Em um balão de 3 bocas previamente flambado com Ar, 2,0 g de álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzílico (3,02 mmol) foram dissolvidos em

40 mL de éter etílico. A solução foi resfriada sobre banho de gelo, e adicionou-se gota a gota 0,14 mL (1,5 mmol) de PBr_3 . Após adição, a mistura foi agitada à temperatura ambiente por 1 h sobre atmosfera de Ar. Sobre novo banho de gelo, 2 mL de MeOH foram adicionados cuidadosamente, seguidos por mais 40 mL de água. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com água e NaHCO_3 . A fase etérea foi seca sob Na_2SO_4 , concentrada em rota-evaporador para render 75% de um sólido branco puro. p.f.: 50,6 – 62,5 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2920, 2849, 1519, 1466, 1272. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 6,57 (s, 2H), 4,43 (s, 2H), 3,95 (m, 6 H), 1,27 – 1,8 (m, 60H), 0,88 (t, 9 H).

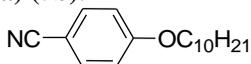
4.3.1 Procedimento geral para alquilação do 4-cianofenol.

Em um balão de 500 mL de duas bocas foram adicionados 4-cianofenol (83,9 mmol), K_2CO_3 (167,8 mmol), 92,3 mmol dos respectivos brometos de alquila com 8, 10 e 12 átomos de carbono na cadeia e quantidade catalítica de KI em 150 mL de butanona. A mistura foi mantida em refluxo sob uma forte agitação por 20 h. O K_2CO_3 foi filtrado e o solvente evaporado à pressão reduzida. O produto obtido foi submetido à extração com acetato de etila / água e secando a fase orgânica com sulfato de sódio (Na_2SO_4), após foi filtrado e o solvente evaporado. O produto resultante foi recristalizado a quente com etanol (FRIZON 2012).

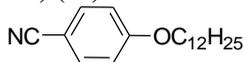
5-(4-octiloxibenzenitrila) (5a).



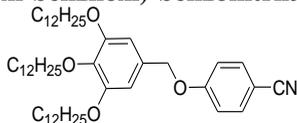
Foi seguido o procedimento anterior adicionando as seguintes quantidades: 10 g (83,9 mmol) de 4-cianofenol, 23,2 g (167,8 mmol) de K_2CO_3 , 16,6 mL (92,3 mmol) de 1-bromooctano. Fornecendo 10,5 g (55 % rendimento) de um óleo amarelado. IV (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 2916, 2850, 2218, 1608, 1508, 1469, 1300, 1257, 1168, 1022, 833, 547. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7,56 (d, 2H, $J = 9,39$ Hz), 6,94 (d, 2H, $J = 8,80$ Hz), 3,99 (t, 2H, $J = 6,46$ Hz), 1,79 (m, 2H), 1,48-1,29 (m, 14H), 0,88 (t, 3H, $J = 6,46$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162,44; 133,84; 119,22; 115,16; 103,56; 68,39; 31,96; 29,26; 28,95; 25,90; 22,61; 14,05.

5-(4-deciloxibenzonitrila) (5b).

Foram utilizados 10 g (83,9 mmol) de 4-cianofenol, 23,2 g (167,8 mmol) de K_2CO_3 , 19 mL de 1-bromodecano para fornecer 18,2 g (84 % rend.) de cristais brancos. p.f.: 33 - 35 °C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 2927, 2854, 2225, 1604, 1508, 1469, 1300, 1257, 1172, 1018, 837, 547. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7,58 (d, 2H, $J = 8,79$ Hz), 6,95 (d, 2H, $J = 9,08$ Hz), 4,0 (t, 2H, $J = 6,74$ Hz), 1,80 (quint, 2H, $J = 8,20$ Hz), 1,48-1,28 (m, 14H), 0,89 (t, 3H, $J = 6,74$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 162,46; 133,91; 119,31; 115,17; 103,57; 68,41; 31,90; 29,55; 29,34; 28,99; 25,94; 22,70; 14,26.

5-(4-dodeciloxibenzonitrila) (5c).

Utilizando 10 g (83,9 mmol) de 4-cianofenol, 23,3 g (167,8 mmol) de K_2CO_3 , 22 mL de 1-bromododecano, obtiveram-se 21,5 g (90 %) de um sólido branco. p.f.: 44,8 - 46,5 °C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 2916, 2850, 2218, 1608, 1508, 1469, 1300, 1257, 1168, 1029, 833, 547. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7,57 (d, 2H, $J = 8,79$ Hz), 6,93 (d, 2H, $J = 9,08$ Hz), 3,98 (t, 2H, $J = 6,74$ Hz), 1,79 (quint, 2H, $J = 8,20$), 1,44-1,28 (m, 14H), 0,87 (t, 3H, $J = 6,74$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 162,38; 133,85; 119,26; 115,69; 103,52; 77,41; 76,57, 68,34; 31,85; 29,58; 28,91; 25,98; 22,62; 14,06.

4-(3,4,5-Tris-dodeciloxi-benziloxi)-benzonitrila (6).

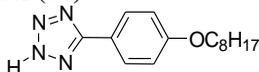
Utilizando 0.16 g (1,3 mmol) de 4-cianofenol, 0.38 g (2,7 mmol) de K_2CO_3 , 1 gr (1,38 mmol) de 1-(bromometil)-3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno (4), TBAB como catalisador, rendendo 80 % de um sólido branco. p.f.: 44,8 - 46,5 °C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 2916, 2850, 2218, 1608, 1508, 1469, 1300, 1257, 1168, 1029, 833, 547. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7,63 (d, 2H, $J = 8,79$ Hz), 7,06 (d, 2H, $J = 8,79$ Hz), 6,61 (s, 2H), 5,01 (s, 2H), 4,04 (m, 6H, $J = 6,74$), 1,81 (quint,

6H, $J = 6,44$ Hz), 1,50-1,29 (m, 54H), 0,91 (t, 9H, $J = 6,74$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166,48; 153,44; 134,00; 130,53; 125,04; 115,56; 107,91; 106,11; 73,49; 69,15; 31,96; 29,74; 29,68; 29,43; 26,12; 22,73; 14,15.

4.3.2 Procedimento geral para formação do anel tetrazólico

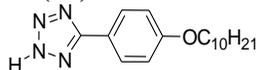
Em um balão de 500 mL, equipado com condensador, foi adicionada uma mistura de 4-alcoxi-benzonitrila (28,9 mmol) (1a-c); azida sódica (86,8 mmol) e cloreto de amônio (86,8 mmol) em 70 mL de DMF, mantida sob agitação magnética a 130 °C por 48 h. A mistura reacional foi então resfriada à temperatura ambiente, vertida em gelo / água (200 mL) e acidificada com HCl 6N. O precipitado formado foi isolado por filtração, lavado diversas vezes com água e recristalizado em EtOH / H_2O para fornecer o produto desejado (GALLARDO, MAGNAGO ET AL. 2001).

5-(4-octiloxifenil) tetrazol (7a).



Para 6,76 g (28,9 mmol) de 4-octiloxi-benzonitrila foram adicionados, 5,64 g (86,8 mmol) de NaN_3 e 4,63 g (86,8 mmol) de cloreto de amônio em 70 mL de DMF. Obtendo 6,61 g, de um sólido branco (83,6 % de rend.) p.f.: 166,2 – 167,0 °C. IV (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 2931, 2850, 2548, 1894, 1614, 1504, 1471, 1444, 1392, 1259, 1176, 1051, 985, 833, 750, 655, 524. RMN ^1H (400 MHz, Acetona- d_6): δ (ppm): 8,07 (d, 2H, $J = 9,06$ Hz), 7,17 (d, 2H, $J = 9,06$ Hz), 4,12 (t, 2H, $J = 6,55$ Hz), 1,83 (quint, 2H, $J = 8,06$), 1,31-1,53 (m, 10H), 0,9 (t, 3H, $J = 7,05$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 206,64; 206,44; 206,25; 129,83; 129,12; 116,32; 115,96; 69,17; 32,83; 30,69; 30,50; 30,31; 30,11; 29,92; 29,73; 29,53; 26,99; 23,58; 14,52.

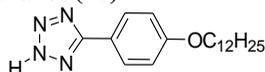
5-(4-deciloifenil) tetrazol (7b).



Para 7,48 g (28,9 mmol) de 4-deciloifenil-benzonitrila foram adicionados, 5,64 g (86,8 mmol) de NaN_3 e 4,63 g (86,8 mmol) de cloreto de amônio em 70 mL de DMF. Obtendo 6,59 g, de um sólido

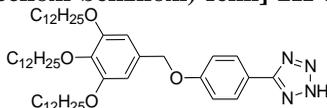
branco. Rend.: 75,6 %. p.f.: 159,9 – 161,0 °C. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2916, 2850, 2684, 1894, 1612, 1504, 1473, 1411, 1257, 1176, 1053, 987, 833, 717, 655, 524. RMN ^1H (300 MHz, Acetona- d_6): δ (ppm): 8,09 (d, 2 H, $J = 8,79$ Hz), 7,18 (d, 2 H, $J = 8,79$ Hz), 4,13 (t, 2H, $J = 6,44$ Hz), 1,85 (quint, 2H, $J = 8,20$ Hz), 1,53-1,32 (m, 14H), 0,9 (t, 3H, $J = 7,03$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 205,34; 164,99; 128,69; 115,1; 68,02; 31,75; 29,74; 29,49; 29,23; 28,97; 28,72; 28,48; 28,20; 25,84; 22,45; 13,48.

5-(4-dodeciloxifenil) tetrazol (7c).

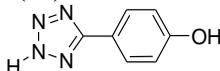


Para 8,23 g (28,9 mmol) de 4-octiloxi-benzonitrila foram adicionados, 5,64 g (86,8 mmol) de NaN_3 e 4,63 g (86,8 mmol) de cloreto de amônio em 70 mL de DMF. Obtendo 7,74 g, de um sólido branco. Rend.: 81,2 %. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 3066, 2916, 2850, 2684-2465, 1894, 1616, 1504, 1473, 1411, 1257, 1180, 1053, 987, 829, 752, 717, 655, 520. RMN ^1H (300 MHz, Acetona- d_6): δ (ppm): 8,09 (d, 2 H, $J = 9,08$ Hz), 7,18 (d, 2 H, $J = 8,79$ Hz), 4,14 (t, 2H, $J = 6,44$ Hz), 1,85 (quint, 2H, $J = 8,20$), 1,53-1,32 (m, 18H), 0,9 (t, 3H, $J = 6,74$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 205,2; 164,9; 128,6; 115,1; 68,0; 28,7; 29,4; 29,2; 28,9; 28,7; 28,4; 28,2; 22,3; 14.

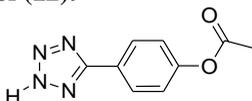
5-[4-(3,4,5-Tris-dodeciloxi-benziloxi)-fenil]-2H-tetrazol (8).



Para 1 g (1,3 mmol) de 4-(3,4,5-Tris-dodeciloxi-benziloxi)-benzonitrila foram adicionados, 0,5 g (7,8 mmol) de NaN_3 e 0,4 g (7,8 mmol) de cloreto de amônio em 70 mL de DMF. Rendendo 78 % de um sólido branco. p.f.: 159,9 – 161,0 °C. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2916, 2850, 2684, 1894, 1612, 1504, 1473, 1411, 1257, 1176, 1053, 987, 833, 717, 655, 524. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7,99 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz), 7,04 (d, 2H, $J = 8,22$ Hz), 6,61 (s, 2H), 4,96 (s, 2H), 4,00 (m, 6H, $J = 6,46$ Hz), 1,78 (quint, 6H, $J = 7,63$ Hz), 1,78-1,26 (m, 54H), 0,87 (t, 9H, $J = 7,04$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166,64; 153,29; 152,76; 142,12; 125,05; 115,42; 107,87; 73,57; 69,09; 61,07; 31,92; 29,64; 29,40; 29,29; 26,08; 22,70; 14,11.

5-(4-hidroxifenil) tetrazol (11).

Este composto foi preparado de acordo ao procedimento anterior usando 4-cianofenol como reagente de partida, (10,0 g, 84 mmol), azida sódica (16,38 g, 252 mmol), e cloreto de amônio (13,48 g, 252 mmol). Obtendo 10,35 g de cristais marrons. Rend.: 76,1 %. IV (KBr) $\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$: 3439, 3016-2738, 1653, 1620, 1516, 1487, 1419, 1062, 484.

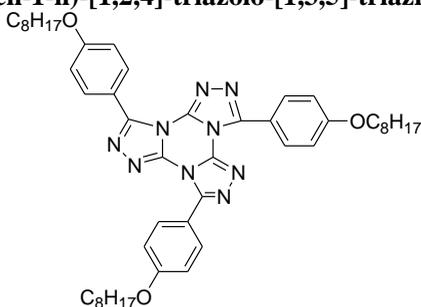
5-(4-acetoxifenil)tetrazol (12).

