

Danilo Henrique da Silva

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS E/OU
DISCÓTICOS CONTENDO OS HETEROCICLOS 1,2,4- E 1,3,4-
OXADIAZOL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de Concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Danilo
SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS E/OU DISCÓTICOS
CONTENDO OS HETEROCICLOS 1,2,4- E 1,3,4-OXADIAZOL
[dissertação] / Danilo Silva ; orientador, Hugo Gallardo -
Florianópolis, SC, 2013.
131 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Cristais Líquidos Discótico. 3. Cristais
Líquidos Iônicos. 4. 1,2,4-oxadiazol. 5. 1,3,4-oxadiazol. I.
Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Danilo Henrique da Silva

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS E/OU
DISCÓTICOS CONTENDO OS HETEROCICLOS 1,2,4- E 1,3,4-
OXADIAZOL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química

Florianópolis, 26 de Fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Almir Spinelli

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Begnini

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Prof. Dr. Santiago Francisco Yunes

Dedico este trabalho à minha família, a qual sempre deu apoio e incentivo para o desenvolvimento do mesmo e à minha esposa Taisa pelo carinho, paciência e apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Dr. Hugo Gallardo pela sua orientação, apoio e confiança, mas principalmente pela amizade ao longo dos anos.

Agradeço também a todos os integrantes e ex-integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Alana, André, Behramand, Carlos, Coelho, Deise, Didi, Eduard, Frizon, Gilmar, Hugo, Marli, Molin, Neto, Patrícia, Paola, Renato, Schneider, pelo companheirismo, pelos ensinamentos e pela amizade durante o percurso acadêmico, tornando essa jornada o mais alegre e divertida possível!

Agradeço em especial à Marli e à Patrícia (Japa) pelo apoio, pelas parcerias insuperáveis, pela paciência e amizade que levo comigo com muito carinho.

A todos os professores, funcionários do Departamento de Química da UFSC, à Central de Análises, aos professores e técnicos responsáveis pelos aparelhos de IV, RMN, CHN, Raios-X, DSC, TGA, espectrômetros de absorção e fluorescência.

Agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram no caráter pessoal e profissional durante a realização deste trabalho.

À banca examinadora pelas sugestões e correções.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

A UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Em especial a toda a minha família que mesmo separada geograficamente nunca esteve distante, sempre apoiando e torcendo pelo sucesso da minha carreira acadêmica.

E por fim, em especial, agradeço a minha esposa Taisa por sua paciência, amor, apoio, paciência, companheirismo e paciência que foram fundamentais para a conclusão do mestrado.

RESUMO

A presente dissertação traz o estudo realizado com moléculas derivadas dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol com o intuito de sintetizar compostos que apresentassem tanto propriedades líquido-cristalinas como luminescência. Os compostos foram sintetizados e caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C e IV. As propriedades térmicas e fotofísicas dos compostos finais foram analisadas através de MOLP, DSC e raio-X de mesofase, assim como através de seus espectros de absorção UV-vis e emissão em solução. A dissertação é dividida em duas partes, a primeira aborda a síntese de cristais líquidos iônicos, derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e a troca de seus contraíons com o intuito de analisar o efeito dos mesmos sobre o material. Os compostos iônicos apresentaram emissão na região do visível com $\lambda_{\text{em.max}}$ em torno de 460 nm. A segunda parte aborda o estudo de ésteres discóticos derivados dos heterociclos 1,2,4- e 1,3,4-oxadiazol de elevada massa molecular capazes de apresentarem comportamento líquido-cristalino. Os compostos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol apresentaram menor estabilidade térmica, em torno de 290 °C e rendimento quântico de fluorescência (Φ_{F}) em torno de 0,037. Os isômeros 1,3,4-oxadiazol apresentaram uma maior estabilidade térmica em torno de 340 °C e Φ_{F} na ordem de 0,549. Todos os compostos apresentaram mesofase do tipo Colunar (Col).

Palavras chaves: *1,2,4-oxadiazol; 1,3,4-oxadiazol; cristal líquido iônico; cristal líquido discótico.*

ABSTRACT

This dissertation brings the study of molecules derived from the heterocycles 1,2,4-oxadiazole and 1,3,4-oxadiazole in order to synthesize compounds presenting both liquid-crystalline properties and luminescence. The compounds were synthesized and characterized by ^1H and ^{13}C NMR and IR. The photophysical and thermal properties of the final compounds were analyzed by MOLP, DSC and X-ray, as well as by their absorption and emission UV-vis spectra in solution. The dissertation is divided into two sections, the first one discusses the synthesis of ionic liquid crystal derivatives of 1,3,4-oxadiazole heterocycle and their counterions exchange with the intention of analyzing their effect on the material. The ionic compounds exhibited emission in the visible region with $\lambda_{\text{em.max}}$ around 460 nm. The second section describes the study of esters derived from heterocycles 1,2,4- and 1,3,4-oxadiazole of high molecular weight, capable to present liquid-crystalline behavior. The compounds derived from 1,2,4-oxadiazole heterocycle had lower thermal stability, at around 290 °C, and fluorescence quantum yield (Φ_{F}) around 0.037. The isomers 1,3,4-oxadiazole showed a higher thermal stability at around 340 °C and fluorescence Φ_{F} of 0.549. All compounds showed columnar mesophase (Col).

Keywords: 1,2,4-oxadiazole, 1,3,4-oxadiazole; ionic liquid crystal, disc-like liquid crystal.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura química do primeiro cristal líquido estudado, o benzoato de colesterila..... 26
- Figura 2 – Transições entre as fases: sólida, cristal líquido (mesofase) e líquido isotrópico em função da temperatura..... 27
- Figura 3 – a) Molécula de dodecilsulfato de sódio (SDS); b) Micela formada pela interação do SDS em água; c) Micela reversa do SDS em solvente apolar; d) Um arranjo lamelar bicamada observado em membranas celulares. 28
- Figura 4 - Processo Sol-Gel (Adapta de Hoffmann⁷). 29
- Figura 5 - Estrutura química de um CL anfotrópico, n-octil- β -D-glucopiranosídeo..... 30
- Figura 6 - Cristais líquidos: a) Proporção dos eixos; b) Calamítico; c) Discótico..... 30
- Figura 7 - Representação genérica da estrutura de uma molécula calamítica..... 31
- Figura 8 - a) Mesofase Nemática (N) com o vetor orientacional \mathbf{n} . b) Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (temperaturas expressas em °C). K = Cristal; N = Nemático e I = Isotrópico. 32
- Figura 9 - Micrografias de texturas de mesofases: a)SmA cônica, b) SmA focal cônica, c) B6 banana fan-shaped, d) SmI* (adaptado de Dierking¹¹)..... 33
- Figura 10 - Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases: a) SmA (direção do vetor diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas); b) SmC (diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z). 33
- Figura 11 - Compostos capazes de apresentar polimorfismo esmétrico. 34
- Figura 12 - Alinhamento entre discos na mesofase nemática de forma aleatória e com um baixo nível organizacional..... 35
- Figura 13 - Empacotamento das moléculas discóticas em: a) Mesofase colunar ordenada; b) mesofase colunar desordenada..... 36

Figura 14 - Auto-organização colunar formando as mesofases: a) Colunar retangular (Col_r); b) Colunar hexagonal (Col_h).	36
Figura 15 - Condução iônica em uma direção na mesofase colunar e duas direções na mesofase esméctica.	37
Figura 16 - CL em forma de: a) taco de hóquei; b) banana; c) anel e d) cone.	40
Figura 17 - Isômeros do oxadiazol.	40
Figura 18 - Diferentes fontes de luminescência: a) Produzida por uma reação química; oxidação do luminol em meio básico na presença de catalisador; b) Produzida por um organismo vivo; oxidação da luciferina pela enzima luciferase em presença de O_2 ; c) Produzida através de excitação por uma fonte externa de luz.	43
Figura 19 - Deslocamento de Stokes.	44
Figura 20 - Representação esquemática do estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado.	45
Figura 21 - Diagrama de Perrin-Jablonski.	45
Figura 22 - Microfotografia de uma mesofase N_{col} do benzoato de colestera.	47
Figura 23 - Planos e ângulos medidos por XRD.	48
Figura 24 – Espectro de IV do piridil tetrazol (6) (pastinha de KBr).	54
Figura 25 – Espectro de RMN 1H do 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (2) em DMSO-d6 (400 MHz).	55
Figura 26 – Espectro de RMN 1H da molécula alvo 3 em $CDCl_3$ (400 MHz).	57
Figura 27 – Espectro de RMN 1H da desproteção do grupo ácido em $CDCl_3$ (400 MHz).	59
Figura 28 - Espectro de RMN 1H da síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol em $CDCl_3$ (400 MHz).	62
Figura 29 - Espectro de RMN 1H do composto 3CI em $CDCl_3$ (400 MHz).	64

Figura 30 - Ampliação das regiões aromática e alifática do espectro de RMN ^1H para os compostos 3CBF4, 3CClO4, 3CNO3 e 3CI realizados em CDCl_3 (200 MHz).....	66
Figura 31 - Termograma dos compostos iônicos realizados sob atmosfera de nitrogênio e taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	67
Figura 32 - Espectro de absorção UV-vis dos compostos iônicos finais, em diclorometano, com concentração igual a $1,0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	68
Figura 33 - Espectro de absorção dos compostos iônicos UV-vis com absorbância regulada para 0,5 em 360 nm em diclorometano.	69
Figura 34 - Espectro de emissão dos compostos iônicos finais em solução de diclorometano através de excitação em 360 nm.	70
Figura 35 - Compostos com grupos conectores do tipo éster.....	72
Figura 36 - Espectro de RMN ^1H do ESTA7 em CDCl_3 (400 MHz)...	75
Figura 37 - Espectro de RMN ^1H do composto ESTB7 em CDCl_3 (400 MHz).....	78
Figura 38 - Espectro de RMN ^1H do 3,5-dihidroxibenzoato de benzila em DMSO-d_6 (400 MHz).....	81
Figura 39 - Espectro de RMN ^1H da esterificação com o éster benzílico em CDCl_3 (200 MHz).	83
Figura 40 - Espectro de RMN ^1H após a hidrogenólise do éster benzílico em CDCl_3 (200 MHz).	85
Figura 41 - Espectro de RMN ^1H do composto ESTA10 em CDCl_3 (200 MHz).....	88
Figura 42 - Espectro de RMN ^1H do composto ESTB10 em CDCl_3 (200 MHz).....	91
Figura 43 – a) Espectro de IV; b) espectro de MALDI-TOF do composto ESTB7.	93
Figura 44 - Microfotografias do composto; a) ESTB10 (aumento = 20x) T = $153\text{ }^\circ\text{C}$ (resfriamento). b) e c) ESTB7, (aumento = 20x) T = $193\text{ }^\circ\text{C}$ (resfriamento). d) ESTA10 (aumento = 20x) T = $136\text{ }^\circ\text{C}$ (resfriamento). e) ESTA10 (aumento =	

20x) T = 136 °C (resfriamento). Todas as microfotografias apresentando texturas típicas de mesofase colunar.....	95
Figura 45 - Termograma do TGA dos compostos finais feito sob atmosfera de nitrogênio e taxa de 10 °C·min ⁻¹	96
Figura 46 - Termograma do composto ESTB7 a taxa de 10 °C·min ⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.	98
Figura 47 - Difratoograma dos compostos ESTA7 e ESTA10 na mesofase (T = 150 e 145 °C, respectivamente).....	101
Figura 48 -Difratoograma dos compostos ESTB7 e ESTB10 na mesofase (T = 210 e 140 °C, respectivamente).....	103
Figura 49 - Estrutura química do padrão escolhido, 2-(bifenil-4-il)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD).	105
Figura 50 - Espectro de absorção UV-vis dos ésteres discóticos finais em clorofórmio, com concentração igual a 1,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	106
Figura 51 - Espectro de emissão dos ésteres finais e do padrão PBD em clorofórmio citação em 320 nm.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os tipos de luminescência e seus modos de excitação.	42
Tabela 2 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos compostos finais.	71
Tabela 3 - Dados de MOLP e TGA para os ésteres finais.....	94
Tabela 4 - Tabela das análises de DSC para os ésteres finais.	96
Tabela 5 - Parâmetros de rede medidos por XRD para os mesógenos contendo o heterociclo 1,2,4 e 1,3,4-oxadiazol.....	100
Tabela 6 - Número de molécula por unidade de disco para os compostos colunares.....	105
Tabela 7 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos ésteres finais....	107