Para uma suspensão de 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (3) (5,0 g, 30,8 mmol) em 30mL de água, foi adicionada uma solução de NaOH 3M, até o sólido ser completamente dissolvido, sob agitação magnética e temperatura ambiente. Colocou-se a mistura reacional em banho de gelo e, após, adicionaram-se 32,6 mmol de anidrido acético, a mistura foi agitada por 10 a 15 min. A mistura foi acidificada com ácido clorídrico. O acetato foi isolado por filtração, lavado com água gelada e recristalizado em etanol / H₂O fornecendo 5 g (98% Rend.) de um sólido branco. p.f.: 183,0 °C. IV (KBr) $\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$: 3441, 3089-2484 (largo), 1755, 1612, 1504, 1215, 1165, 910, 844. RMN 1H (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 8,18 (d, 2H, J = 8,7Hz), 7,49 (d, 2H, J = 8,7Hz), 6,21 (s, 1H), 2,39 (s, 3H).

4.3.3 Procedimento geral de síntese das tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina.

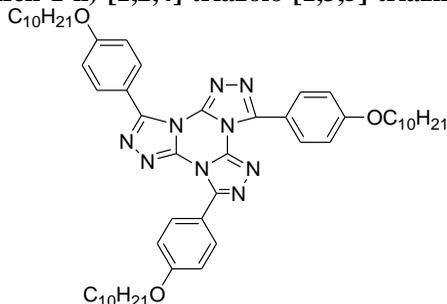
Em um balão de 250 mL de 3 bocas equipado com condensador e sob atmosfera inerte de Ar, uma mistura de 9 mmol de 5-(4-alcoxifenil)tetrazol (**7a-c**, **8** e **10**), 3 mmol de cloreto cianúrico, e 36 mmol de K₂CO₃ anidro em 80 mL de butanona, foi mantida sob agitação vigorosa e temperatura de refluxo durante 48 h. A mistura reacional ainda quente foi filtrada em funil de buchner lavando-se com CH₂Cl₂. Os solventes foram removidos em rota-evaporador fornecendo o produto bruto, o qual foi purificado através de coluna cromatográfica (sílica gel, eluente CH₂Cl₂).

Tris-(4-octiloxifen-1-il)-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (9a).

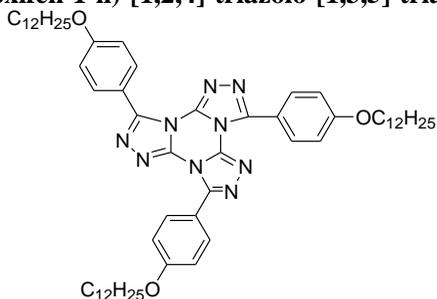


Rend.: 50 %; p.f.: 97,0 - 98,0 °C. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2924, 2854, 1595, 1483, 1255, 1180, 833. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,08 (d, 6H, $J = 9,06$ Hz, Ar), 7,05 (d, 6H, $J = 8,81$ Hz, Ar), 4,05 (t, 6H, $J = 6,55$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 1,85 (quint, 6H, $J = 8,06$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,52-1,33 (m, 30H, $-\text{CH}_2-$), 0,93 (t, 9H, $J = 7,05$ Hz, $-\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161,97; 150,80; 140,47; 131,79; 115,75; 114,47; 77,41; 77,09; 76,77; 68,25; 31,88; 29,41; 26,08; 22,72; 14,16.

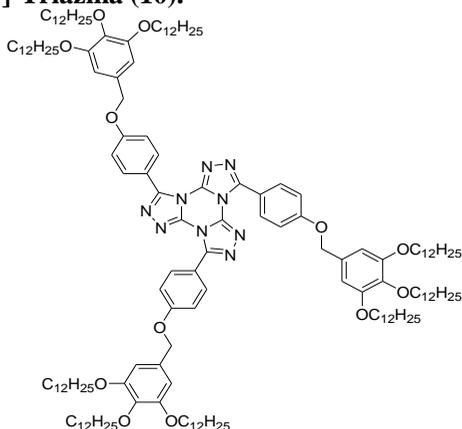
Tris-(4-deciloxifen-1-il)-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (9b).



Rend.: 53 %; p.f.: 89,0 - 90,0 °C; IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2924, 2852, 1610, 1595, 1485, 1255, 1180, 833. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,07 (d, 6H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 7,04 (d, 6H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 4,04 (t, 6H, $J = 6,44$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 1,84 (quint, 6H, $J = 6,44$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,52-1,32 (m, 42H, $-\text{CH}_2-$), 0,92 (t, 9H, $J = 7,03$ Hz, $-\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161,94; 150,73; 140,43; 131,74; 115,68; 114,43; 77,47; 77,06; 76,63; 68,20; 31,91; 29,61; 29,41; 26,04; 22,68; 14,13.

Tris-(4-dodeciloxifen-1-il)-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (9c).


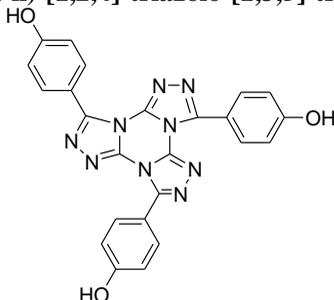
Rend.: 55 %; p.f.: 84,0 - 85,0 °C. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2918, 2848, 1610, 1585, 1487, 1259, 1180, 831. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,10 (d, 6H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 7,07 (d, 6H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 4,06 (t, 6H, $J = 6,74$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 1,85 (quint, 6H, $J = 7,91$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,51 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,31 (s broad, 48H, $-\text{CH}_2-$), 0,91 (t, 9H, $J = 6,74$ Hz, $-\text{CH}_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161,97; 150,78; 140,43; 131,76; 115,68; 114,44; 77,46; 77,03; 76,62; 68,22; 31,92; 29,69; 29,36; 26,04; 22,70; 14,13.

1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4,5-Tris-dodeciloxi-benziloxi)-fenil]-[1,2,4]-Triazolo-[1,3,5]-Triazina (10).


Rend.: 40 %; IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2927, 2851, 1589, 1489, 1471, 1438, 1379, 1341, 1247, 1178, 1121, 834. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,16 (d, 6H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 7,17 (d, 6H, $J = 9,08$ Hz, Ar), 6,63 (s, 6H, Ar), 5,01 (s, 6H, Ar- OCH_2 -Ar) 3,98 (t, 18H, $J = 6,44$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 1,79 (quint, 18H, $J = 8,20$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,26 (s largo,

180H, -CH₂-), 0,88 (t, 27H, $J = 4,98$ Hz, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 161,61; 153,36; 150,70; 140,52; 137,93; 131,97; 131,18; 116,41; 114,79; 106,00; 73,48; 69,11; 31,97; 29,76; 29,71; 29,42; 26,14; 22,73; 14,16.

Tris-(4-hidroxifen-1-il)-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (14).

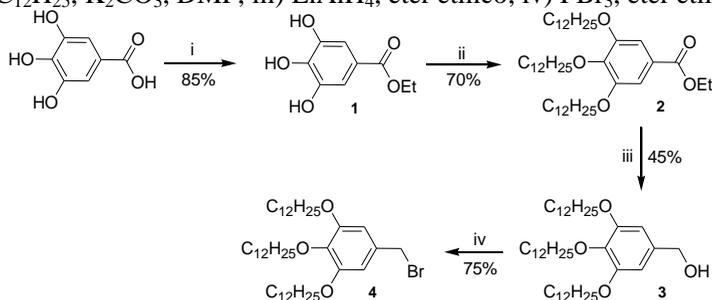


Rend.: 60 %; IV (KBr) ν_{\max} / cm⁻¹: 3448, 1610, 1585, 1487, 1259, 1180, 831. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 8,60 (d, 6H, $J = 8,43$ Hz, Ar), 7,65 (d, 6H, $J = 8,44$ Hz, Ar), 4,60 (largo, -OH). RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 175,71; 161,46; 159,65; 127,63; 122,03; 116,17.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foi necessário sintetizar o intermediário brometo de benzila 1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno (**4**), a rota sintética para a preparação do brometo apresenta-se no esquema 1. Partindo do ácido 3,4,5-trihidróxibenzoico (ácido gálico), obtido comercialmente, tratado com EtOH e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em tolueno como solvente, obteve-se o composto **1** (etil 3,4,5 tri-hidroxibenzoato), o qual foi trialquilado utilizando 1-bromododecano e carbonato de potássio (K₂CO₃) em butanona com brometo de tetrabutil amônio (TBAB) como catalisador obtendo o etil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato (composto **2**). Após a trialquilação foi realizada a redução do grupo carboxila ao seu respectivo álcool com LiAlH₄ em éter etílico seco. Finalmente, o álcool 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoico (**3**), foi tratado com PBr₃ em éter etílico para fornecer o brometo de benzila desejado (**4**).

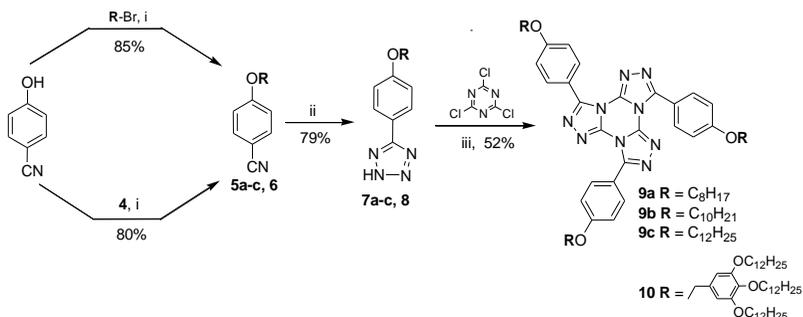
Esquema 1 - Rota sintética para a obtenção do 1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno (**4**). Condições: i) EtOH, H₂SO₄, tolueno; ii) BrC₁₂H₂₅, K₂CO₃, DMF; iii) LiAlH₄, éter etílico; iv) PBr₃, éter etílico.



Fonte: (O autor, 2015).

A rota sintética relatada a seguir foi planejada com a intenção de obter moléculas discóticas com cadeias alifáticas periféricas, avaliando o comportamento das estruturas dos compostos, de acordo com o tamanho e quantidade das cadeias alquílicas nas extremidades, mantendo as características de anisometria geométrica, isto é, a diferença entre o comprimento e o diâmetro das moléculas em cerca de cinco vezes ou mais, levando assim a um melhor estudo das suas propriedades líquido-cristalinas, térmicas, de fluorescência e transporte de cargas.

Esquema 2 - Rota sintética proposta para a obtenção de moléculas discóticas contendo o heterociclo TTT (Série I). Condições: i) K_2CO_3 , KI, butanona; ii) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; iii) K_2CO_3 , butanona.



Fonte: (O autor, 2015).

O esquema 2 apresenta uma rota sintética para a obtenção dos compostos da Série I, como proposta para a obtenção de moléculas contendo o centro tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) com diferentes grupos terminais.

A rota de síntese inicia pela alquilação do 4-cianofenol, com diferentes brometos de alquila de 8, 10 e 12 átomos de carbono na cadeia e o brometo **4** (1-(bromometil) 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzeno) relatado anteriormente no esquema 1.

A alquilação foi realizada pelo método de síntese de éteres de Williamson, na presença de K_2CO_3 para manter o meio básico, iodeto de potássio (KI) como catalisador e butanona como solvente. Após a etapa de alquilação, os produtos **5a-c** e **6** foram tratados com azida de sódio (NaN_3) e cloreto de amônio (NH_4Cl), gerando azida de amônio (NH_4N_3), a qual sublima e condensa nas paredes do frasco reacional e mesmo no condensador, sendo necessário de vez em quando agitar manualmente o sistema para o mesmo voltar à solução), foi utilizado como solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF), para a substituição do grupo nitrila pelo anel tetrazólico característico dos compostos **7a-c** e **8** apresentados no Esquema 2 (PAUL AND GUPTA 2004).

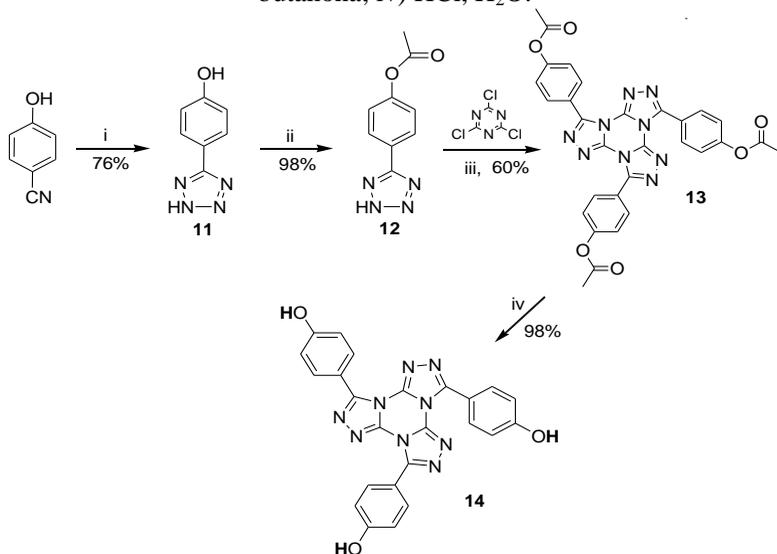
Os respectivos ariltetrazóis foram tratados com cloreto cianúrico, utilizando K_2CO_3 como meio básico sob refluxo com butanona como solvente, para a obtenção das moléculas discóticas propostas (produtos **9a**, **9b**, **9c**), planejados com o objetivo de obter um aumento no tamanho das cadeias longas terminais (8, 10 e 12 átomos de carbono respectivamente). Por outro lado, o produto final **10** foi projetado

objetivando a obtenção de propriedades líquido-cristalinas, com um incremento na quantidade de cadeias alifáticas nas extremidades, obtendo uma molécula discótica com 9 cadeias de 12 átomos de carbono nas periferias.