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Compostos iônicos já sintetizados.	39
Esquema 2 - Mecanismo de formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.	41
Esquema 3 - Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	41
Esquema 4 – Rota sintética para o composto 3CI.	53
Esquema 5 – Formação do heterociclo tetrazol.	53
Esquema 6 – Reação de esterificação do ácido gálico.	54
Esquema 7 – Reação de alquilação das hidroxilas fenólicas do ácido gálico.	55
Esquema 8 – Reação de desproteção do grupo ácido.	58
Esquema 9 – Reação de ativação da carbonila para a síntese do heterociclo oxadiazol.	60
Esquema 10 – Reação de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	60
Esquema 11 - Reação de formação do composto 3CI.	63
Esquema 12 - Reação para a troca do contraíon.	65
Esquema 13 – Rota sintética para o composto ESTA7.	73
Esquema 14 - Rota sintética para o composto ESTB7.	76
Esquema 15 – Síntese do ácido com seis cadeias alquílicas.	79
Esquema 16 – Síntese do 3,5-dihidroxibenzoato de benzila.	80
Esquema 17 - Síntese do composto bis-3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 5-(benziloxicarbonil)-1,3-fenileno.	82
Esquema 18 - Hidrogenólise do éster benzílico.	84
Esquema 19 – Síntese do éster ESTA10.	86
Esquema 20 - Síntese do éster ESTB10.	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CLLs	Cristais líquidos liotrópicos
CLs	Cristais líquidos
CLT	Cristais líquidos termotrópicos
CMC	Concentração micelar crítica
Col _h	Colunar hexagonal
Col _r	Colunar retangular
Cr	Cristal
Dec.	Decomposição
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
I	Isotrópico
IV	Infravermelho
LCD	Display de cristal líquido
LUMO	Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
MALDI-TOF	Ionização/dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo
MOLP	Microscopia óptica de luz plano polarizada
N	Nemática
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SmA	Esmética A
SmC	Esmética C
T	Temperatura
TBAB	Brometo de tetrabutilamônio
TGA	Análise termogravimétrica
TLC	Cromatografia de camada delgada

TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Ultravioleta visível
ϵ	Absortividade molar
$\lambda_{\text{abs Max}}$	Comprimento de onda de absorção máxima
$\lambda_{\text{em Max}}$	Comprimento de onda de emissão máxima
Φ_{F}	Rendimento quântico de fluorescência

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
1.1 CRISTAL LÍQUIDO	26
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	27
1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS	27
1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	29
1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS	30
1.5.1 Mesofases Nemáticas Calamíticas (N)	31
1.5.2 Mesofases Esméticas (Sm)	32
1.6 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS	34
1.6.1 Mesofases Nemáticas Discóticas	35
1.6.2 Mesofases Colunares	35
1.7 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS IÔNICOS	37
1.9 OXADIAZÓIS.....	40
1.10 LUMINESCÊNCIA.....	42
1.11 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES	46
1.11.1 Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP)	46
1.11.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
1.11.3 Difração de Raios-X com Temperatura Variada (XRD)	47
2 OBJETIVOS	49
2.1 OBJETIVO GERAL	50
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

3.1 PLANEJAMENTO GERAL	52
3.2 PLANEJAMENTO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS	52
3.2.1 Síntese e Caracterização dos Compostos Iônicos	52
3.2.2 Propriedades Térmicas dos Compostos Iônicos	67
3.2.3 Propriedades Fotofísicas dos Compostos Iônicos	67
3.3 PLANEJAMENTO DOS ÉSTERES DISCÓTICOS	71
3.3.1 Síntese e Caracterização dos Ésteres Discóticos	73
3.3.2 Propriedades Térmicas dos Ésteres Finais.....	94
3.3.3 Estudos de Raio-X	99
3.3.4 Propriedades Fotofísicas dos Ésteres Finais	105
4 CONCLUSÕES.....	110
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL	113
6 REFERÊNCIAS.....	127

INTRODUÇÃO

1.1 CRISTAL LÍQUIDO

O primeiro cristal líquido foi descoberto em 1888 por Friedrich Reinitzer na Universidade de Praga na República Tcheca. O botânico austríaco quando estudava a função do colesterol nas plantas observou a existência de benzoato de colesterila (Figura 1) na cenoura e este composto apresentou dois pontos de fusão. O componente mudava, em certa temperatura, do estado cristalino para um estado fluido, um líquido opaco a 145,5 °C, uma nova mudança ocorria quando o mesmo passava para um líquido translúcido a 178,5 °C e essa mudança de fase era algo reprodutível tanto no aquecimento quanto no resfriamento¹. Reinitzer, então, após estudar este fenômeno atípico, enviou algumas amostras a um cristalógrafo alemão, Otto Lehmann, que as estudou com um microscópio equipado com um polarizador e um controlador de temperatura¹. Lehmann verificou que na fase em que o líquido era opaco a substância era um líquido homogêneo, mas que o seu comportamento na presença de uma luz polarizada era igual ao comportamento de um cristal. O líquido, aparentemente opaco, apresentava birrefringência óptica típica dos sólidos cristalinos e não de líquidos. Então, em 1889, Lehmann publicou um artigo no “Zeitschrift fuer Physikalische Chemie”², sob o título “Sobre os Cristais Líquidos”.

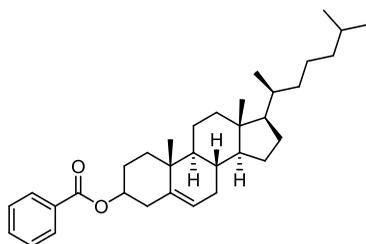


Figura 1 - Estrutura química do primeiro cristal líquido estudado, o benzoato de colesterila.

Esta é a origem da denominação "Cristal Líquido". Esse fato deu ao físico Otto Lehmann o título de descobridor do estado líquido cristalino. A atual definição para os cristais líquidos (CL), também conhecidos como o quarto estado da matéria, é “toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez”^{3,4}.

Cristal líquido é um fluido ordenado que define um estado da matéria de propriedades intermediárias ao estado sólido (fase cristalina,

tridimensionalmente ordenada) e ao estado líquido (espacialmente desordenada) (Figura 2), daí, a origem do termo *mesomórfico* (do grego: *meso* significa “entre”; *morphe* significa forma; e *mesos morpho significa*: entre duas formas, estados, no caso, entre os estados líquido e sólido). Frequentemente refere-se a um cristal líquido como mesofase e suas moléculas constituintes como mesógenos⁵.

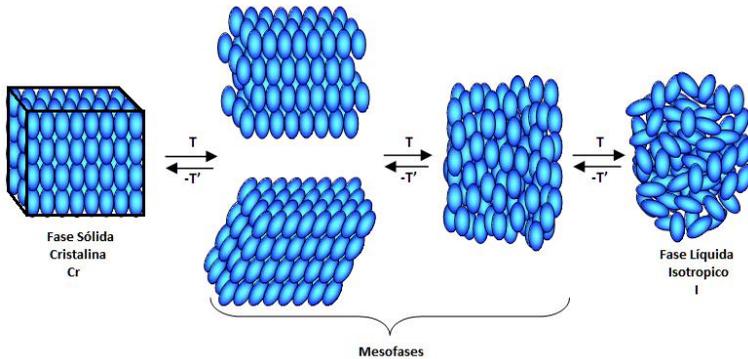


Figura 2 – Transições entre as fases: sólida, cristal líquido (mesofase) e líquido isotrópico em função da temperatura.

1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A primeira classificação a ser dada a um cristal líquido provém da origem de sua força motriz geradora do mesomorfismo³. Quando as transições de fase são alcançadas através de processos onde a fonte de energia é a transferência de energia térmica, temos um mesomorfismo denominado de mesomorfismo termotrópico⁶. Em outra situação, em que as forças intermoleculares levam à ocorrência das transições em função da variação da concentração dos mesmos em um determinado solvente, este mesomorfismo é denominado de mesomorfismo liotrópico³.

1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) ocorrem abundantemente na natureza, quer no reino animal, quer no vegetal. Os CLLs também podem sofrer alterações pela temperatura, mas esta não atua como força

geradora do mesomorfismo como nos cristais líquidos termotrópicos, somente altera em parte algumas propriedades, como por exemplo, a concentração micelar crítica (CMC).

A unidade geradora de mesomorfismo liotrópico é a micela, as quais são constituídas por moléculas anfílicas (do grego: *anfi* significa “duas” e *philos* significa afinidade), ou seja, possui uma “cabeça” polar hidrofílica capaz de interagir fortemente com a água, e uma “cauda” apolar hidrofóbica. Por esse motivo, com a variação da concentração, estas moléculas podem entrar espontaneamente em um estado organizacional com o intuito de minimizar as forças de repulsão devido à diferença de polaridade, assim, podem formar micelas ou membranas (Figura 3).

Também é possível o favorecimento das mesofases em solventes apolares o que faz com que a camada externa da micela seja a cauda apolar, neste caso temos a chamada micela reversa.

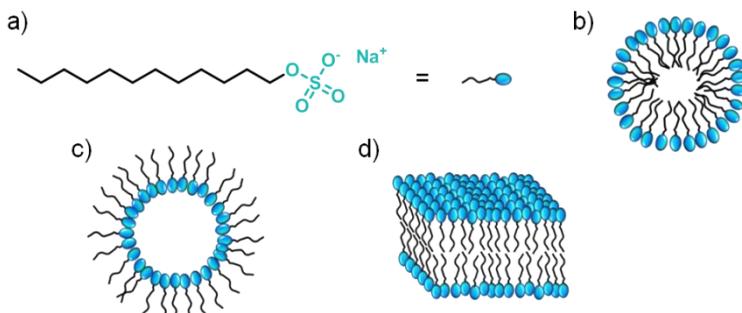


Figura 3 – a) Molécula de dodecilsulfato de sódio (SDS); b) Micela formada pela interação do SDS em água; c) Micela reversa do SDS em solvente apolar; d) Um arranjo lamelar bicamada observado em membranas celulares.

Os cristais líquidos liotrópicos estão presentes nos mais diversos materiais e processos, dos mais simples como surfactantes, detergentes e sabões, até materiais de elevado grau de complexidade como membranas celulares. Um campo que vem ganhando bastante destaque tanto científico quanto na indústria tecnológica pelo enorme potencial é o processo Sol-Gel (Figura 4), usado como molde na obtenção de sílicas mesoporosas⁷. Essas são feitas a partir de mesofases hexagonais formadas por compostos anfílicos que quando em sua unidade geradora de mesomorfismo, micela, sofrem reações de policondensação com sílica e podem ser funcionalizadas para os mais

diversos fins, desde suportes para catalisadores com eficiência perto da excelência⁸ até materiais funcionalizados que podem ser utilizados como condutores de elétrons para células fotovoltaicas.

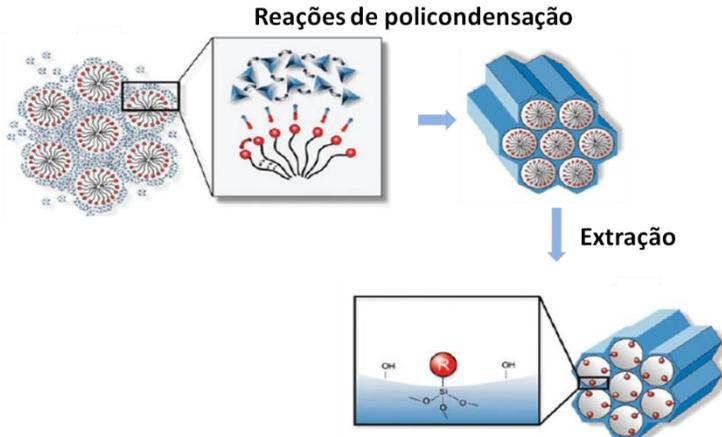


Figura 4 - Processo Sol-Gel (Adapta de Hoffmann⁷).

1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Os cristais líquidos termotrópicos têm sua força geradora de mesomorfismo na variação da energia térmica. Conforme a variação de temperatura vai ocorrendo, as moléculas podem passar do estado sólido cristalino para um estado líquido, porém, ainda mantendo certo grau de organização com a finalidade de minimizar as forças intermoleculares, estabilizando mais efetivamente o sistema³. Quando um composto apresenta mesofase tanto no aquecimento, quanto no resfriamento ele é dito enantiotrópico, já quando apresenta a organização de mesofase somente no resfriamento ele é dito monotrópico. Há ainda alguns casos em que os mesógenos apresentam características tanto dos CL liotrópicos como dos termotrópicos, sendo estes denominados de anfotrópicos. A Figura 5 apresenta um exemplo de CL anfotrópico.

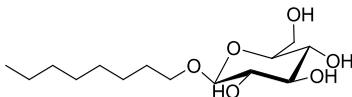


Figura 5 - Estrutura química de um CL anfotrópico, n-octil- β -D-glucopiranosídeo.

Um dos requisitos básicos para que uma molécula possua propriedades líquido-cristalinas é a anisometria geométrica, onde um dos eixos deve ser muito diferente dos demais. No caso de uma das dimensões ser muito maior que as outras duas, ele apresenta uma forma alongada que se assemelharia a um bastão, sendo denominado como calamítico⁶, já no caso de duas das dimensões serem muito maiores que a terceira, ele apresenta uma forma de disco, sendo então conhecido como discótico³ (Figura 6).

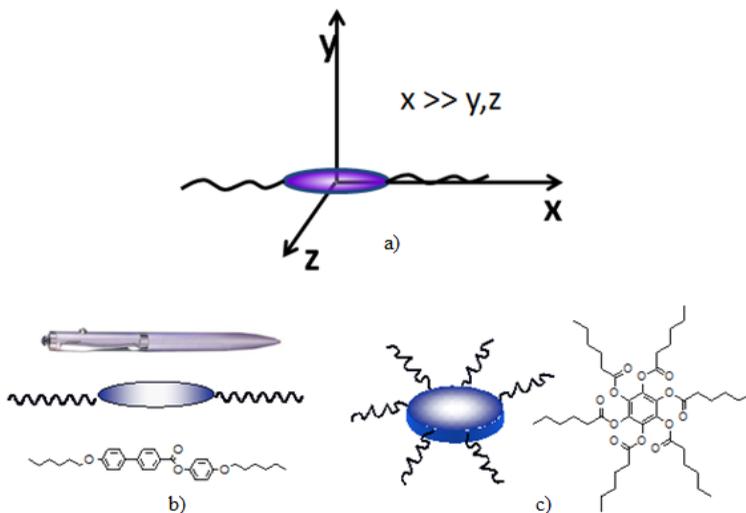


Figura 6 - Cristais líquidos: a) Proporção dos eixos; b) Calamítico; c) Discótico.

1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

As moléculas calamíticas, em forma de bastão, em geral são constituídas de uma parte central rígida, comumente descrita como um

sistema de anéis aromáticos podendo até mesmo ter metais complexados em sua composição (Figura 7).

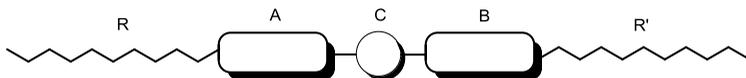


Figura 7 - Representação genérica da estrutura de uma molécula calamítica.

Estes anéis podem ser ligados entre si através de grupos conectores (**C**), como $N=C$, $N=N$, COO , COS , $C=C$, $C\equiv C$, os quais podem aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula, preservando uma forma linear apropriada para a formação da mesofase. Ainda, **C** pode ser um metal complexado aos centros **A** e **B**, levando assim a um metalomesógeno⁹. As unidades terminais (**R** e **R'**) são geralmente combinações de cadeias alifáticas alquil e alcóxi, longas, diretamente ligadas ao anel, são também passíveis de troca de uma delas por um grupo polar compacto tal como: NO_2 , CN , Br , F , I . Cristais líquidos calamíticos podem exibir usualmente dois tipos de mesofases: nemática e esmécticas.

1.5.1 Mesofases Nemáticas Calamíticas (N)

A mesofase nemática (N), dentre todas as mesofases, é a qual onde as moléculas mais se aproximam de um líquido isotrópico, desta forma ela é a mesofase de menor grau de ordenação molecular¹⁰. Geralmente compostos que apresentam este tipo de mesofase são compostos em que as forças intermoleculares são fracas lateralmente umas as outras, isto é, somente há um emparelhamento das moléculas sem que uma molécula “prefira” se emparelhar a determinada parte da molécula vizinha. A ordem orientacional segue uma direção, a qual segue a orientação de um vetor unitário n , denominado de vetor diretor \vec{n} . Um mesógeno que apresenta tal comportamento é mostrado na Figura 8.

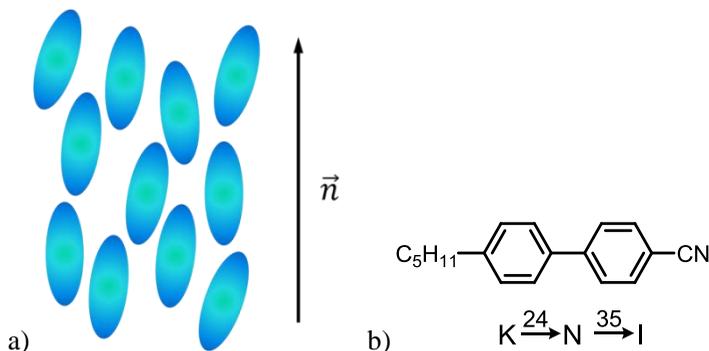


Figura 8 - a) Mesofase Nemática (N) com o vetor orientacional \vec{n} . b) Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (temperaturas expressas em °C). K = Cristal; N = Nemático e I = Isotrópico.

1.5.2 Mesofases Esméticas (Sm)

Em 1922 Friedel classificou as mesofases dos CLs termotrópicos calamíticos de acordo com as suas propriedades estruturais e em ordem molecular. As mesofases normalmente podem ser caracterizadas pelas suas respectivas texturas¹¹ e através da análise de difração de raios-x da mesofase.

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 camadas¹¹. Além disso, possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade, se comparadas com a mesofase nemática. A fase esmética pode apresentar um variado polimorfismo esmético designado por letras (SmA, SmB, SmC... SmK)¹⁰, de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas (diretor) em relação à normal da camada (z) e à organização dos centros das moléculas dentro da camada (Figura 9).

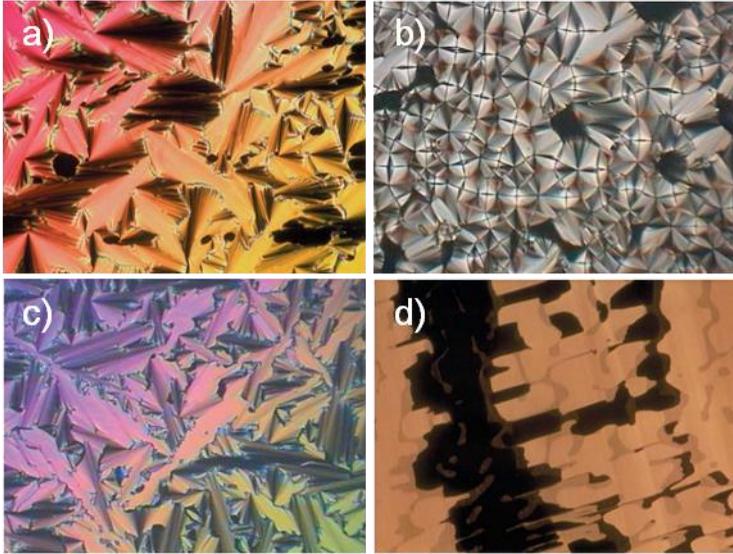


Figura 9 - Micrografias de texturas de mesofases: a) SmA cônica, b) SmA focal cônica, c) B6 banana fan-shaped, d) SmI* (adaptado de Dierking¹¹).

As mais comumente observadas são a SmA e SmC como mostrados na Figura 10. Na fase SmA os longos eixos moleculares são orientados paralelamente a normal das camadas z ; na SmC, o diretor é inclinado em um ângulo θ a normal z .

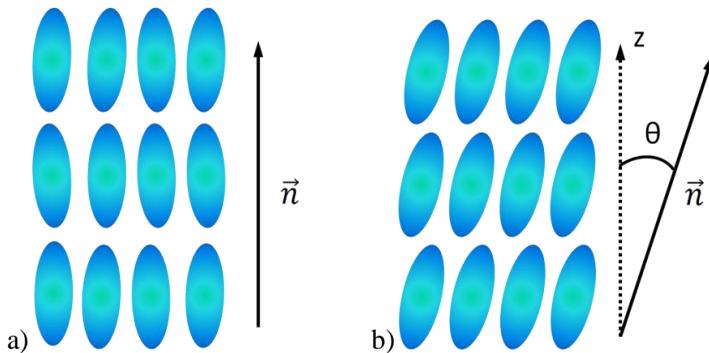


Figura 10 - Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases: a) SmA (direção do vetor diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas); b) SmC (diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z).

Exemplos de estruturas moleculares que apresentam polimorfismo esmétrico são mostrados na Figura 11, bem como suas temperaturas de transição.

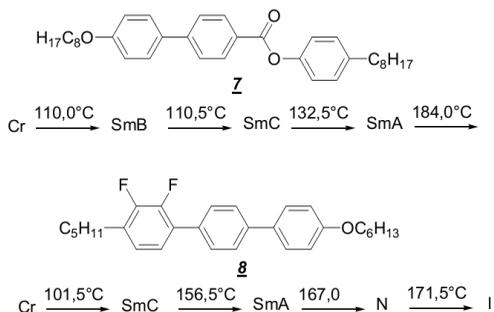


Figura 11 - Compostos capazes de apresentar polimorfismo esmétrico.

1.6 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS

Os cristais líquido termotrópicos (CLTs) discóticos foram descobertos por um cientista indiano nascido em Calcutá, o físico Chandrasekhar¹² no ano de 1977. São moléculas que apresentam anisometria geométrica, onde dois de seus eixos são muito maiores do que o terceiro, logo sua estrutura se assemelha à de um disco, daí o nome de mesofase discótica. A grande vantagem de cristais líquidos discóticos está na sua propriedade de auto-organização, onde elas tendem a se sobrepôr para que cada parte da molécula tenha interação intermolecular com regiões mais propícias das moléculas vizinhas. Cada centro rígido composto por anéis aromáticos, ou poliaromático que podem conter ou não heterociclos se sobrepõe de forma que interações do tipo π - π , interações dipolares ou até mesmo de transferência de carga sejam favorecidas, enquanto que conseqüentemente suas cadeias laterais interagem entre si através de interações do tipo van der Waals.

Nos últimos tempos, tem aumentado o interesse por cristais líquidos discóticos para seu uso em dispositivos eletrônicos orgânicos. A auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos através das interações intermoleculares, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos mede em torno de 3,5 Å. Uma forte interação entre orbitais moleculares denominadas de π -stacking possibilita aos materiais que possam gerar mesofases discóticas colunares com excelentes capacidades de transportar cargas, melhores

do que qualquer outro material orgânico¹³. Esta propriedade tem tamanha eficiência devido ao interior das colunas terem essa possibilidade de transferência de carga e principalmente pelo fato das cadeias alifáticas laterais atuarem como isolantes. A propriedade anisotrópica para a condução de cargas despertou o interesse para a área de condutores unidimensionais, para uso em OLEDs, células fotovoltaicas e transistores orgânicos¹⁴⁻¹⁷.