Por outro lado, o Esquema 3 apresenta uma rota sintética na qual se propõe a formação do composto final **14** (tris-(4-hidroxifen-1-il)-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina) contendo apenas grupos hidroxilas nas extremidades, com o intuito de obter um novo e versátil bloco de construção, levando à obtenção de diversos derivados contendo o heterociclo TTT como centro molecular.

Esquema 3 - Rota sintética proposta para a obtenção de uma molécula discótica contendo grupos hidroxila nas periferias (composto **14).**

Condições: i) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; ii) Ac_2O , NaOH, H_2O ; iii) K_2CO_3 , butanona; iv) HCl, H_2O .



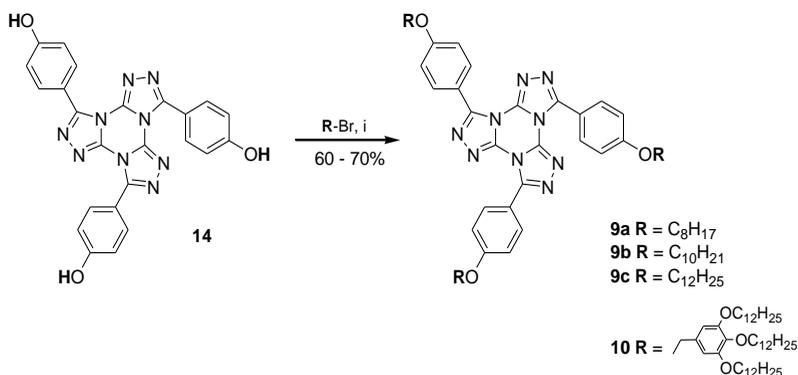
Fonte: (O autor, 2015).

A proposta de síntese parte do 4-cianofenol (reagente de partida sem alquilar), tratado com NaN_3 e NH_4Cl em DMF como solvente, para a obtenção do composto intermediário (**11**) contendo o anel tetrazólico, seguida pela proteção do grupo fenólico, utilizando anidrido acético em meio básico, à baixa temperatura. Em seguida, o composto **12** obtido foi reagido com cloreto cianúrico para a obtenção do heterociclo TTT.

Finalmente foi realizada a remoção do grupo acetila para a correta obtenção do composto **14**.

Como uma nova alternativa para a obtenção dos produtos finais **9a**, **9b**, **9c** e **10** apresenta-se o Esquema 4 (Série II), onde se propõe a utilização do produto **14**, obtido no esquema 3, sendo utilizado como um novo bloco de construção derivado do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina, o qual constitui a base para o fornecimento de uma série de substâncias e produtos finais, mediante alquilação com diferentes brometos de alquila.

Esquema 4 - Bloco de construção para obtenção de moléculas discóticas com diferentes grupos terminais partindo do composto **14** (Série II). Condições: i) K_2CO_3 , TBAB, butanona.

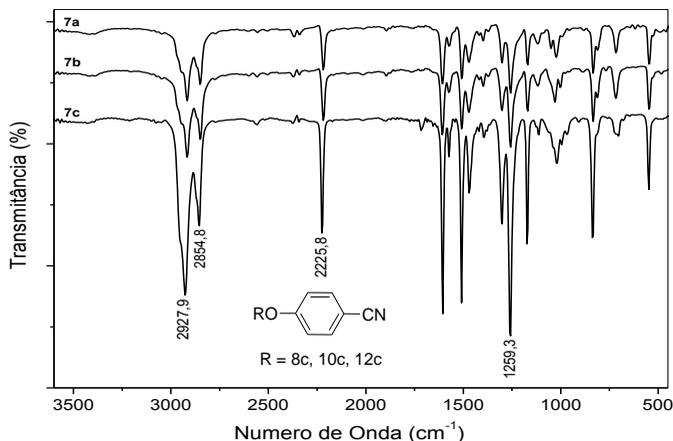


Fonte: (O autor, 2015).

A estrutura química de todos os compostos intermediários e finais sintetizados nas Séries I e II foi caracterizada pelas técnicas de FTIR em pastilha de KBr e RMN de 1H e RMN de ^{13}C .

Os compostos **5a**, **5b** e **5c** obtidos na Série I apresentaram espectros de infravermelho similares, como pode ser observado na Figura 23, onde aparecem as vibrações das bandas de absorção características do estiramento C – H alifático perto de 2927,9 e 2854,8 cm^{-1} , enquanto a banda da deformação axial da ligação $C \equiv N$ do grupo nitrila característica nestes compostos aparece em 2225,8 cm^{-1} . As bandas de absorção características dos estiramentos C – O – C aparecem em 1259,3 cm^{-1} características nos grupos éteres. Observa-se também e principalmente o desaparecimento do estiramento das bandas O – H, em torno de 3290,5 cm^{-1} do 4-cianofenol, reagente de partida utilizado.

Figura 23 - Espectro de infravermelho dos intermediários **5a**, **5b** e **5c**.

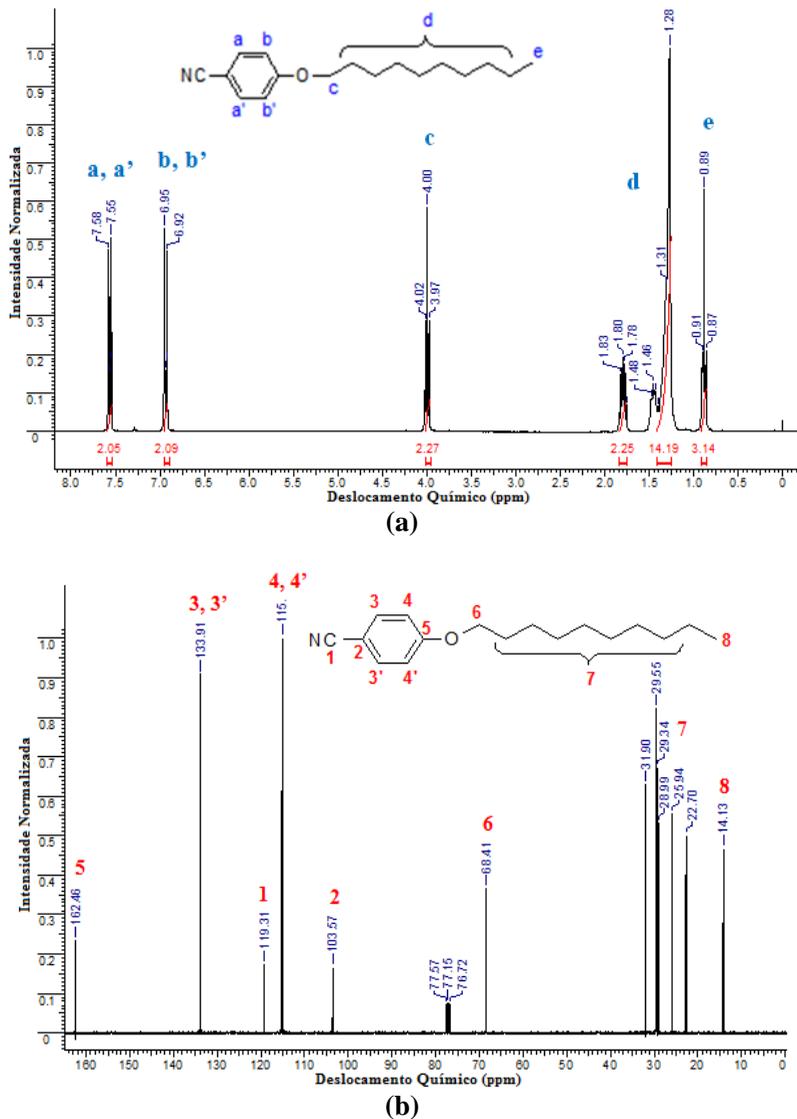


Fonte: (O autor, 2015).

Os intermediários **5a** e **5c** apresentaram espectros de RMN de ¹H e ¹³C similares aos apresentados nas Figuras 23a e 23b pelo composto **5b**.

No espectro de RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃ (Figura 24a) do composto **5b**, pode-se observar um conjunto de dois dubletos de $J = 8,79$ Hz centrados em 7,58 e 6,95 ppm com área relativa a quatro hidrogênios (a,a' e b,b') presentes no anel aromático, um triplete em torno de 4,0 ppm com $J = 6,74$ Hz referente aos dois hidrogênios (c) vizinhos do átomo de oxigênio, na parte alquílica da molécula. A região de 1,8 a 0,8 ppm apresenta um conjunto de picos referentes a um total de 17 hidrogênios, que correspondem também à parte alquílica do composto **5b**. Por outro lado, no espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃, 4 diferentes carbonos aromáticos foram encontrados (Figura 24b), além do carbono atribuído ao grupo nitrila situado a 115 ppm, sendo característico deste intermediário apresentado.

Figura 24 - Espectros de ressonância magnética nuclear: (a) RMN ^1H (300 MHz) em CDCl_3 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do intermediário 5-(4-deciloxybenzonitrila) - (5b).



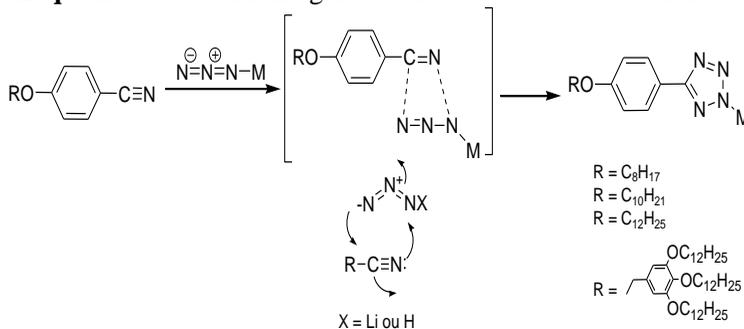
Fonte: (O autor, 2015).

5.1 FORMAÇÃO DO HETEROCICLO TETRAZOL.

Em geral, o método mais direto e versátil para a síntese de 5-substituídos 1H-tetrazóis é a cicloadição entre nitrilas e azidas. Na maioria dos casos, a azida de sódio é utilizada como fonte de azida inorgânica em combinação com um halogeneto de amônio como aditivo, utilizando solventes apróticos dipolares. Em alguns casos, ácidos de Lewis ou quantidades estequiométricas de sais de Zn (II), foram reportados como aditivos na formação destes heterociclos (SREEDHAR, KUMAR ET AL. 2011).

O caminho mais aceito para a formação dos tetrazóis **7a-c**, **8** e **12**, baseia-se num mecanismo concertado, sugerindo que as reações funcionam por um mecanismo simultâneo característico de uma cicloadição [3+2] (HIMO, DEMKO ET AL. 2002).

Esquema 5 - Mecanismo geral da síntese de derivados tetrazóis.



Fonte: (Himo, 2002).

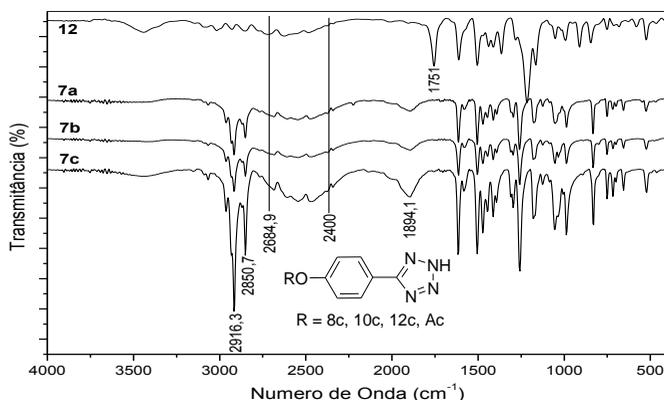
A síntese de compostos contendo tetrazóis foi relatada pela primeira vez por Hantzsch e Vagt em 1901, desde então, apareceram muitos relatos na literatura para produzir estes heterociclos. Jin e colaboradores tiveram interesse no desenvolvimento de métodos eficientes e amigáveis para o ambiente na síntese dos heterociclos nitrogenados, tais como tetrazóis e 1,2,3-triazóis, por meio da cicloadição entre os nitrilos correspondentes e trimetilsililazida em MeOH / DMF. Embora, na maioria dos casos, a azida de sódio foi utilizada com um melhor rendimento (JIN, KITAHARA ET AL. 2008; COCA AND TUREK 2014).

Na Figura 25 apresenta-se os espectros de infravermelho dos compostos intermediários contendo o heterociclo tetrazol.

Assim, a estrutura química dos compostos intermediários **7a-c** relatados na Série I foi confirmada pela presença de uma banda alargada na região de $2400 - 2690 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho (Figura 25), a qual é referente ao estiramento do anel tetrazólico, e ainda devido ao desaparecimento da banda em 2225 cm^{-1} referente ao grupo nitrila dos respectivos reagentes de partida. A presença da banda em 1894 cm^{-1} é característica de compostos *p*-substituídos.