Os cristais líquidos termotrópicos discóticos podem apresentar diversos tipos de mesofase, em geral, classificadas em função do tipo de geometria compreendida entre as colunas feitas pelo empacotamento das moléculas em forma de disco quando ocorrem. No caso de ausência de organização colunar temos a mesofase nemática discótica e quando há a formação de colunas a classificação se divide basicamente em dois tipos de mesofase colunar: a mesofase colunar retangular (Col_r) e a mesofase retangular hexagonal (Col_h).

1.6.1 Mesofases Nemáticas Discóticas

A mesofase nemática discótica, assim como a mesofase nemática de cristais líquidos calamíticos, dentre todas as mesofases é a que possui o menor nível de organização, como mostrado na Figura 12. Há somente um emparelhamento lateral entre as moléculas, mas sem a existência de forças suficientemente fortes para que promovam o alinhamento dos discos em colunas que podem então apresentar mesofases de maior grau de complexidade.

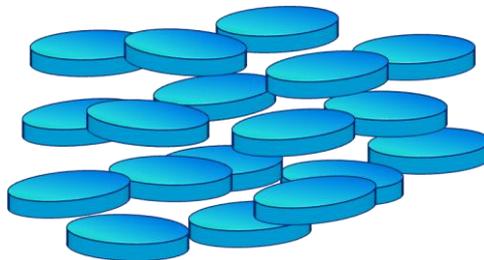


Figura 12 - Alinhamento entre discos na mesofase nemática de forma aleatória e com um baixo nível organizacional.

1.6.2 Mesofases Colunares

As moléculas discóticas ao passarem do sólido cristalino para a mesofase, se alinham formando discos, que podem ser classificados de

acordo com o tipo de empacotamento feito pelas moléculas. No caso das moléculas formarem colunas com uma organização mais simétrica ela é classificada como colunar ordenada, caso não haja uma periodicidade no alinhamento das moléculas, esta é classificada como colunar desordenada (Figura 13).

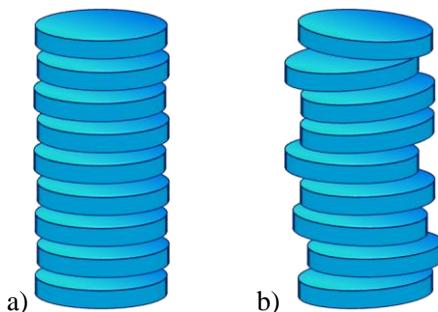


Figura 13 - Empacotamento das moléculas discóticas em: a) Mesofase colunar ordenada; b) mesofase colunar desordenada.

Após as moléculas se alinharem de forma mais perfeita ou mais irregular dentro de colunas, ainda ocorre uma auto-organização por parte das colunas em estruturas mais complexas, estas podem conter uma célula unitária na forma de um quadrado, onde então é chamada de mesofase colunar retangular (Col_r), ou então em forma de um hexágono, onde então é chamada de mesofase colunar hexagonal (Col_h), como mostrado na Figura 14.

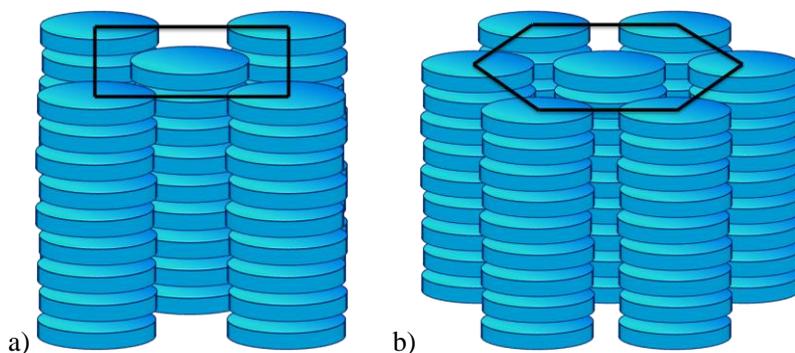


Figura 14 - Auto-organização colunar formando as mesofases: a) Colunar retangular (Col_r); b) Colunar hexagonal (Col_h).

1.7 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS IÔNICOS

Uma característica interessante dos cristais líquidos é a possibilidade de sua funcionalização pela incorporação de propriedades adicionais, além da sua inerente qualidade de auto-organização. Os cristais líquidos iônicos (CLIs) vêm agregar características novas aos CLs, tais como a condução de íons (uma característica de líquido iônico), a estabilização de forma incomum na fase nemática colunar (N_{col}) e uma maior susceptibilidade magnética.

Os cristais líquidos iônicos podem ser considerados materiais que combinam propriedades dos cristais líquidos, como fluidez, propriedades anisotrópicas e organização molecular com as propriedades de líquidos iônicos, como condução iônica, baixa pressão de vapor, alta solubilidade em solventes polares e propriedades físico-químicas ajustáveis.

O ramo de *displays* tem o futuro certo nos OLEDs e as aplicações mais promissoras para os CLIs são provavelmente como solventes, pois não evaporam e poderiam ser reutilizados inúmeras vezes como condutores de íons. Pois, diferentemente do líquido iônico que conduz em todas as direções, ele pode conduzir em uma, duas ou três direções, dependendo do tipo de mesofase apresentada, como mostra a Figura 15. Isto o torna bastante promissor na área de células solares e também como meio reacional controlado, onde ainda não se sabe bem por que, mas certas moléculas devido a uma interação com as moléculas do meio (CLI), fazem com que certa conformação seja obtida em detrimento da outra.

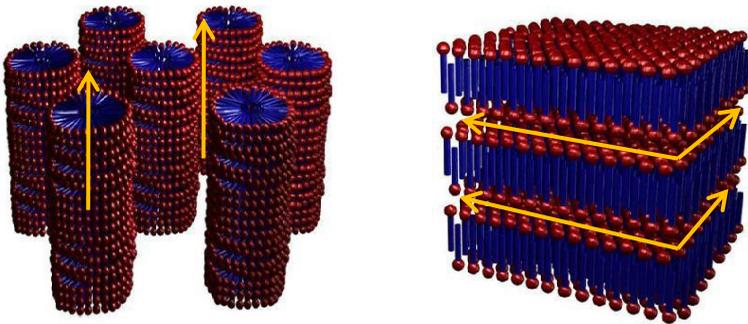
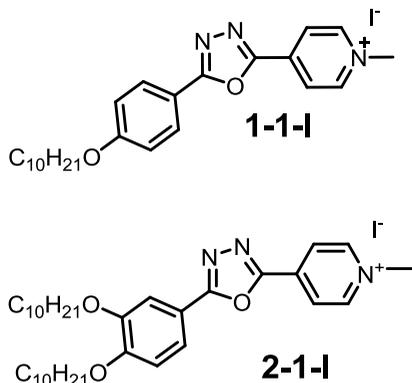


Figura 15 - Condução iônica em uma direção na mesofase colunar e duas direções na mesofase esmética.

Os contraíons utilizados também exercem um papel nas propriedades dos CLIs e sem dúvida esse é um fator que deve ser levado em consideração nas pesquisas. Com a simples alteração do contraíon pode-se modificar todas as propriedades do CL, como alargamento da faixa de temperatura de mesofase, aumento do rendimento quântico, ou até mesmo sua estabilidade térmica¹⁸.

Uma intensa atividade de pesquisa no campo de líquidos iônicos tem surgido justamente pela diversidade de propriedades e principalmente pelo ajuste de propriedades pela troca de contraíons¹⁹. Por apresentarem baixa pressão de vapor podem substituir solventes orgânicos voláteis em reações orgânicas e mesmo atuarem como catalisadores. Contudo, cristais líquidos iônicos são ainda mais interessantes do ponto de vista de que combinam as propriedades de fluidez do líquido, condutividade iônica e auto-organização das moléculas no estado líquido-cristalino e estão sendo empregados com bastante sucesso em materiais condutores iônicos (nano-fios) e como materiais iônicos de automontagem nano-estruturados. Assim, novas e interessantes características podem surgir ao agregar propriedades atraentes como a foto-isomerização e luminescência aos cristais líquidos iônicos, ambas muito pouco exploradas na comunidade científica. Neste contexto e com base em estudos já realizados pelo nosso grupo de pesquisa²⁰ e estudos encontrados na literatura^{19,21-23}, foi planejada uma nova série de CLI.

Os compostos sintetizados pelo grupo de pesquisa e já publicados²⁰ foram nomeados como *n-m-X*, onde: “n” é o número de cadeias alcóxi na parte neutra da molécula; “m” é o número de carbonos na cadeia alquílica no lado iônico da molécula e o “X” é o tipo de contraíon. Desta forma, os compostos de nome 1-1-I e 2-1-I (Esquema 1), os quais apresentam um mesmo anel piridínico que foi alquilado para conferir à molécula uma carga positiva no nitrogênio estabilizada pelo seu contraíon motivaram a continuidade do estudo para verificar a influência no número de cadeias alquílicas na parte neutra da molécula.

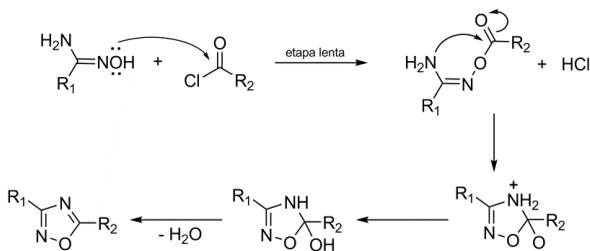


Esquema 1 – Compostos iônicos já sintetizados.

Estes compostos iônicos, classificados como calamíticos, apresentaram propriedades bastante interessantes e em torno deste comportamento foram planejadas outras moléculas para observar como realmente o aumento do número de cadeias alquílicas poderia influenciar na apresentação de algum tipo de mesofase ou até mesmo se promoveria algum tipo de polimorfismo nos compostos que foram alquilados com o iodometano deixando uma carga mais “exposta”.

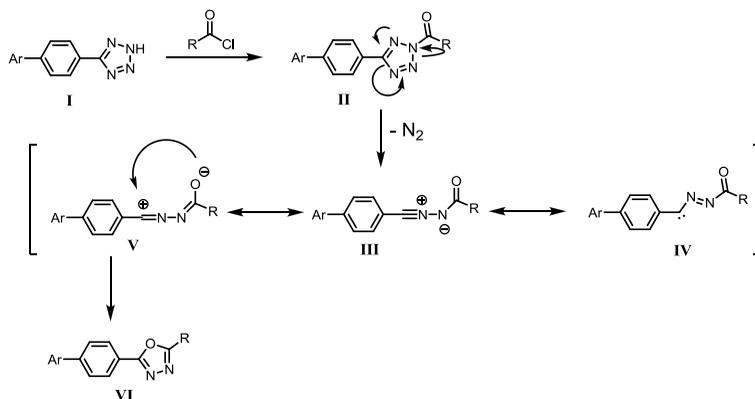
1.8 OUTROS TIPOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos estão compreendidos quase em sua totalidade por moléculas calamíticas ou discóticas, porém nos últimos anos uma série de cristais líquidos com uma forma geométrica totalmente diferente tem surgido, os chamados cristais líquidos não convencionais. Desta forma, novos materiais funcionais podem ser obtidos baseados em arquiteturas não convencionais (Figura 16), que saem da geometria tradicional e ganham as mais variadas formas, tais como: taco de hóquei²⁴ (Figura 16a), banana²⁵ (Figura 16b), anéis²⁶ (Figura 16c), cones²⁷ (Figura 16d) dentre outros.



Esquema 2 - Mecanismo de formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

Já a síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol pode ser feita através da reação de Huisgen²⁹ entre um tetrazol e uma carbonila ativada, usa-se também o mesmo cloreto de ácido, em piridina seca (Esquema 3).