Por outro lado no espectro do intermediário **12** observa-se também a presença da banda característica da ligação $\text{C} = \text{O}$ em 1751 cm^{-1} .

Figura 25 - Espectros de FTIR dos intermediários **7a-c** e **12** contendo o heterociclo tetrazol



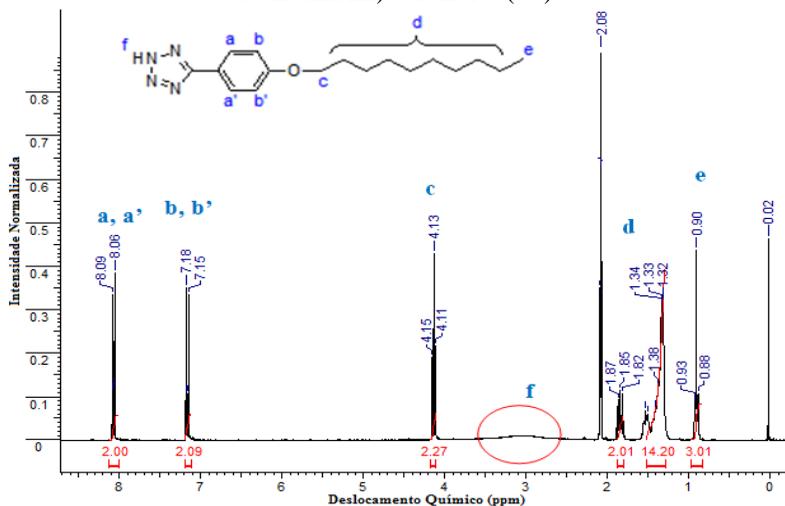
Fonte: (O autor, 2015).

O espectro de RMN de ^1H (300 MHz) em acetona- d_6 do intermediário **7b** apresentado na Figura 26a mostra um conjunto de dois dubletos de $J = 8,79 \text{ Hz}$, os quais encontram-se centrados em 8,09 e 7,18 ppm com área relativa de quatro hidrogênios referentes ao sistema aromático (a,a' e b,b'). O tripleto encontrado em torno de 4,13 ppm (c) refere-se aos dois hidrogênios próximos do átomo de oxigênio. Na região de 2,09 – 0,88 ppm está presente um conjunto de picos relativos aos hidrogênios restantes da parte alquílica do composto **7b**. Em torno de 3 ppm (f) aparece um pico largo atribuído ao hidrogênio do anel tetrazólico.

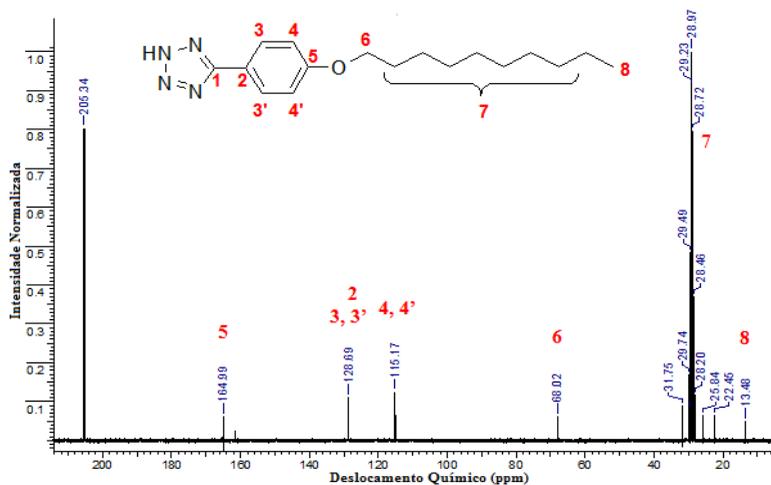
No espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 , 5 diferentes carbonos aromáticos foram encontrados (Figura 26b). O sinal em 205,34 ppm refere-se ao solvente utilizado para fazer a análise (acetona deuterada).

Os intermediários contendo apenas uma cadeia alquílica **7a** e **7c** apresentaram espectros de RMN de ^1H e ^{13}C similares ao apresentado pelo composto **7b**.

Figura 26 - Espectros de RMN: (a) RMN ^1H (300 MHz) em acetona- d_6 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em acetona- d_6 do composto 5-(4-deciloifenil) tetrazol – (**7b**).



(a)



(b)

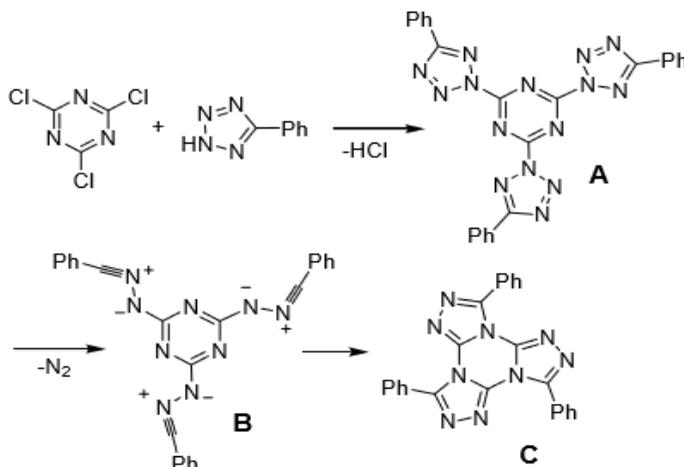
Fonte: (O autor, 2015).

Os heterociclos contendo o anel tetrazólico representam uma importante classe de materiais sendo utilizados como precursores para uma variedade de heterociclos contendo nitrogênio, aplicados como intermediários de importantes sínteses de triazóis e oxadiazóis (PAGACZ-KOSTRZEWA, MUCHA ET AL. 2013).

5.2 FORMAÇÃO DO HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA.

O mecanismo para a formação deste heterociclo foi proposto por Tartakovsky (Esquema 6), e envolve o ataque dos respectivos tetrazóis sobre o cloreto cianúrico, ocorrendo assim eliminação de HCl e fornecendo a espécie **A**. Em etapa posterior, a espécie **A** sofre termólise do anel, seguida pela eliminação de nitrogênio (N₂), gerando assim uma iminonitrila **B**, a qual cicliza para gerar o heterociclo TTT - **C** (HUISGEN 1961; TARTAKOVSKY, FRUMKIN ET AL. 2005).

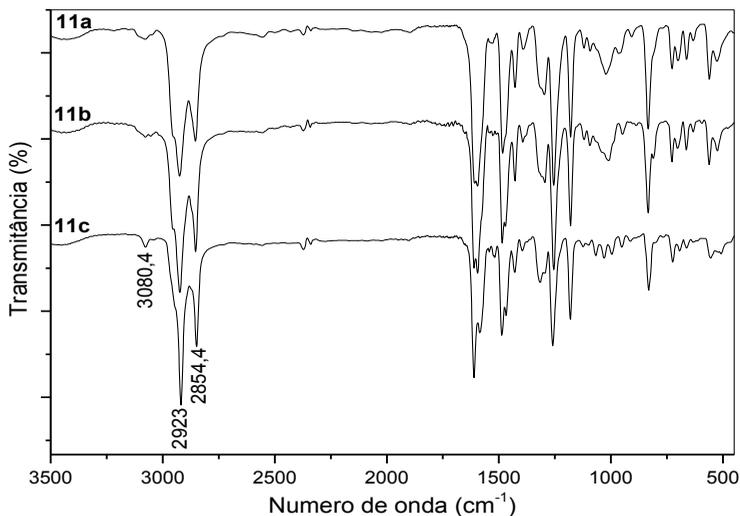
Esquema 6 - Mecanismo geral da síntese de compostos contendo o heterociclo [1,3,5-triazina].



Fonte: (Tartakovsky, 2005).

A Figura 27 apresenta os espectros de infravermelho dos compostos finais, contendo como centro o heterociclo TTT com apenas 3 cadeias longas alifáticas (**9a**, **9b** e **9c**).

Figura 27 - Espectros de infravermelho dos compostos finais **9a**, **9b** e **9c**.



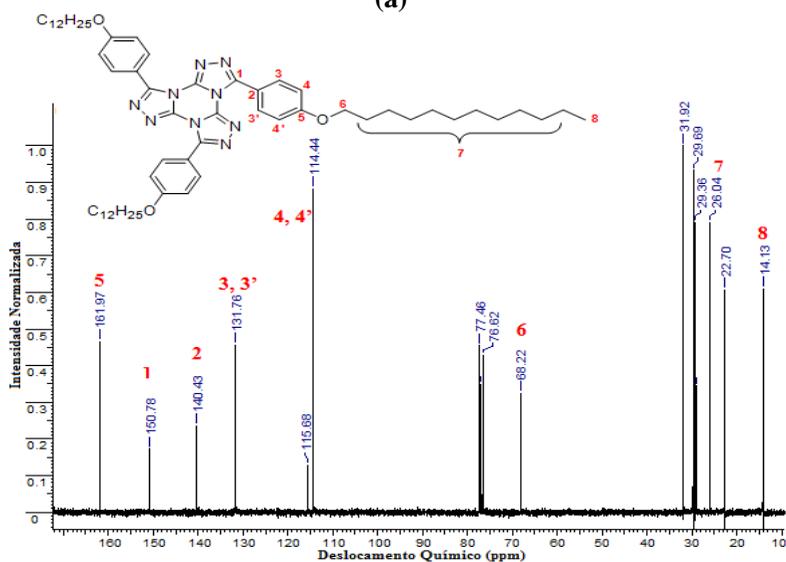
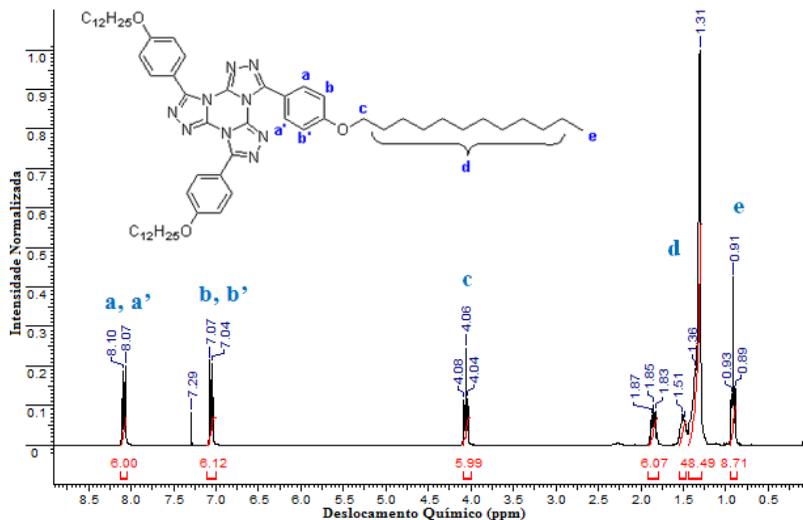
Fonte: (O autor, 2015).

Estes compostos apresentam a vibração das bandas de absorção características do estiramento C – H aromático perto de $3080,4\text{ cm}^{-1}$, e as bandas da deformação axial da ligação C – H alifática em 2923 e 2854 cm^{-1} , enquanto que a banda característica do anel tetrazólico dos respectivos reagentes de partida na região de $2400 - 2800\text{ cm}^{-1}$ desaparece, sugerindo o correto acoplamento do anel com o centro triazina.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C para estes compostos (**9a-c**) foram obtidos em CDCl_3 , e mostraram um perfil bastante similar ao apresentado pelo composto **9c** mostrado na Figura 28. O RMN de ^1H (Figura 28a) mostrou dois dubletos de $J = 8,79\text{ Hz}$ centrados em $8,07$ e $7,04\text{ ppm}$ com área relativa a seis hidrogênios (a,a' e b,b'), presentes nos anéis fenílicos ligados ao centro TTT.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 28b) seis diferentes carbonos aromáticos foram encontrados, destacando-se os sinais em $150,73$ e $140,43\text{ ppm}$ referentes ao sistema TTT.