Esquema 3 - Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol

Compostos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol têm sido empregados em dispositivos eletrônicos avançados, tais como OLEDs, uma vez que o anel confere ao material estabilidade química e térmica, forte luminescência, capacidade de fotocondução e transporte de elétrons e um elevado momento de dipolo aliado à curvatura que proporciona aos compostos, o que pode favorecer e possibilitar empacotamentos polares^{15,29-31}.

1.10 LUMINESCÊNCIA

Compostos com propriedades luminescentes têm sido amplamente estudados. Dentre as mais conhecidas aplicações pode-se citar o seu uso na construção de OLEDs, *lasers*, fotocondutores e *displays*. Os derivados do 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol são eficientes fluoróforos, quando se encontram convenientemente substituídos com conjugação π -estendida, e são capazes de formar estruturas cristalinas bem ordenadas. Devido às propriedades químicas e físicas de algumas moléculas orgânicas, em especial dos cristais líquidos luminescentes, é planejada a síntese de compostos que combinem as propriedades líquido-cristalinas e luminescentes e que sejam derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol.

A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia. Assim, compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação (Tabela 1) e convertê-la em radiação, emitida na forma de fótons³².

Tabela 1 – Os tipos de luminescência e seus modos de excitação.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, partículas α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixes de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento (por exemplo, a irradiação radioativa)
Quimioluminescência	Processos químicos (por exemplo, oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrassom

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida. Os compostos luminescentes podem ser de muitos tipos, mas pode-se agrupá-los em três grandes classes: compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.), organometálicos (complexos com íons lantanídeos ou rutênio, etc.) e inorgânicos (íons uranil, cristais de ZnS, CdS, ZnSe, etc.). A Figura 18 traz exemplos de moléculas capazes de apresentar luminescência.

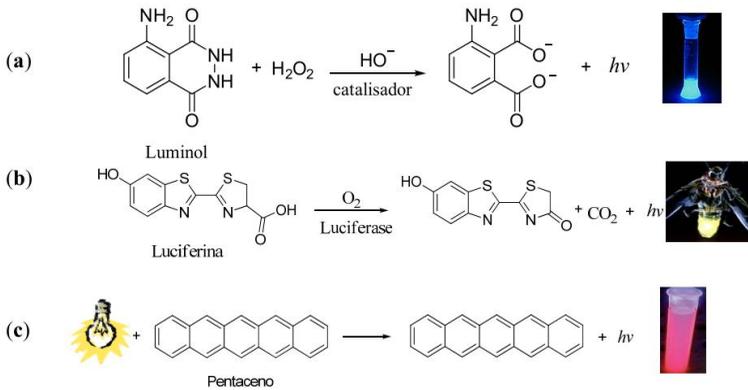


Figura 18 - Diferentes fontes de luminescência: a) Produzida por uma reação química; oxidação do luminol em meio básico na presença de catalisador; b) Produzida por um organismo vivo; oxidação da luciferina pela enzima luciferase em presença de O_2 ; c) Produzida através de excitação por uma fonte externa de luz.

O termo luminescência foi dado pelo físico Alemão Eilhardt Wiedemann, para descrever todos os fenômenos de luz que não são produzidos exclusivamente por acréscimos na temperatura (como a incandescência)³². Porém, os primeiros estudos sobre o fenômeno foram feitos por Stokes, em 1852, onde em um de seus experimentos ele constatou que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida e esta diferença de comprimento de onda posteriormente foi chamado de deslocamento de Stokes em sua homenagem (Figura 19).

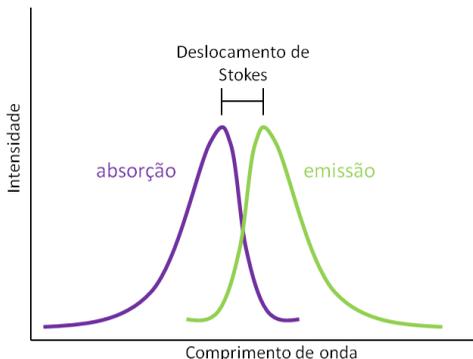


Figura 19 - Deslocamento de Stokes.

Dentre as formas de luminescência apresentadas, a fotoluminescência é a abordada neste estudo e é formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, a diferença entre elas está na natureza do estado excitado³³.

A fluorescência ocorre em um estado singlete excitado, onde o elétron do orbital excitado é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental (Figura 20). Consequentemente, o retorno ao estado fundamental pela liberação de energia, neste caso um fóton, é permitido por spin e ocorre rapidamente. A taxa de emissão fluorescente normalmente é de 10^{-9} a 10^{-7} s, o que sugere um tempo de vida (τ) na ordem de aproximadamente de 1 a 100 ns (o τ de um fluoróforo é a média do tempo entre a excitação e o retorno ao estado fundamental)³⁴.

A fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (Figura 20). Transições para o estado fundamental são então proibidas por spin e a taxa de emissão fosforescente é mais lenta (10^{-3} a 10^2 s), fazendo com que o tempo de vida (τ) da fosforescência seja da ordem de milissegundos a alguns segundos. Até mesmo maiores valores de tempo de vida são possíveis, como por exemplo, em interruptores que brilham no escuro usados nas lâmpadas domésticas. Frequentemente a fosforescência não é vista em soluções a temperatura ambiente, isto porque existem muitos processos que competem com a emissão, tais como decaimento não radioativo e processos de supressão. Deve-se ainda observar que a distinção entre fluorescência e fosforescência não é sempre clara, podendo haver confusão em regiões onde os tempos de decaimento são intermediários e próximos³⁴.

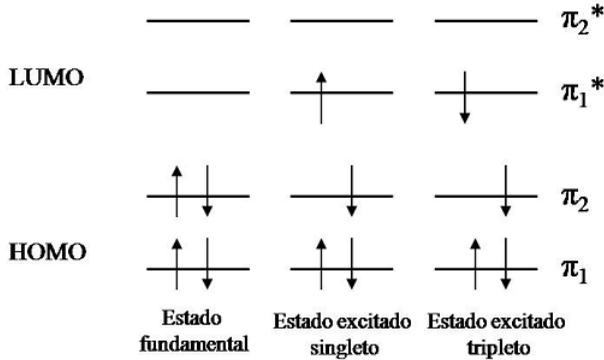


Figura 20 - Representação esquemática do estado fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado.

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 e entre os estados de multiplicidades diferentes são denominadas de cruzamentos intersistema (S_1-T_1 e T_1-S_0). A Figura 21 mostra um Diagrama de Jablonski que inclui as transições radiativas e não radiativas, os possíveis processos e os vários níveis de energias envolvidos.

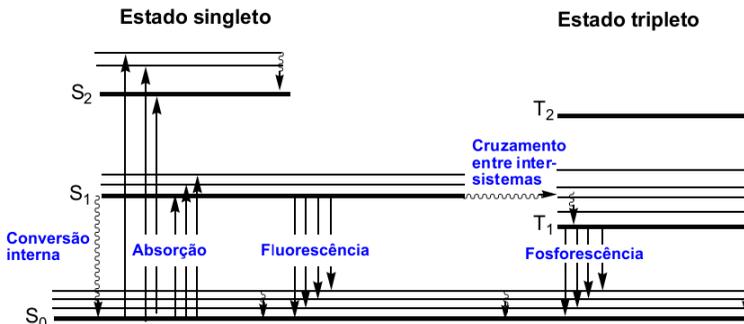


Figura 21 - Diagrama de Perrin-Jablonski.

O fator mais importante que determina a intensidade de luminescência é o rendimento quântico (ϕ). No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Pode ser

determinado experimentalmente através da razão das áreas delimitadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão conhecido, obtidas sob as mesmas condições experimentais. A Eq. (1) apresentada, onde: **área** é referente à área da banda de fluorescência; **abs** o valor de absorção no comprimento de onda usado na excitação; **η** o índice de refração dos solventes utilizados na solução padrão e na solução da amostra. Em geral, as análises são realizadas de tal modo que tanto os solventes utilizados, como também a quantidade de fótons absorvida sejam iguais, de modo que podemos eliminar as variáveis **abs** e **η** , tornando uma relação direta entre as áreas das bandas de fluorescência da amostra e do padrão^{19,35}.

$$\varphi_{amostra} = \varphi_{padrão} \times \frac{\text{área}_{amostra}}{\text{área}_{padrão}} \times \frac{\text{abs}_{padrão}}{\text{abs}_{amostra}} \times \left(\frac{\eta_{padrão}}{\eta_{amostra}} \right)^2 \quad (1)$$

1.11 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES

1.11.1 Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP)

Uma vez sintetizados e devidamente caracterizados os compostos que apresentam a geometria desejada é necessária a averiguação do comportamento líquido cristalino^{11,36}. Diversas análises são utilizadas como ferramentas nesse estudo, onde a primeira e talvez a principal delas seja a análise de microscopia óptica de luz plano-polarizada (MOLP), onde é possível observar a birrefringência e as diferentes texturas características de um cristal líquido (Figura 22). A birrefringência é observada por uma variedade de cores que mostram os cristais líquidos. Também se caracteriza pela fluidez do estado mesomórfico.

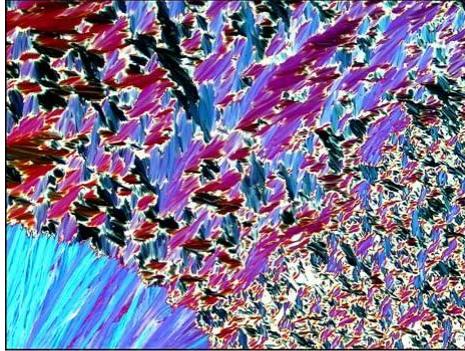


Figura 22 - Microfotografia de uma mesofase N_{col} do benzoato de colesterila.

1.11.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Uma vez constatada a presença do comportamento mesomórfico, a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) se faz essencial para verificar as transições de fase e a energia envolvida que ocorrem no composto em função de fenômenos físicos e químicos. Toda transição sofrida pelo composto dentro do equipamento é comparada a um padrão, logo, qualquer alteração que exija uma transferência de energia, seja absorvida ou liberada, é quantizada e permite uma maior precisão na quantificação das temperaturas de transição, bem como a caracterização do tipo de mesofase apresentada. Cada mesofase apresenta um diferente tipo de organização molecular e, com isso, mais ou menos energia pode ser necessária para que a transição ocorra.

1.11.3 Difração de Raios-X com Temperatura Variada (XRD)

Um outro método de análise também utilizado é a análise de difração de raios-X com temperatura variada (XRD). A difração de raios-X é uma técnica extremamente útil e é amplamente utilizada para a identificação de mesofases, estudos de transição de mesofases e para a obtenção de informações estruturais das mesofases.

Em uma análise por raios-X quando uma amostra cristalina é irradiada por um feixe de ondas eletromagnéticas, estas sofrem difração, o ângulo formado entre o feixe de ondas incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-X e também da distância entre os planos atômicos do cristal. Através de uma equação conhecida

como lei de Bragg (Eq. (2)) é possível calcular a distância entre estes planos (Figura 23).

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

onde:

n = número inteiro positivo;

λ = comprimento de onda;

d = distância entre os planos;

θ = ângulo entre o raio incidente e o plano analisado.

No entanto, ao analisar os cristais líquidos não se mede a distância entre os planos atômicos e sim a distância dos planos moleculares das mesofases líquido-cristalinas.

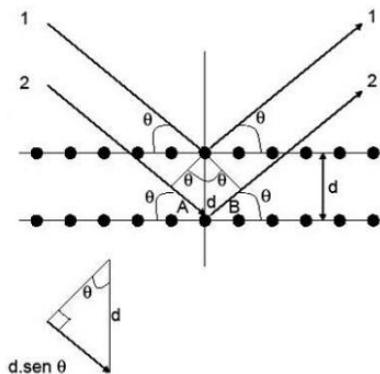


Figura 23 - Planos e ângulos medidos por XRD.