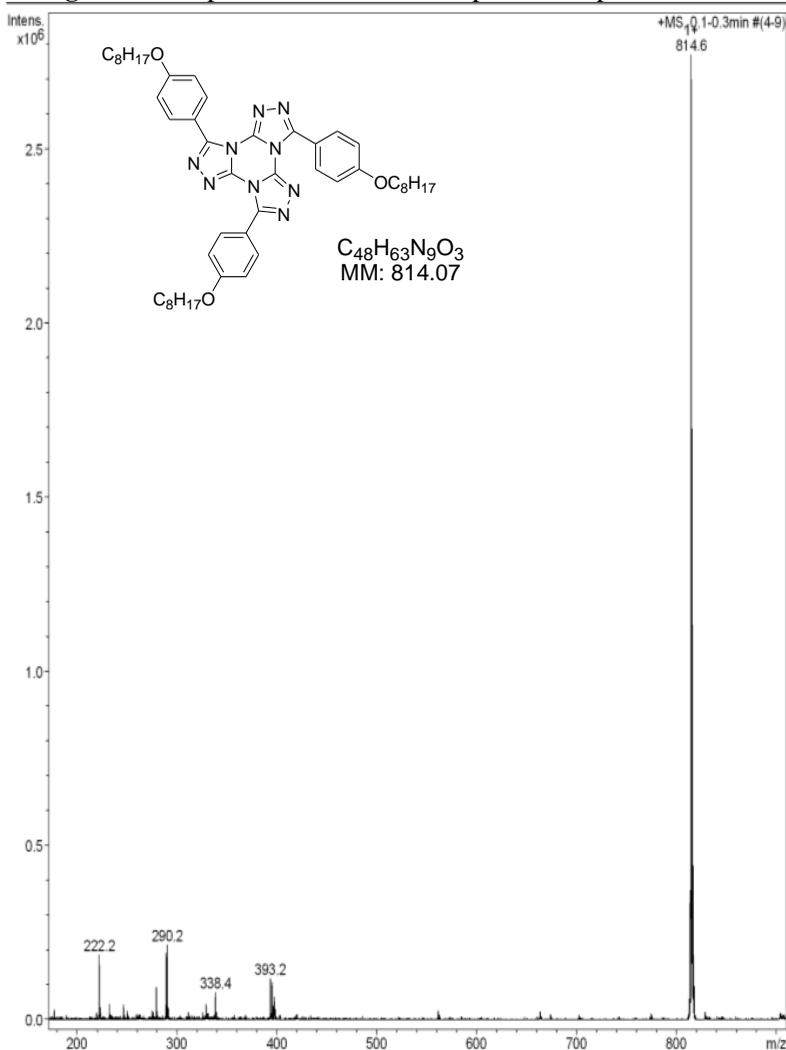
Figura 28 - Espectros de ressonância magnética nuclear de: **(a)** RMN ^1H (300 MHz) em CDCl_3 e **(b)** RMN ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto final Tris-(4-deciloxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina - **(9c)**.



Fonte: (O autor, 2015).

A Figura 29 mostra o espectro de massa por APCI (ionização química em pressão atmosférica) do composto final **9a** contendo 8 átomos de carbono na cadeia. Apresenta os seguintes resultados: APCI Anal. Calc. Para $C_{48}H_{75}N_9O_3$: m/z 814,07; $[M^+Na]^+$; encontrado: 814,6 confirmando a caracterização química do composto final.

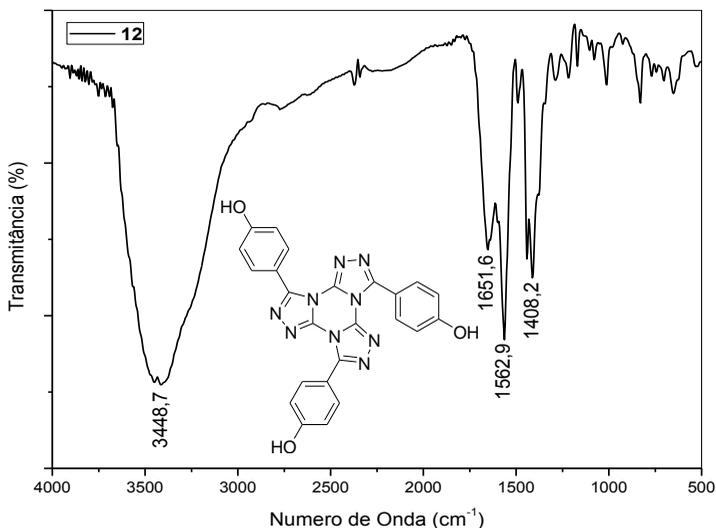
Figura 29 - Espectro de massa obtido para o composto final **9a**.



Fonte: (O autor, 2015).

Para confirmar a estrutura química do composto **14**, apresenta-se o espectro de infravermelho na Figura 30, onde se pode observar a vibração das bandas de absorção características do estiramento O – H perto de $3448,7\text{ cm}^{-1}$. Em $1651,6$ e $1562,9\text{ cm}^{-1}$ aparecem os estiramentos das bandas C = C características em compostos aromáticos.

Figura 30 - Espectro de infravermelho do composto final **14**.

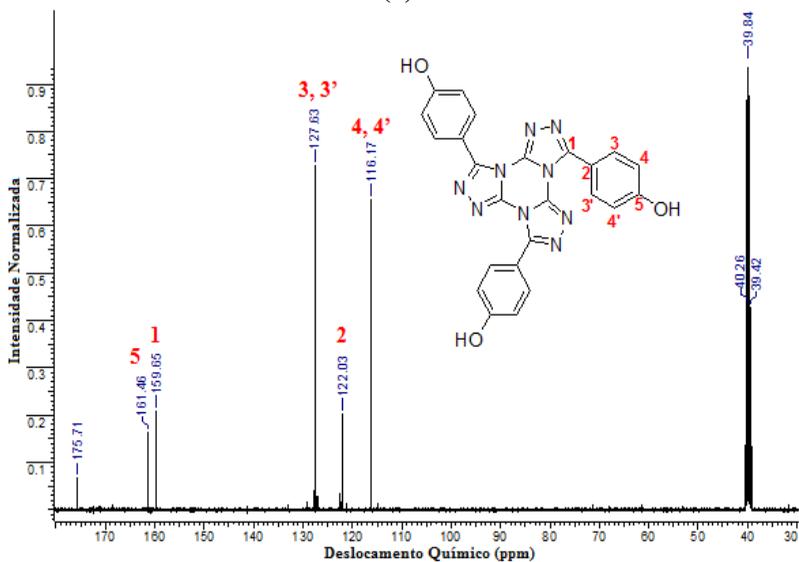
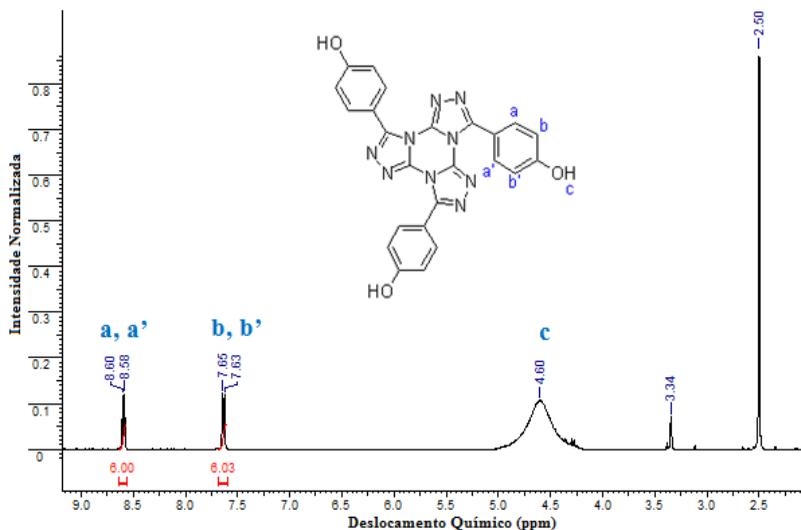


Fonte: (O autor, 2015).

Por outro lado, no espectro de RMN ^1H (400 MHz) da Figura 31a, pode-se observar dois dubletos centrados em 8,60 e 7,65 ppm com $J = 8,44\text{ Hz}$ e área relativa a seis hidrogênios (a,a' e b,b'), presentes nos anéis fenílicos ligados ao centro TTT. Neste espectro destaca-se o singlete em 4,6 ppm, referente aos três hidrogênios dos grupos hidroxilas nas extremidades (c).

Na Figura 31b, no espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz), seis carbonos aromáticos diferentes foram encontrados, característicos do heterociclo TTT e aos grupos fenílicos que se encontram diretamente ligados aos grupos hidroxilas da molécula.

Figura 31 - Espectros de RMN de: (a) RMN ^1H (400 MHz) em DMSO- d_6 e (b) RMN ^{13}C (100 MHz) em DMSO- d_6 do composto final Tris-(4-hidroxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (**14**).



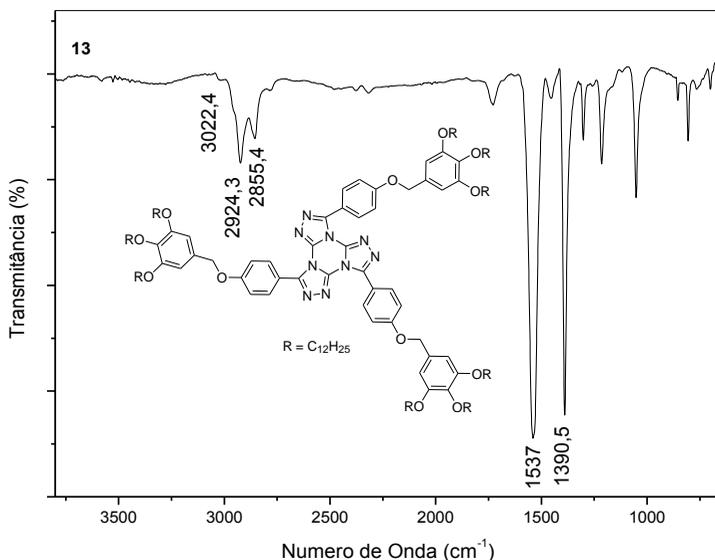
Fonte: (O autor, 2015).

O composto **14** apresentado anteriormente foi então utilizado como bloco de construção para a obtenção dos compostos **9a-c** e **10**. Todos eles foram obtidos em bons rendimentos (60 – 70 %), comprovando a versatilidade do composto **14** como bloco de construção, podendo ser utilizado na obtenção de diferentes ésteres, éteres e como detector de pH.

Para a caracterização da estrutura química do composto **10** contendo 9 cadeias longas alifáticas nas extremidades, é apresentado o espectro de FTIR obtido em pastilha de KBr (Figura 32).

Podem-se observar as vibrações das bandas de absorção características do estiramento C – H aromático em $3022,4\text{ cm}^{-1}$, o qual aparece ligeiramente suprimido devido ao grande número de cadeias alquílicas que conformam a molécula. Estas foram caracterizadas pelas bandas da deformação axial da ligação C – H alifática em $2924,3$ e $2855,4\text{ cm}^{-1}$, em conjunto com as bandas do estiramento simétrico da mesma ligação C – H em $1390,5\text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, a banda intensa em 1537 cm^{-1} representa as ligações C = C em aromáticos.

Figura 32 - Espectro de infravermelho do composto **10** com 9 cadeias alquílicas terminais.

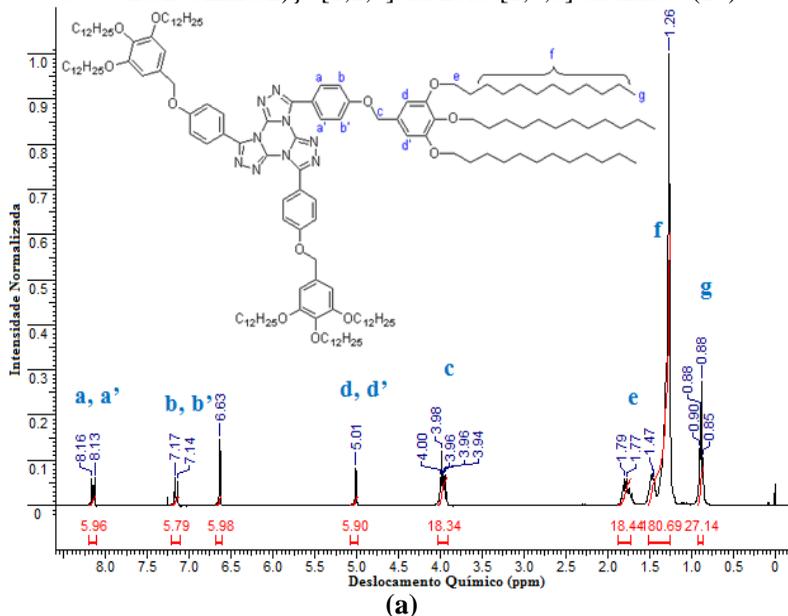


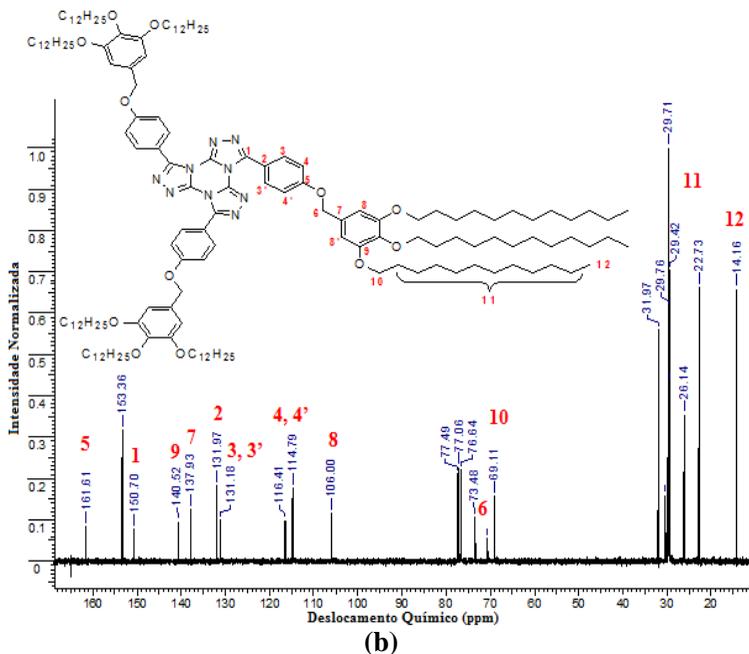
Fonte: (O autor, 2015).