Uma razão matemática entre os picos obtidos nos confirmam o tipo de mesofase apresentada. Caso as razões entre os picos de baixo ângulo apresentem razões inteiras de 1, 2, 3, 4... indicam a existência de fases esmélicas (organização em camadas). Picos com razões de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3... indicam fases hexagonais. Picos com razões de 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, e $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3... indicam fases cúbicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Os cristais líquidos são um veículo ideal para o estudo, a exploração e o controle da matéria molecular em uma escala de nanômetro a micrômetro, fundamental para o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia. Assim, o planejamento e a síntese de cristais líquidos que agreguem funcionalidades, os chamados *materiais inteligentes*, terão um forte impacto no desenvolvimento da Ciência de Materiais.

Neste contexto, a presente dissertação tem como objetivo geral o planejamento, síntese e caracterização, bem como o estudo de propriedades termo-ópticas, de compostos moleculares funcionais líquido-cristalinos iônicos, contendo *N*-heterociclos, com elevada conjugação π e possuindo uma arquitetura molecular não convencional. Objetivando contribuir ao conhecimento científico na procura do entendimento da relação entre estrutura molecular e suas propriedades mesomórficas e fluorescentes para aplicações eletro-ópticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização de cristais líquidos iônicos não convencionais derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.
- Síntese e caracterização de cristais líquidos discóticos não convencionais derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol, buscando favorecer o empacotamento molecular e fluorescente.
- Determinação das propriedades térmicas dos compostos sintetizados, tais como análise termo-gravimétrica (TGA), temperaturas de transição e caracterização de suas mesofases por análises de suas texturas por microscopia óptica de luz plano-polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (XRD).
- Determinação das propriedades ópticas através das análises de absorção no UV-vis e fluorescência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO GERAL

Cristais líquidos discóticos possuem uma vasta gama de aplicações tecnológicas e a incorporação de cargas às moléculas vem a agregar novas possibilidades através da variação de suas propriedades físicas e químicas. Duas seções distintas estão presentes nesta dissertação. A primeira parte vem completar o trabalho sobre Cristais Líquidos Iônicos, já descrito na literatura²⁰ desenvolvido no próprio Laboratório do prof. Dr. Hugo Gallardo. A segunda parte trata de novos cristais líquidos discóticos não convencionais derivados de dois heterociclos já consagrados por suas mais diversas propriedades, que vão de propriedades anti-câncer à componentes essenciais em OLEDs.

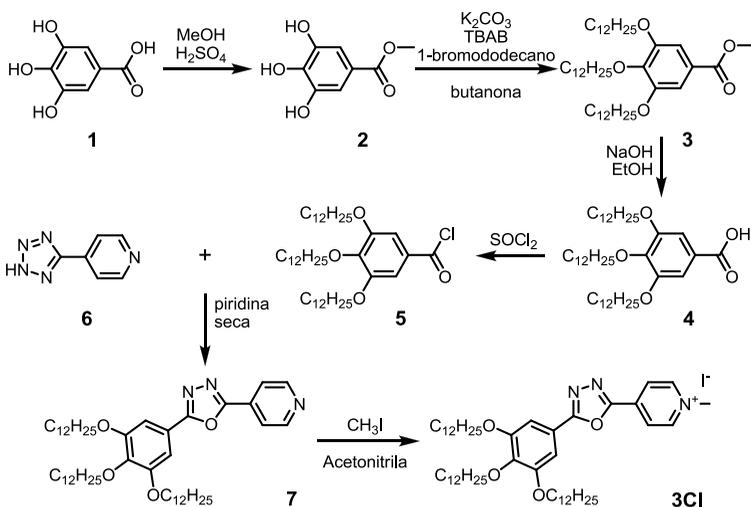
3.2 PLANEJAMENTO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS

Diferentemente dos compostos apresentados anteriormente (esquema 1), neste trabalho serão usadas cadeias do tipo dodecilóxi em detrimento das decilóxi, única e exclusivamente, porque os derivados de ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico com dez carbonos apresentam pontos de fusão mais baixos, sendo de difícil purificação e também pelo fato de algumas referências indicarem um tamanho mínimo ideal de doze carbonos nas cadeias alquílicas³⁷.

Os contra-íons, como abordado anteriormente, são capazes de agregar funções aos cristais líquidos, nesse intuito o contra-íon iodeto foi trocado por outros contra-íons como tetrafluorborato (BF_4^-), nitrato (NO_3^-) e perclorato (ClO_4^-), e com isso as propriedades óticas, estabilidade térmica e o comportamento mesomórfico foram estudados.

3.2.1 Síntese e Caracterização dos Compostos Iônicos

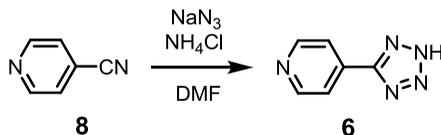
Com o intuito de sintetizar compostos com um maior número de cadeias alquílicas, porém ainda semelhantes aos mostrados no Esquema 1, foram planejados novos compostos e também foram trocados os contra-íons, objetivando estudar a variação dos mesmos no comportamento final dos compostos. A nomenclatura adotada para os compostos nesta dissertação será do tipo $3CX$, onde $3C$ indica o número de cadeias presentes no anel benzênico e o X indica o contra-íon, que foi trocado diversas vezes a fim de estudar seu efeito nas propriedades do material. A rota de síntese para o composto $3CI$ é mostrada no Esquema 4.



Esquema 4 – Rota sintética para o composto 3Cl.

A síntese se inicia com a esterificação do ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (**1**) para que possa haver a alquilação dos oxigênios fenólicos. Uma vez sintetizado, é necessária a desproteção do grupo ácido, para a produção do ácido **4** o qual reage na forma de cloreto de ácido (**5**) com o tetrazol da piridina (**6**) para a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**7**). A última etapa se dá pela alquilação do nitrogênio da piridina o qual confere o caráter iônico ao composto final.

A formação do heterociclo tetrazol é importante por ser o precursor do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. A formação do heterociclo tetrazol ocorre em uma etapa separada da rota sintética dos compostos iônicos. O grupo funcional nitrila do composto 4-cianopiridina (**8**) é convertido no anel tetrazólico através de uma reação de ciclo-adição formando o composto 5-(4-piridil)-tetrazol (**6**) como mostrado no Esquema 5.



Esquema 5 – Formação do heterociclo tetrazol.

A caracterização do composto piridiltetrazol (**6**) pode ser feita através da análise do espectro de IV (Figura 24), onde deve aparecer uma banda larga em 3480 cm^{-1} referente ao estiramento (N-H), e outra banda também alargada característica do heterociclo, tetrazol ($-\text{CN}_4\text{H}$), na região de $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ em detrimento da banda correspondente a nitrila em torno de $2220\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$.

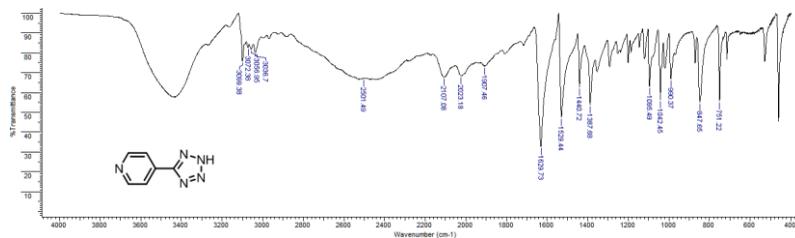
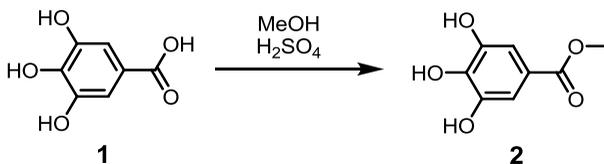


Figura 24 – Espectro de IV do piridil tetrazol (**6**) (pastinha de KBr).

A próxima etapa para a síntese dos compostos finais se dá pela proteção do grupo ácido do ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (**1**), comercialmente disponível também nomeado como ácido gálico, para a formação do 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (**2**) (Esquema 6).



Esquema 6 – Reação de esterificação do ácido gálico.

A reação para a proteção do ácido gálico (**1**) é uma reação clássica de esterificação entre um álcool e um ácido carboxílico catalisada por um ácido, geralmente o ácido sulfúrico. Esta reação é conhecida como esterificação de Fischer. O ácido gálico foi dissolvido em MeOH a quente e após ser atingida a temperatura de leve refluxo, o ácido sulfúrico foi lentamente adicionado. Após o tempo de 24 horas de refluxo, a solução foi concentrada no rotaevaporador, e o sólido branco obtido foi dissolvido em acetato de etila e foram feitas lavagens com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi retirado no rotaevaporador rendendo um sólido branco.

A caracterização do 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (**2**) pode ser feita de forma bastante eficiente por ressonância magnética

nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) que deve apresentar um singlete com integração de 3 hidrogênios na região de 3,8 ppm correspondente a metila situada no éster metílico (Figura 25).

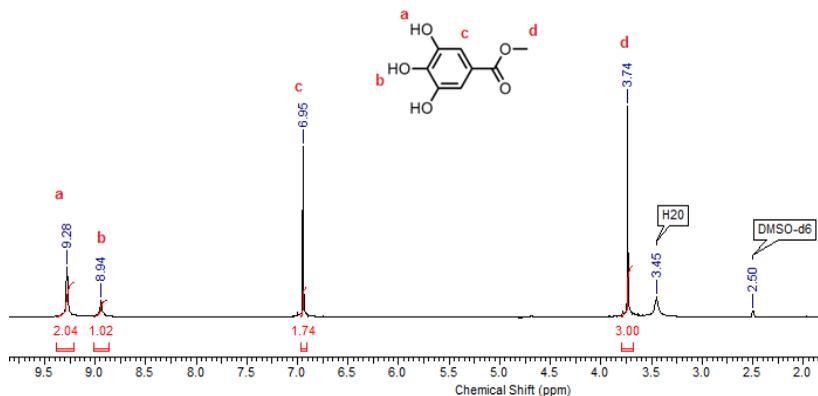
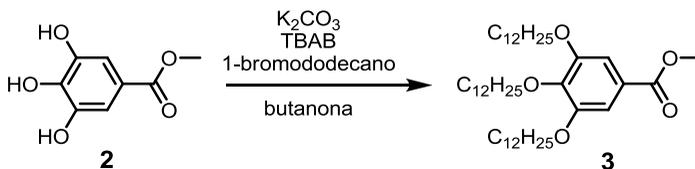


Figura 25 – Espectro de RMN ^1H do 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (2) em DMSO-d₆ (400 MHz).

A próxima etapa, após a esterificação do ácido gálico, é a alquilação dos grupos hidroxilas fenólicos. As três hidroxilas presentes no galato de metila (2) foram reagidas com o 1-bromododecano na presença de carbonato de potássio (K_2CO_3) e diferentemente de algumas monoalquilações de outros derivados fenólicos, nesta etapa se faz necessária a utilização de uma quantidade catalítica de TBAB (brometo de tetrabutilamônio) (Esquema 7).

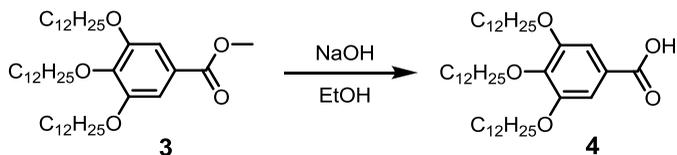


Esquema 7 – Reação de alquilação das hidroxilas fenólicas do ácido gálico.