O espectro de RMN ^1H (300 MHz) em CDCl_3 é apresentado na Figura 33a, onde podem-se observar dois dubletos de $J = 8,79$ e $9,08$ Hz centrados em 8,16 e 7,17 ppm com área relativa a doze hidrogênios (a,a' e b,b'), referentes aos anéis fenílicos ligados diretamente ao centro TTT. O singlete em 6,63 ppm, com um total de 6 hidrogênios, refere-se ao sistema aromático (d), onde encontram-se ligadas as cadeias alquílicas. Para uma completa caracterização foi importante a presença dos hidrogênios metílicos (ArCH_2O) mostrados com um singlete referente a 6 hidrogênios em 5,01 ppm (c). Finalmente, em 3,98 ppm é referente aos hidrogênios perto do oxigênio (CH_2O) das cadeias alifáticas (e).

No espectro de RMN ^{13}C , dez diferentes carbonos aromáticos foram encontrados, (Figura 33b), onde se destacaram os sinais em 150,73 e 140,43 ppm referentes ao sistema TTT.

Figura 33 - Espectros de RMN de (a) ^1H (300 MHz) e (b) ^{13}C (100 MHz) em CDCl_3 do composto final 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4,5-tris-dodeciloxibenziloxi)}]-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina - (**10**).





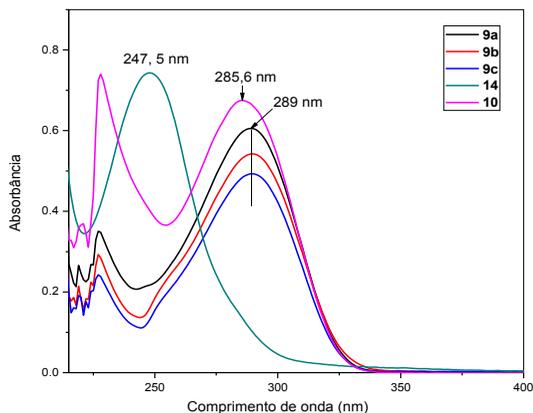
Fonte: (O autor, 2015).

As rotas sintéticas utilizadas para a obtenção dos compostos finais de interesse mostraram-se viáveis, obtendo moléculas discóticas com propriedades luminescentes de grande interesse tecnológico.

5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS COMPOSTOS DERIVADOS DO HETEROCICLO TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA.

O estudo das propriedades ópticas dos compostos finais derivados do TTT (**9a**, **9b**, **9c**, **10** e **14**) foi realizado por análises de espectroscopia de absorção molecular em soluções diluídas de diclorometano (10^{-5} a 10^{-6} M) como apresentado nos espectros de absorção UV-Vis na Figura 34.

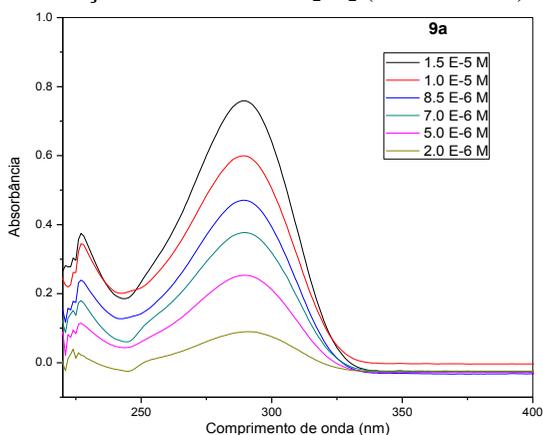
Figura 34 - Espectros de UV dos compostos finais **9a-c**, **10** (10^{-5} M) em solução de CH_2Cl_2 , e o composto final **14** (10^{-5} M) em solução de MeOH.



Fonte: (O autor, 2015).

Os dados de absorção para os produtos finais obtidos foram plotados de acordo com suas concentrações correspondentes, como no caso do composto **9a** apresentado na Figura 35. O coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foi determinado por meio de uma linearização dos dados obtidos (Figura 36).

Figura 35 - Espectros de UV do composto final **9a** em diferentes soluções diluídas de CH_2Cl_2 (10^{-5} a 10^{-6} M).

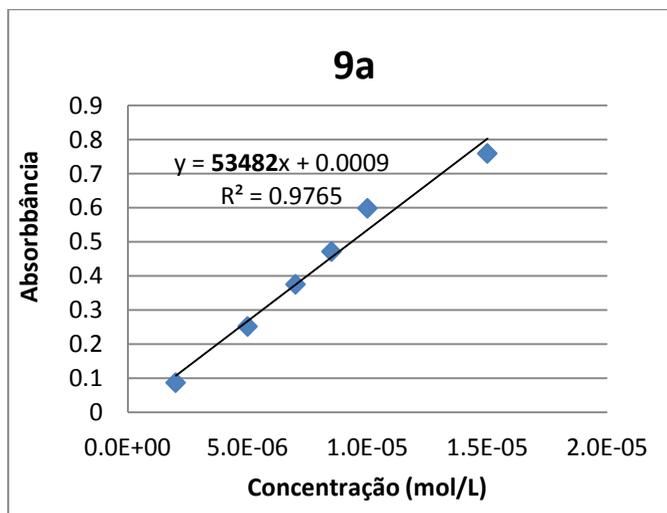


Fonte: (O autor, 2015).

Figura 36 - Método utilizado para determinar o coeficiente de absorptividade (ϵ); **(a)** tabela de dados obtidos a partir dos espectros de absorção do UV-vis. **(b)** Gráfico e equação da reta obtidos para o composto **9a**.

Concentração (mol/L)	Absorbância
2.0E-06	0.08743
5.0E-06	0.2523
7.0E-06	0.3758
8.5E-06	0.4719
1.0E-05	0.5989
1.5E-05	0.7596

(a)



(b)

Fonte: (O autor, 2015).

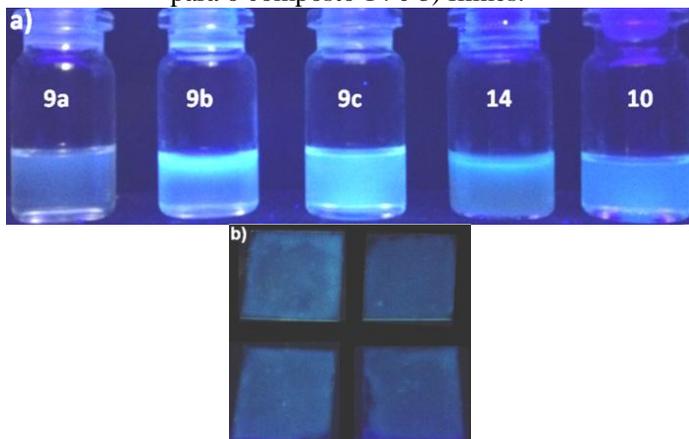
Em geral, devido às semelhanças nas suas estruturas moleculares, os compostos **9a-c** apresentaram padrões de absorção semelhantes, mostrando bandas com absorções máximas ($\lambda_{\text{abs.max.}}$) em aproximadamente 289 nm e elevados coeficientes de absorptividade molar, que vão de 38700 até 53700 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, atribuídas às transições eletrônicas $\pi\text{-}\pi^*$ em toda a parte aromática das moléculas. O aumento das cadeias terminais como no caso do composto **10** apresenta um

deslocamento hipsocrômico moderado na sua banda máxima de absorção, que se encontra em 285,6 nm e um considerável aumento da absorvidade molar de $81906 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, o qual pode ser atribuído ao aumento da conjugação na molécula.

Por outro lado, o composto **14**, contendo grupos hidroxila nas extremidades, apresentou também um deslocamento com uma banda intensa com máximo de absorção de 247 nm e coeficiente de absorvidade molar de $13740 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, possivelmente referente às transições eletrônicas $n-\pi^*$. Como pode ser visto, o comprimento e a quantidade das cadeias laterais flexíveis (sobre os heterociclos) mostraram influência sobre o comportamento da absorção.

A Figura 37 exemplifica a luminescência dos compostos finais em solução de diclorometano, sendo uma característica importante do heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina.

Figura 37 - Imagem da luminescência dos compostos finais obtidos sob irradiação com luz UV (366 nm) em: a) solução de CH_2Cl_2 e MeOH para o composto 14 e b) filmes.



Fonte: (O autor, 2015).

A energia necessária para que ocorram as transições eletrônicas (energia de “*band gap*” (E_g)) foi estimada pela equação 4. Os comprimentos de onda para cada pico máximo de absorção foram determinados pela primeira derivada dos espectros de UV-Vis obtidos.

$$E_{gap} (9) = \frac{c \cdot \hbar}{\lambda_{Eg}}$$

Eq. 4

Onde:

h = constante de Planck = $4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

C = velocidade da luz = $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

λ_{Eg} = comprimento de onda (m) do “band gap”

Os resultados obtidos mediante a caracterização das propriedades ópticas encontram-se listados na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades ópticas dos compostos discóticos derivados do centro TTT.

Composto	$\lambda_{abs}^{max} / \text{nm}^{a,b}$	ϵ^c $\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	E_g^{opt} / ev
9a	289,4	53482	3,99
9b	289,6	38780	3,98
9c	289,6	44763	3,97
10	285,4	81906	4,01
14	247,7	13741	4,73

^a 10^{-5} M em diclorometano a 25°C.

^b Comprimento de onda de absorção máxima

^c Absortividade molar

Esses valores elevados de “band gap” caracterizam estes compostos como materiais emissores de luz, o que é vantajoso e indica que estes materiais podem ter um grande potencial para aplicações óptico-eletrônicas, embora com condutividade baixa (CRISTIANO, GALLARDO ET AL. 2008).

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPOSTOS FINAIS TTT'S.

As propriedades térmicas dos compostos finais contendo o heterociclo TTT foram avaliadas a partir de estudos por MOLP, DSC e TGA e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades térmicas dos compostos finais.

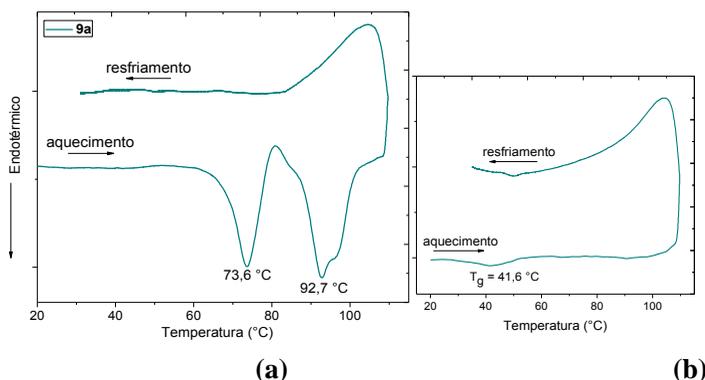
	Transições ^a	T _g (°C) _b	T _{dec.} (°C) _c
9a	CrI 73,6 °C CrII 92,7 °C I	41,6	396,1
9b	CrI 72,3 °C CrII 85,8 °C I	36,3	398,2
9c	CrI 59,8 °C CrII 85,5 °C I	36,7	392,8

^a Determinado por MOLP e DSC no aquecimento a 10 °C/min. ^b Temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por DSC. ^c Temperatura de decomposição obtida por TGA em atm de N₂ a 10 °C/min. (Cr=fase cristal; I=fase líquido isotrópico).

Como podem ser observados, os compostos contendo longas cadeias alifáticas de 8, 10 e 12 átomos de carbono (compostos **9a-c**) em conjunto com o composto **14** (sem cadeias alifáticas) não exibem fases líquido-cristalinas. No caso dos compostos **9a-c**, o aumento no tamanho da cadeia alifática também levou a uma diminuição nos respectivos pontos de fusão, de 92,7 °C (composto **9a**) para 85,5 °C (composto **9c**).

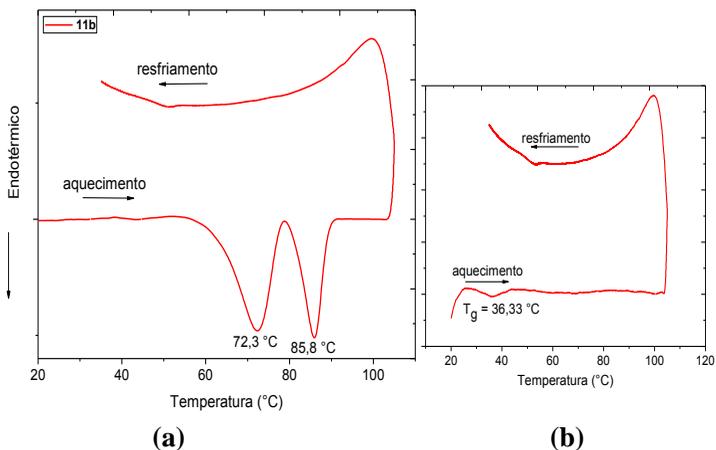
Estes compostos permanecem num estado super-resfriado após fundirem, isto é, resfriando o material do seu estado líquido isotrópico, entre duas lâminas de vidro, não foi observada nenhuma cristalização do material.