A caracterização mais rápida talvez fosse pela análise de infravermelho, onde uma enorme banda em torno de 3300 a 3600 cm^{-1} correspondente a $-\text{OH}$ deveria desaparecer confirmando o êxito na alquilação das hidroxilas do anel aromático. Porém comumente nos espectros de IV estão presentes sinais correspondentes as vibrações de –

OH devido a umidade presente no próprio KBr utilizado para fazer as pastilhas na análise de IV. Tal fato compromete a técnica como definidora de sucesso ou não da síntese, mas o IV aliado a ressonância magnética de ^1H não deixa dúvidas. No espectro de RMN ^1H (Figura 26), o composto apresentou um sinal em 3,90 ppm referente aos hidrogênios do grupo metila do éster assinalado como **c**. Os picos assinalados como **b** na região de 4 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilenos ligados aos oxigênios fenólicos ($-\text{CH}_2\text{O}-$). As cadeias alifáticas nas posições 3 e 5 são equivalentes, porém o ambiente químico da cadeia na posição 4 é um pouco diferente, causando o aparecimento de um multiplete pela sobreposição de dois tripletos. Devido ao tamanho da cadeia alquílica também apresenta sinais em torno de 1,80 ppm atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilenos subsequentes na cadeia carbônica ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) com maior intensidade para as cadeias substituídas nas posições 3 e 5, um multiplete de menor intensidade em 1,48 ppm correspondente a cadeia alifática situada na posição 4. O espectro ainda apresenta um sinal em 1,58 ppm, este atribuído à presença de água na amostra durante a realização do espectro.

funcional ácido carboxílico o qual é essencial para a síntese dos compostos alvo, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (Esquema 8).



Esquema 8 – Reação de desproteção do grupo ácido.

A reação de desproteção do ácido é feita pela reação de hidrólise básica do éster com etanol e hidróxido de sódio, esta reação também é conhecida como reação de saponificação (Esquema 8). A caracterização deste produto por RMN 1H (Figura 27) apresentou um espectro semelhante ao do éster, com a diferença da ausência do singlete em torno de 3,90 ppm referente aos hidrogênios do grupo metila presente no éster.

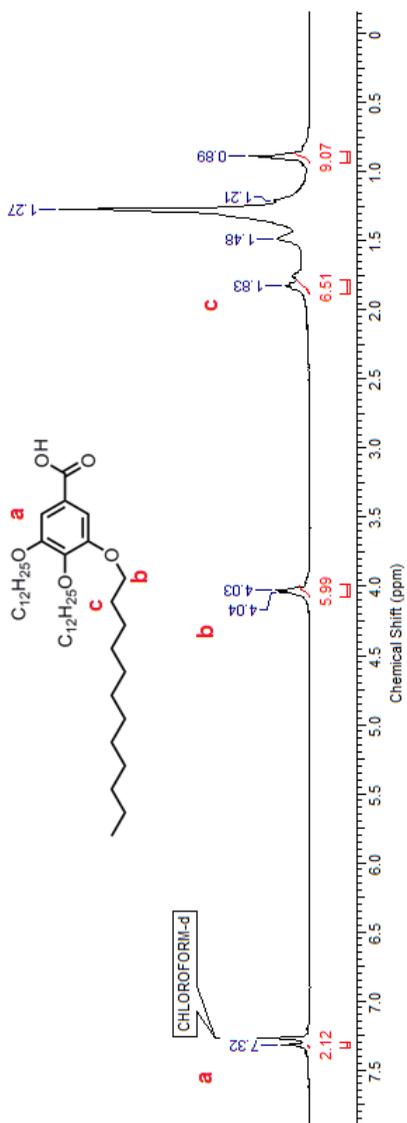
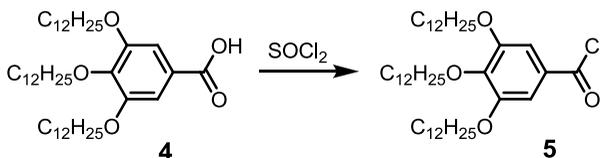


Figura 27 – Espectro de RMN ^1H da desproteção do grupo ácido em CDCl_3 (400 MHz).

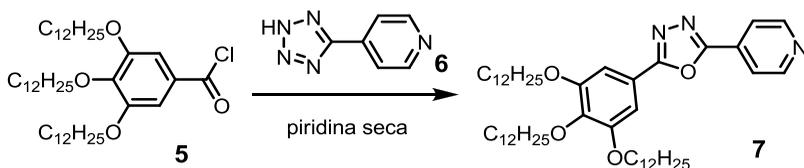
Após a desproteção do grupo ácido resultando na molécula **4** é necessário como descrito no mecanismo de síntese do 1,3,4-oxadiazol

que a carbonila do ácido esteja mais ativada, então é feita a síntese do cloreto de ácido **4** como mostrado no Esquema 9.



Esquema 9 – Reação de ativação da carbonila para a síntese do heterociclo oxadiazol.

Embora existam diversos cloretos de ácidos comerciais, a preparação de cloretos de ácido é extremamente simples e descarta a necessidade de mais reagentes comerciais. A reação se dá pela agitação do ácido, extremamente seco, com o cloreto de tionila (SOCl_2) a uma temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas e para evitar o contato com a umidade é utilizado um tubo secante no topo do condensador. A reação de síntese de cloretos de ácidos geralmente ocorrem com um alto rendimento, porém, como os cloretos de ácido tendem a ser muito reativos, para evitar a sua hidrólise a reação já segue para a próxima etapa onde é formado o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (Esquema 10) sem a necessidade de isolar o cloreto de ácido.



Esquema 10 – Reação de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

A obtenção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol se deu pela já mencionada reação de Huisgen entre o grupo tetrazol e a carbonila ativada na forma de cloreto de ácido **5**. Para evitar a degradação do cloreto de ácido uma vez que todo o excesso de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador, é adicionado piridina seca e o derivado do tetrazol **6**. A reação ocorre pelo ataque nucleofílico do nitrogênio tetrazólico à carbonila do cloreto de ácido, onde em seguida ocorre um rearranjo, resultando na eliminação de nitrogênio e por último, um ataque intramolecular leva a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol gerando o composto **7**.

O espectro de RMN ^1H (Figura 28) mostra a distribuição dos picos e suas integrais. Na região de campo mais baixo tem-se os dois dubletos um em 8,85 ppm (**a**) e outro em 8,00 ppm (**b**), atribuídos aos 4H do anel da piridina. Em campo um pouco mais alto tem-se um singleto (**c**) em 7,33 ppm com integração de 2H, na região de 4,10 ppm se atribuem 6H correspondentes aos grupos metilênicos ($-\text{OCH}_2-$) de cada cadeia alquílica proveniente do ácido gálico, e em 0,89 ppm tem-se os hidrogênios dos três grupos $-\text{CH}_3$ terminais das cadeias alquílicas.

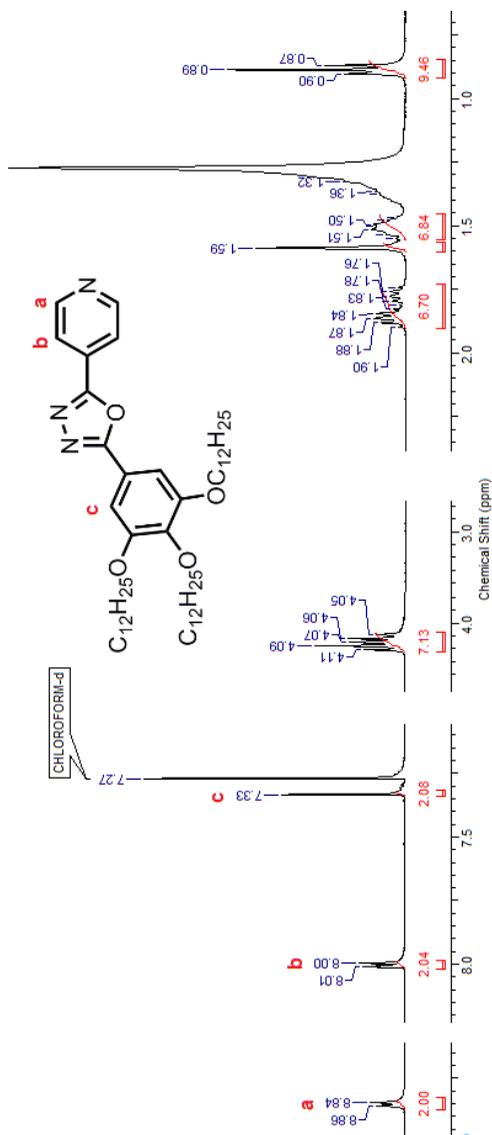
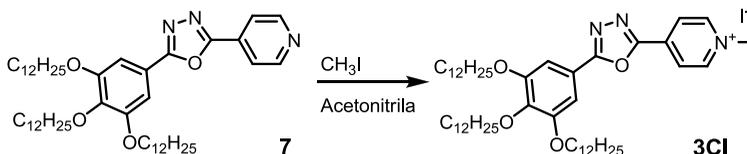


Figura 28 - Espectro de RMN ^1H da síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol em CDCl_3 (400 MHz).

Uma vez sintetizado e devidamente caracterizado o intermediário contendo os heterociclos piridina e oxadiazol, a última

etapa antes da etapa das trocas dos contraíons, é a alquilação do nitrogênio da piridina com iodometano (Esquema 11), o qual gera uma carga positiva sobre o átomo de nitrogênio que passa a fazer três ligações sigma mais uma pi na ressonância do anel, e é estabiliza pela presença do iodeto como contraíon.



Esquema 11 - Reação de formação do composto **3Cl**.

O espectro de RMN ^1H (Figura 29) evidencia a diferença entre o composto derivado da piridina (**7**) e o composto iônico final **3Cl** formado após a alquilação. O aparecimento de um singlete em 4,78 ppm com integral para três hidrogênios e o deslocamento dos picos aromáticos **a** e **b** que passam de 8,85 ppm e 8,00 ppm para 9,51 ppm e 8,69 ppm respectivamente, são evidências do sucesso da síntese do composto final **3Cl**.

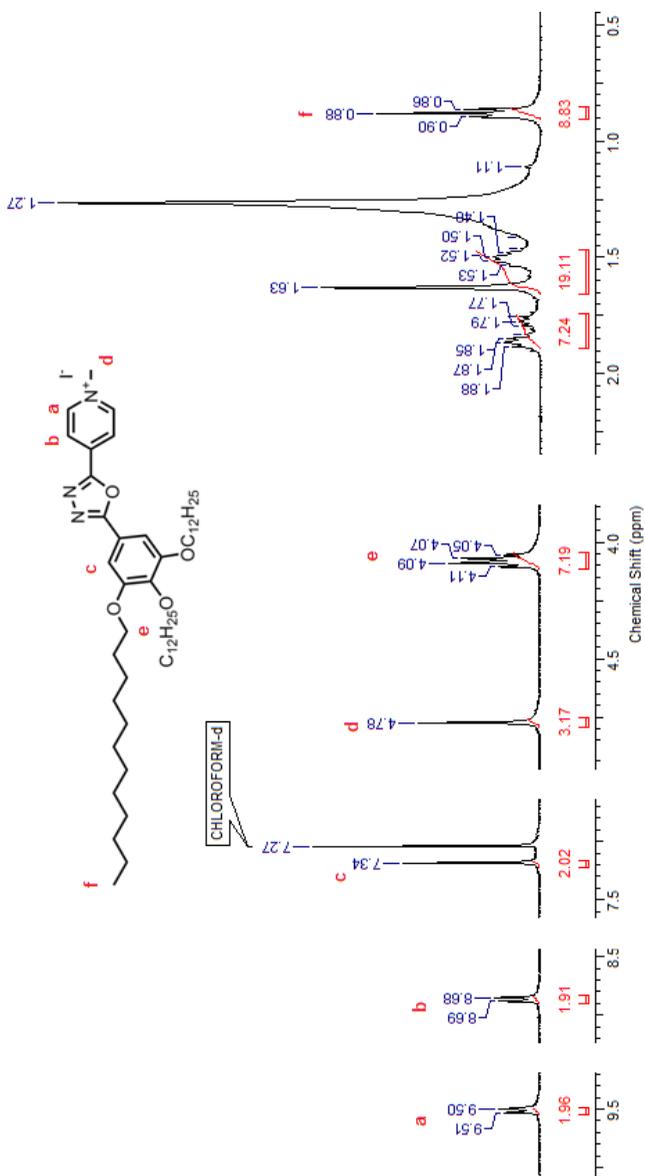
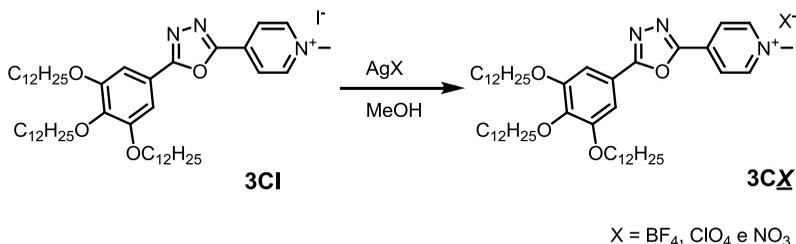


Figura 29 - Espectro de RMN ^1H do composto 3CI em CDCl_3 (400 MHz).