A caracterização por DSC confirmou essa tendência, a qual pode ser observada nas Figuras 38, 39 e 40 apresentadas a seguir, para os produtos finais **9a**, **9b** e **9c** respectivamente.

Figura 38 - Termogramas de DSC obtidos para o composto **9a**. 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento – resfriamento.

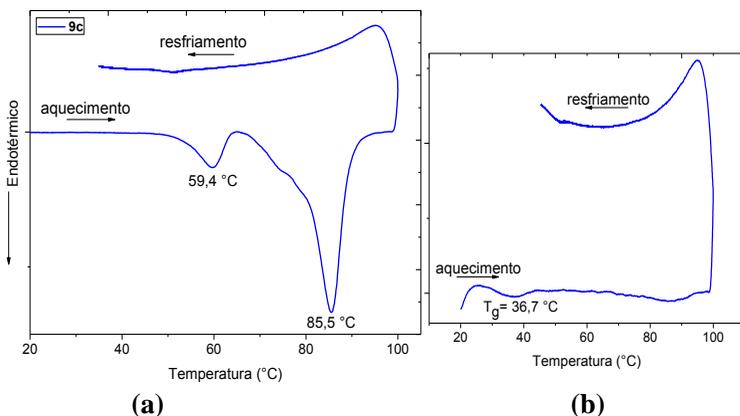
Fonte: (O autor, 2015).

Figura 39 - Termogramas de DSC obtidos para o composto **9b**, 10 °C/min.; (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento – resfriamento.



Fonte: (O autor, 2015).

Figura 40 - Termogramas de DSC obtidos para o composto **9c**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento – resfriamento.



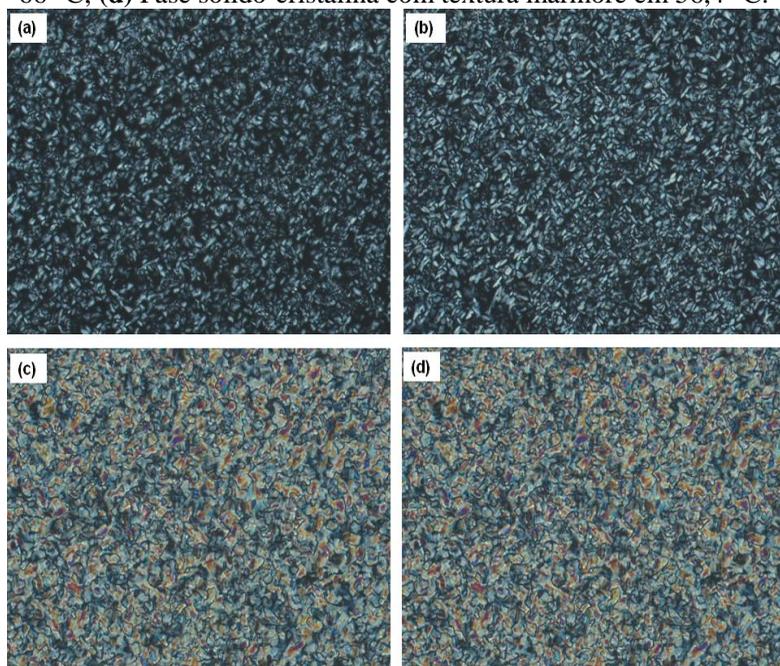
Fonte: (O autor, 2015).

Os compostos **9a**, **9b** e **9c** mostraram o mesmo comportamento térmico (Figura 38 e 39). Para o composto **9a**, no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, foram observadas duas transições, uma cristal-cristal em 73,6 °C, em seguida o material sólido funde em 92,7 °C (pico endotérmico). No subsequente resfriamento nenhum pico

exotérmico (cristalização) é observado. Com o segundo ciclo, apenas uma transição vítrea pode ser observada a 41,6 °C, típica de material amorfo.

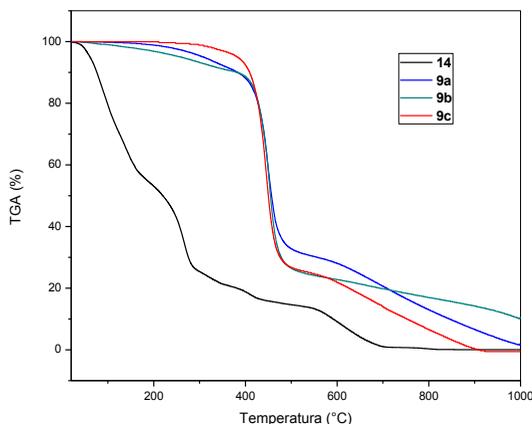
O composto **10** foi o único que apresentou propriedades líquido-cristalinas pela análise das texturas da mesofase, obtidas por MOLP, mostradas na Figura 41. No resfriamento do líquido isotrópico, logo abaixo do ponto de clareamento foi observado o aparecimento da fase líquido-cristalina.

Figura 41 - Fotomicrografias das texturas por MOLP da fase Col_H do composto **10** obtidas no resfriamento (20x): **(a)** 96,5 °C; **(b)** 96 °C; **(c)** 66 °C; **(d)** Fase sólido-cristalina com textura mármore em 56,4 °C.



Fonte: (O autor, 2015).

As temperaturas de degradação dos compostos finais contendo o heterociclo TTT foram avaliadas a partir de estudos por análise termogravimétrica (TGA), em atmosfera inerte de N₂. As amostras foram colocadas em um porta amostra de platina, com fluxo de 10 mL/min, e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os termogramas obtidos estão dispostos na Figura 42.

Figura 42 - Termogramas de TGA para os compostos finais obtidos.

Fonte: (O autor, 2015).

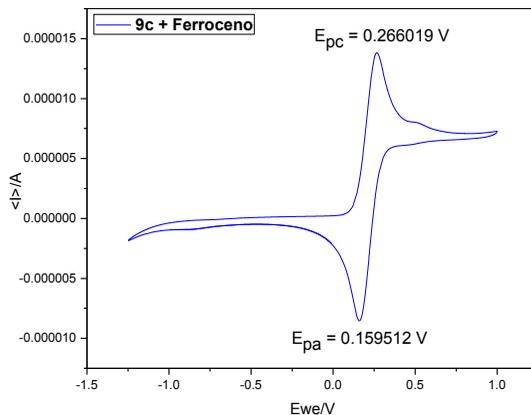
O composto **14**, contendo os grupos hidroxila foi usado como modelo em um estudo de caracterização da unidade central e cadeias terminais, exibindo uma baixa estabilidade térmica em comparação com os compostos **9a-c**, os quais apresentam uma perda de massa significativa entre 400 e 500 °C, mostrando uma elevada estabilidade térmica, assim estes materiais são de extrema importância para aplicações tecnológicas.

5.5 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

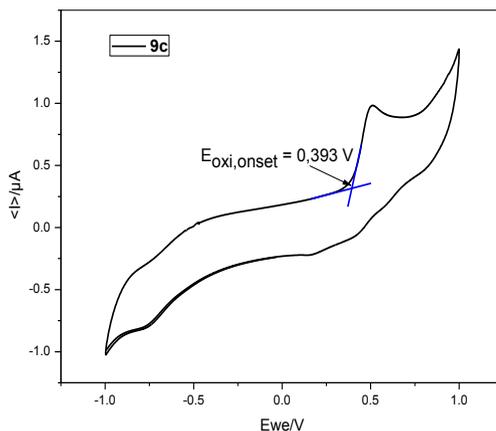
As propriedades eletroquímicas dos compostos finais foram estudadas usando voltametria cíclica em uma célula eletroquímica formada por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, um disco de platina com área de 0,02 cm²; o contra eletrodo, um fio de platina; e um eletrodo de referência, utilizando Ag/AgCl para meio orgânico. A solução eletrolítica foi composta por uma solução de diclorometano e hexafluorofosfato de tetrabutil amônio (HTAB) com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ na qual foram dissolvidos os compostos finais separadamente (3,0 x 10⁻³ mol L⁻¹). Por último, para comparação, foi utilizado também ferroceno em uma concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, como referência interna no meio eletrolítico.

Os voltamogramas obtidos para o composto final **9c** são apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Voltamograma cíclico; (a) Composto **9c** com ferroceno como referência, (b) Composto **9c** puro em solução de CH_2Cl_2 .



(a)



(b)

Fonte: (O autor, 2015).

Pode-se observar a formação das ondas do par redox Fc/Fc^+ (Ferroceno-Ferrocino) entre aproximadamente 0,26 e 0,16 V vs E_{ref} , sendo obtidos assim os valores de: $E_{pc} = 0,266019 \text{ V}$, $E_{pa} = 0,159512 \text{ V}$, $E^{1/2} = 0,212765 \text{ V}$ e $\Delta E = 0,1065 \text{ V}$, como observado na Figura 43a.

O potencial de início do processo de oxidação do composto **9c** com um valor de $E_{oxi}^{onset} = 0,39 \text{ V}$, foi determinado graficamente como mostrado na Figura 43b.

Os potenciais HOMO e LUMO são calculados com esses valores individualmente sendo aplicados nas equações 5 e 6.

$$\begin{aligned}
 E_{HOMO} (9c) &= - \left(4,8 - E_{\frac{1}{2}Fc} + E_{oxi}^{onset} \right) \\
 &= -(4,8 - 0,2122765 + 0,39) \\
 E_{HOMO} (9c) &= -4,98 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Eq. 5

Não foi possível determinar o potencial de redução eletroquímico do composto **9c**, pois na faixa de potencial analisado o mesmo não apresentou atividade de redução. Para determinar a energia do orbital LUMO foi então aplicada a equação 6, aplicando o valor da energia de HOMO estimado eletroquimicamente e o valor do “band gap” óptico deduzido anteriormente por espectroscopia de absorção UV-Vis.

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_{g,opt}$$

Eq. 6

$$\begin{aligned}
 E_{LUMO} &= -4,98 + 3,97 \\
 E_{LUMO} (9c) &= -1,01 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Devido às suas semelhanças estruturais, todos os compostos apresentaram perfis muito parecidos. Uma única onda de oxidação perto de 0,4 V não reversível, o que, de acordo com a literatura, sugere que os compostos finais derivados do TTT exibem potencialmente propriedades transportadoras de elétrons.

6 CONCLUSÃO

Uma série de compostos baseados no heterociclo Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) como unidade central em moléculas discóticas foi sintetizada pela reação entre ariltetrazóis e cloreto cianúrico sob condições de eterificação de Williamson. Foi também planejado um bloco de construção versátil, o qual pode ser utilizado para obtenção de diversos materiais variando os grupos terminais em apenas uma etapa. Sendo assim, uma metodologia eficiente para a obtenção de materiais derivados do heterociclo TTT.

Os compostos finais obtidos foram completamente caracterizados por técnicas espectrométricas de infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C e espectroscopia de massas. Suas propriedades térmicas foram avaliadas por DSC, TGA e por MOLP, apresentando boa estabilidade térmica a 400 °C. Dentre os compostos finais obtidos, o composto **10** contendo o maior número de cadeias alquílicas terminais (9 cadeias com 12 átomos de carbonos) mostrou propriedades líquido-cristalinas as quais foram observadas por microscopia óptica de luz polarizada, apresentando uma mesofase na faixa de 90 °C.

As propriedades ópticas dos compostos finais obtidos foram analisadas pelos espectros de absorção UV-Vis em solução de diclorometano observando-se absorção máxima ($\lambda_{\text{abs.max.}}$) em aproximadamente 285 - 289 nm para os compostos contendo longas cadeias alquílicas nas periferias. Apresentaram também fluorescência azul em solução e em filmes, e exibiram a propriedade de permanecer em um estado super-resfriado após fundirem, ou seja, não cristalizam.

Estudos do transporte de cargas dos derivados do heterociclo TTT indicaram que os compostos possuem propriedades condutoras de elétrons, embora com condutividade baixa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akcelrud, L. (2003). "Electroluminescent polymers." Progress in Polymer Science **28**(6): 875-962.

ATKINS, P. W. J., Loretta. (2011). Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman.

Barberá, J., L. Puig, et al. (2004). "Structural Study on Columnar Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules." Chemistry of Materials **16**(17): 3308-3317.

Bechtold, I. H. (2005). "Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação." Revista Brasileira de Ensino de Física **27**: 333-342.

Behramand, B., F. Molin, et al. (2012). "2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties." Dyes and Pigments **95**(3): 600-605.

Binnemans, K. (2013). Chapter 254 - Lanthanidomesogens. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. G. B. Jean-Claude and K. P. Vitalij, Elsevier. **Volume 43**: 1-158.

BROWN, T. L., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E (2005). Química: a ciência central, Prentice-Hall, .

Buerger, M. J. (1963). "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. G. W. Gray. Academic Press, New York, 1962. vii + 314 pp. Illus. 63s." Science **139**(3551): 206-207.

Bushby, R. J. and O. R. Lozman (2002). "Discotic liquid crystals 25 years on." Current Opinion in Colloid & Interface Science **7**(5-6): 343-354.

Coca, A. and E. Turek (2014). "Synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by ytterbium triflate hydrate." Tetrahedron Letters **55**(16): 2718-2721.

Collings, P. J. and M. Hird (1997). Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, Taylor & Francis.

Cristiano, R., H. Gallardo, et al. (2008). "Trisriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals." Chemical Communications(41): 5134-5136.

Chandrasekhar, S., D. Demus, et al. (2008). Columnar, Discotic Nematic and Lamellar Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties. Handbook of Liquid Crystals Set, Wiley-VCH Verlag GmbH: 749-780.

Chandrasekhar, S., B. K. Sadashiva, et al. (1977). "Liquid crystals of disc-like molecules." Pramana **9**(5): 471-480.

Dadmun, M. (1998). "Handbook of Liquid Crystal Research (ed.s Collings, Peter J.; Patel, Jay S.)." Journal of Chemical Education **75**(10): 1220.

Demus, D., D. Demus, et al. (2008). Chemical Structure and Mesogenic Properties. Handbook of Liquid Crystals Set, Wiley-VCH Verlag GmbH: 133-187.

Dong, Y. and Z. Yang (2013). "Beyond displays: The recent progress of liquid crystals for bio/chemical detections." Chinese Science Bulletin **58**(21): 2557-2562.

Eftekhari-Sis, B., M. Zirak, et al. (2013). "Arylglyoxals in Synthesis of Heterocyclic Compounds." Chemical Reviews **113**(5): 2958-3043.

Eidenschink, R. (1989). "Liquid crystals— new compounds, new applications." Advanced Materials **1**(10): 338-343.

Fifield, F. W. and D. Kealey (2000). Principles and practice of analytical chemistry. Oxford, Blackwell Science.

Friedel, G. (1922). "The mesomorphic states of matter." Annales de Physique **18**: 273-474.

Frizon, T. E., A. G. Dal-Bó, et al. (2014). "Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole." Liquid Crystals **41**(8): 1162-1172.

Frizon, T. E. A. (2012). Selenetos e disselenetos contendo N-heterociclos ou colesterol: novas classes da materiais funcionais Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.

Fu, W.-H., V. K. S. Hsiao, et al. (2011). "All fiber-optic sensing of light using side-polished fiber overlaid with photoresponsive liquid crystals." Sensors and Actuators B: Chemical **156**(1): 423-427.

Gallardo, H., R. Magnago, et al. (2001). "Synthesis, characterization and mesomorphic properties of Ag(I) and Pd(II) complexes containing the pyridyl and tetrazoyl rings: crystal structure of [C30H46N10Ag ClO4]." Liquid Crystals **28**(9): 1343-1352.

Glang, S., T. Rieth, et al. (2014). "Arylethynyl-Substituted Trisriazolotriazines: Synthesis, Optical Properties, and Thermotropic Behavior." European Journal of Organic Chemistry **2014**(15): 3116-3126.

Goodby, J. W., D. W. Bruce, et al. (2001). "An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals 11-14 September 2001, Grasmere." Journal of Materials Chemistry **11**(11): 2631-2636.

Goodbye, J. D., D.; Gray, G.; Spiess, W.; Vill, V. (1998). Handbook of liquid crystals New York.

Gray, G. W. and J. W. G. Goodby (1984). Smectic liquid crystals: textures and structures, L. Hill.

Herr, R. J. (2002). "5-Substituted-1H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: medicinal chemistry and synthetic methods." Bioorganic & Medicinal Chemistry **10**(11): 3379-3393.

Himo, F., Z. P. Demko, et al. (2002). "Mechanisms of Tetrazole Formation by Addition of Azide to Nitriles." Journal of the American Chemical Society **124**(41): 12210-12216.

Hird, M. (2003). "Textures of Liquid Crystals. Von Ingo Dierking." Angewandte Chemie **115**(47): 5969-5970.

HUISGEN, R. S., H. J.; SEIDEL, M. (1961). "Weitere Reaktionen der Tetrazole mit elektrophilen Agenzien." Chem. Ber. **v. 94**: 1555-1562.

Jin, T., F. Kitahara, et al. (2008). "Copper-catalyzed synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles via the [3+2] cycloaddition of nitriles and trimethylsilyl azide." Tetrahedron Letters **49**(17): 2824-2827.

Kaafarani, B. R. (2011). "Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications." Chemistry of Materials **23**(3): 378-396.

Kopčanský, P., N. Tomašovičová, et al. (2011). "Phase Transitions in Liquid Crystal Doped with Magnetic Particles of Different Shapes." International Journal of Thermophysics **32**(4): 807-817.

Kumar, S. (2006). "Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects." Chemical Society Reviews **35**(1): 83-109.

Laschat, S., A. Baro, et al. (2007). "Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics." Angewandte Chemie International Edition **46**(26): 4832-4887.

Lee, C.-H. and T. Yamamoto (2001). "Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit." Tetrahedron Letters **42**(24): 3993-3996.

Li, W.-R., J.-C. Su, et al. (2001). "Room temperature columnar 1,2,4-triazole core." Journal of Materials Chemistry **11**(7): 1763-1765.

McDonagh, C., C. S. Burke, et al. (2008). "Optical Chemical Sensors." Chemical Reviews **108**(2): 400-422.

Mello, L. D. and L. T. Kubota (2002). "Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries." Food Chemistry **77**(2): 237-256.

Mooibroek, T. J. and P. Gamez (2007). "The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions." Inorganica Chimica Acta **360**(1): 381-404.

Niori, T., T. Sekine, et al. (1996). "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules." Journal of Materials Chemistry **6**(7): 1231-1233.

Niyama, E., A. C. d. Alencar, et al. (2004). "Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio." Química Nova **27**: 183-187.

Nolte, R. J. M., J. F. van der Pol, et al. (2006). "Liquid-crystalline phthalocyanines revisited." Liquid Crystals **33**(11-12): 1373-1387.

Pagacz-Kostrzewa, M., M. Mucha, et al. (2013). "Conformational properties and photochemistry of new allyl tetrazoles: Matrix isolation FTIR and computational approach." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **251**(0): 118-127.

Paul, S. and M. Gupta (2004). "Zinc-catalyzed Williamson ether synthesis in the absence of base." Tetrahedron Letters **45**(48): 8825-8829.

Pavlishchuk, V. V. and A. W. Addison (2000). "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C." Inorganica Chimica Acta **298**(1): 97-102.

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

Rowan, S. J. (2005). "Metallomesogens." Angewandte Chemie International Edition **44**(31): 4830-4832.

Roy, B., N. De, et al. (2012). "Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals." Chemistry – A European Journal **18**(46): 14560-14588.

Sadlej-Sosnowska, N. (2001). "Application of Natural Bond Orbital Analysis to Delocalization and Aromaticity in C-Substituted Tetrazoles." The Journal of Organic Chemistry **66**(26): 8737-8743.

Sato, M. and R. Ohta (2007). "Liquid crystalline semirigid polyesters based on phenylstilbene analogues of 1,3,4-thiadiazole." Liquid Crystals **34**(3): 295-303.

Seed, A. (2007). "Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core." Chemical Society Reviews **36**(12): 2046-2069.

Sergeyev, S., W. Pisula, et al. (2007). "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors." Chemical Society Reviews **36**(12): 1902-1929.

Shirota, Y. (2000). "Organic materials for electronic and optoelectronic devices." Journal of Materials Chemistry **10**(1): 1-25.

Silveira, D. (2009). Síntese de Novos Cristais Líquidos Fotoluminescentes Derivados de Selenoésteres Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Silverstein, R. M., G. C. Bassler, et al. (1991). Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley.

Spells, D. J., C. Lindsey, et al. (2002). "Synthesis of terminally substituted stilbene-tolane liquid crystals." Liquid Crystals **29**(12): 1529-1532.

Sreedhar, B., A. S. Kumar, et al. (2011). "CuFe₂O₄ nanoparticles: a magnetically recoverable and reusable catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles." Tetrahedron Letters **52**(28): 3565-3569.

Tartakovsky, V. A., A. E. Frumkin, et al. (2005). "New approaches to synthesis of tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazines." Russian Chemical Bulletin **54**(3): 719-725.

Terazzi, E., S. Torelli, et al. (2004). "Molecular Control of Macroscopic Cubic, Columnar, and Lamellar Organizations in Luminescent Lanthanide-Containing Thermotropic Liquid Crystals." Journal of the American Chemical Society **127**(3): 888-903.

Valeur, B. and M. N. Berberan-Santos (2012). Introduction. Molecular Fluorescence, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 1-30.

Varshney, S. K., C. V. Yelamaggad, et al. (2007). "Iodo-substituted triphenylene-based discogens: by metal-mediated oxidative cross-coupling." Liquid Crystals **34**(7): 787-790.

Vogel, A. I. and J. Mendham (2000). Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis: Preface to First Edition. 2. Preface to Sixth Edition. 3. Safety; Units. 4. Reagent Purity. 5. Introduction. 6. Fundamental Theoretical Principles of Reactions in Solution. 7. Common Apparatus & Basic Techniques. 8. Statistics Introduction to Chemometrics. 9. Sampling. 10. The Basis of Separative Method 11. Thin Layer Chromatography. 12. Liquid Chromatography. 13. Gas Chromatography. 14. Titrimetric Analysis. 15. Gravimetric Analysis. 16. Thermal Analysis. 17. Direct Electroanalytical Methods. 18. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 19. Atomic Absorption Spectroscopy. 20. Atomic Emission Spectroscopy. 21. Molecular

Electronic Spectroscopy. 22. Vibrational Spectroscopy. 23. Mass Spectrometry. Appendices, Longman.

Wang, X.-J. Z., Q-F (2004). "Liquid Crystalline Polymers." World Scientific Publishing **1**.

Weder, C., C. Sarwa, et al. (1998). "Incorporation of Photoluminescent Polarizers into Liquid Crystal Displays." Science **279**(5352): 835-837.

ANEXOS

Liquid Crystals, 2014Vol. 41, No. 8, 1162–1172, <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2014.909954>**Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole**Tiago E. Frizon^{a,b*}, Alexandre G. Dal-Bó^b, Georgina Lopez^b, Marcos Marques da Silva Paula^b and Luciano da Silva^b^a*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil;* ^b*Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, Brazil**(Received 5 December 2013; accepted 26 March 2014)*

This article describes the synthesis, liquid crystalline and photophysical properties of luminescent liquid crystalline compounds, derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole. The mesophases of these compounds were characterised using polarising optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). All compounds showed high thermal stability and blue photoluminescence in solution, with emission maxima between 376 and 381 nm. For all compounds, the liquid crystalline behaviour was preserved on cooling from the isotropic state to room temperature. These characteristics make these materials good candidates for application in organic electronics.

Keywords: liquid crystals; gallic acid; 1,3,4-oxadiazole; luminescent

1. Introduction

The importance of using N-heterocycles in the cores of thermotropic liquid crystals (LCs) is associated with their electron deficiency, which may offer good electron-transporting properties and the possibility of developing defect-free layers due to the inherent self-organisation of LC phases.[1–6] This technique constitutes a particularly intelligent approach for building organic film layers in organic light-emitting diodes (OLEDs).[7] Among the N-heterocycles, the 1,3,4-oxadiazole ring is one of the most commonly used units in highly electron-accepting materials.[8–13] and it is already employed in calamitic [14] and discotic LCs that exhibit columnar mesomorphism.[15–17] Luminescent mesogens based on highly π -conjugated molecules containing 1,3,4-oxadiazole units have been synthesised in recent works and exhibit a vast range of LC phases and good thermal stability. Desirable characteristics of 1,3,4-oxadiazole and its 1,2,4-regioisomer, such as curvature, strong blue fluorescence, thermal and chemical stability, have led to the exploration of their use as part of a highly π -conjugated core, spaced by a carbon–carbon triple bond, in fluorescent bent-shaped [18–21] and hockey stick-shaped [22,23] LC molecules. However, due to the presence of several rings in these LC molecules, their melting points were too high for use in practical applications. Symmetric molecules based on the structure of 2,5-bis(3,4,5-trisalkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole were recently reported to function as hexagonal columnar phase generators at room temperature

when the alkoxy groups were shorter in length.[24] Additionally, interesting metallomesogens based on these structures and complexed with Pd^{II} also exhibited columnar phases.[16] The length and the number of the aliphatic chains seem to play an important role in the mesomorphism exhibited by these symmetric molecules that contain 1,3,4-oxadiazole.

Recently, our group combined the remarkable properties of 1,3,4-oxadiazoles with the potential structure of organoselenides to synthesise new fluorescent LCs. This is the first report of the synthesis and characterisation of diorganoselenide oxadiazole derivatives, with potential applications as organic functional materials.[25]

In this article, which is also based on previous research from our group on N-heterocycle-based mesogens,[26,27] we report the synthesis and structural characterisation of luminescent 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-5-(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles (compounds **6a–c**) and of a disc-like molecule (compound **12**) with threefold symmetry using three 1,3,4-oxadiazole arms, which exhibited a cubic phase.

A preliminary study on the thermal and photophysical behaviour is presented along with a demonstration of their potential application as organic functional materials.

2. Results and discussion**2.1 Synthesis**

Compounds **6a–c** was synthesised according to Scheme 1. The 5-(4-alkoxyphenyl)tetrazole compounds

*Corresponding author. Email: tiagofrizon@unesc.net