Uma vez sintetizado o primeiro dos compostos finais, os contraíons foram trocados através de uma reação de troca iônica com um sal de prata, conforme Esquema 12.



Esquema 12 - Reação para a troca do contraíon.

O iodeto de prata formado na reação de troca iônica, é um sal com baixíssima solubilidade em metanol, desta forma o ânion presente no sal é quem assume o lugar antes ocupado pelo iodeto no composto **3CI**.

Na Figura 30 se apresentam os espectros de RMN ¹H dos compostos iônicos com os diferentes contraíons. Estes foram divididos em duas regiões onde acontece a maior mudança nos deslocamentos químicos com a mudança de contraíons. A região de 7,00 a 9,70 ppm que corresponde à parte aromática dos compostos iônicos e a região de 4,00 a 4,70 ppm que corresponde aos sinais dos hidrogênios do grupo metila ligado ao átomo de nitrogênio da piridina. É possível observar uma mudança significativa dos deslocamentos químicos com a mudança dos contraíons, onde a influência mais acentuada se dá no dubleto **a** com integração 2H, atribuído ao hidrogênio *orto* ao nitrogênio do anel piridina, que varia de 8,96 até 9,51 ppm. Devido a conjugação do anel esta mudança no deslocamento químico também é observada para o hidrogênio *meta*, no dubleto **b** (2H) que varia de 8,62 até 8,73 ppm. O singlete atribuído aos hidrogênios do anel aromático benzênico não sofre deslocamento significativo, já o sinal atribuído aos hidrogênios do grupo metila ligado ao átomo de N piridínico, o singlete **c** (3H), sofrem influência dos contraíons e varia de 4,78 ppm a 4,56 ppm.

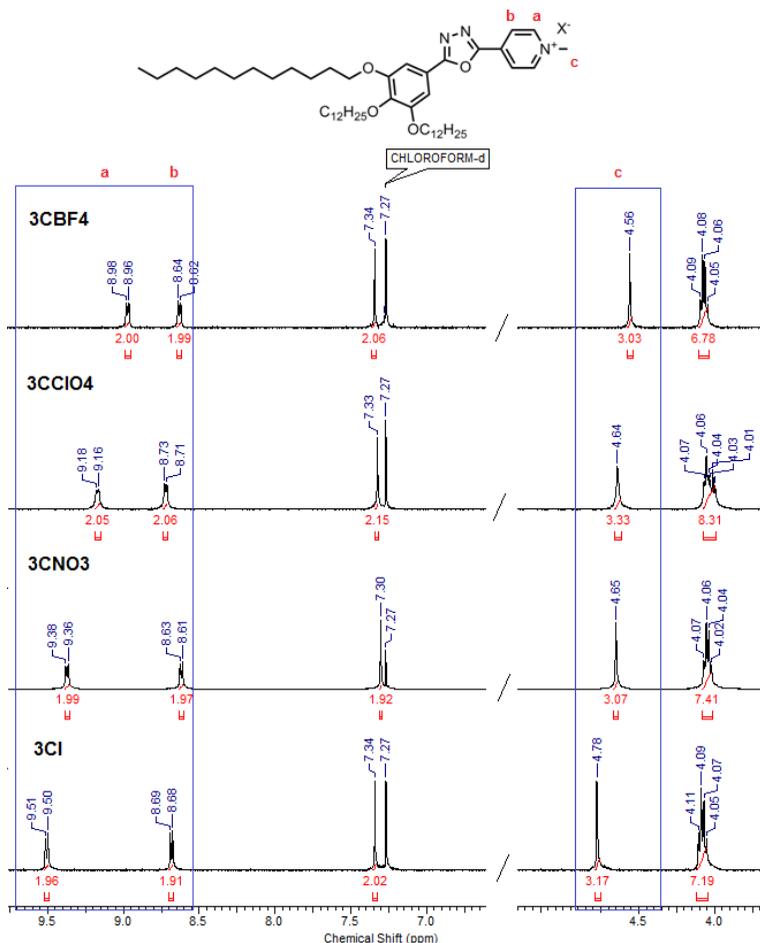


Figura 30 - Ampliação das regiões aromática e alifática do espectro de RNM ^1H para os compostos 3CBF4, 3CClO4, 3CNO3 e 3CI realizados em CDCl_3 (200 MHz).

O deslocamento químico dos hidrogênios foram deslocados para campos mais altos na sequência $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^-$ seguindo um comportamento já relatado na literatura^{23,37-39}. A diferença entre o deslocamento dos hidrogênios se dá pela influência da carga do contraíon sobre a nuvem eletrônica do anel da piridina, onde este contraíon pode tanto estabilizar, quanto desestabilizar as cargas provocando o deslocamento para campos mais baixos ou mais altos.

3.2.2 Propriedades Térmicas dos Compostos Iônicos

Os compostos iônicos sintetizados sofrem degradação térmica antes mesmo de apresentar mesomorfismo ou fusão. As temperaturas de decomposição estão na faixa de 140 a 260 °C conforme a Figura 31.

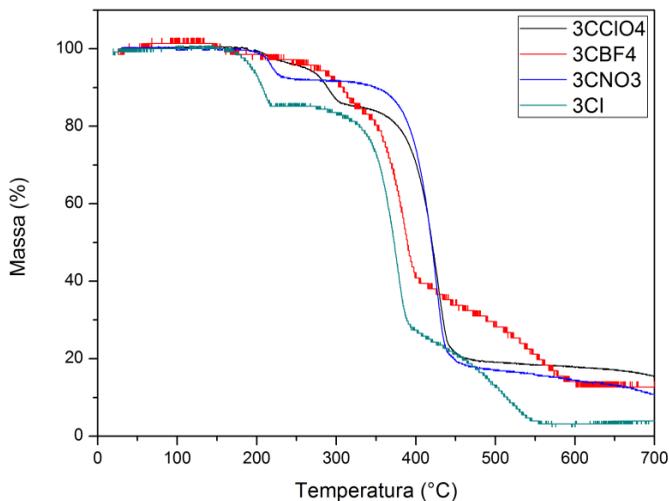


Figura 31 - Termograma dos compostos iônicos realizados sob atmosfera de nitrogênio e taxa de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.3 Propriedades Fotofísicas dos Compostos Iônicos

No intuito de analisar as propriedades fotofísicas dos compostos iônicos, foram realizadas medidas de absorção, emissão e os cálculos referentes a estas medidas, bem como o deslocamento de Stokes.

As medidas de absorção foram feitas em diclorometano de grau espectroscópico e o espectro do UV-vis está apresentado na Figura 32. De acordo com o espectro pode-se observar que os compostos apresentaram comprimentos de onda (λ) muito parecidos, variando muito pouco o comprimento de onda máximo da banda em torno de 390 nm. O efeito apresentado pela alteração dos contra-íons foi mais pronunciado na intensidade dos picos, ou seja, os compostos estruturalmente semelhantes sofreram alteração em sua absorbância devido a alteração dos contra-íons.

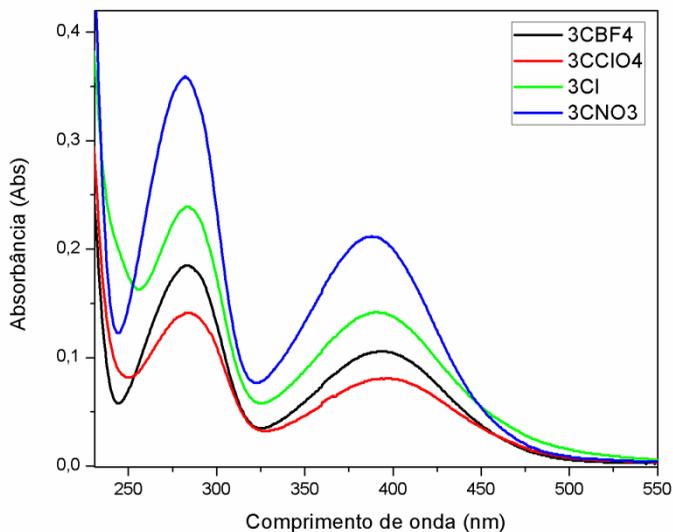


Figura 32 - Espectro de absorção UV-vis dos compostos iônicos finais, em diclorometano, com concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Para estudos de emissão todos os compostos foram diluídos para que a absorbância de todos no comprimento de onda de 360 nm fosse 0,5. A Figura 33 mostra as absorbâncias ajustadas na preparação para as medidas de emissão.

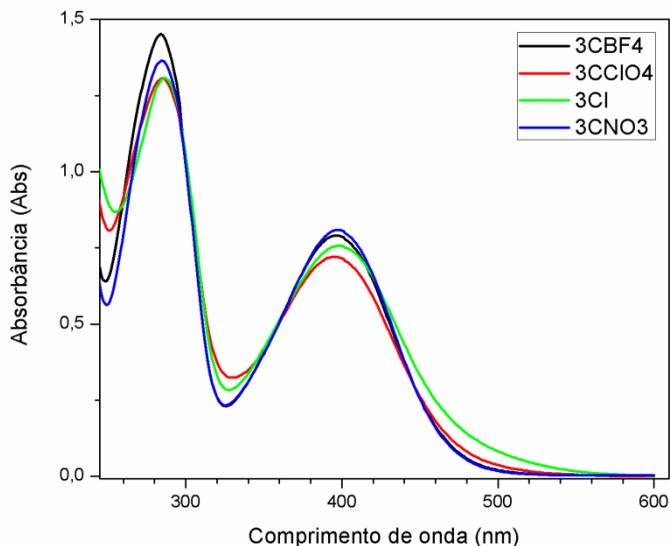


Figura 33 - Espectro de absorção dos compostos iônicos UV-vis com absorbância regulada para 0,5 em 360 nm em diclorometano.

Uma vez com a absorbância ajustada, 1 mL desta solução foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL com o auxílio de um micro pipetador e completados até o volume de 10 mL, desta forma os compostos tiveram sua absorção diluída e reduzida para 0,05 no comprimento de onda onde foram feitas as medidas de absorção e emissão.

A Figura 34 apresenta o espectro de emissão para os compostos sintetizados.

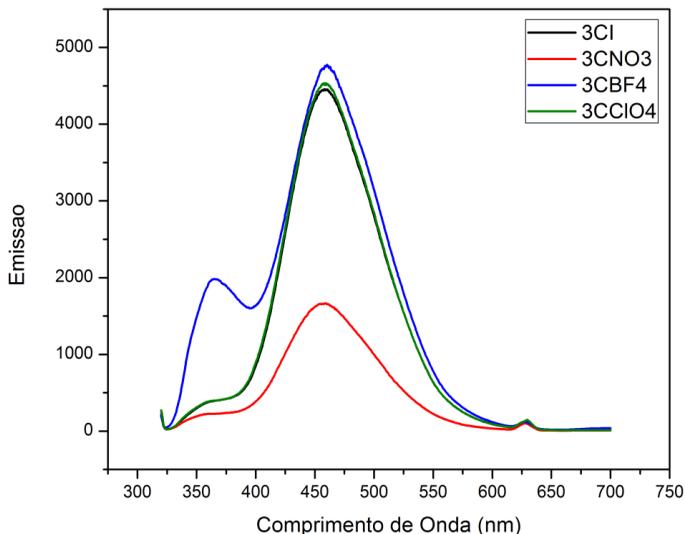


Figura 34 - Espectro de emissão dos compostos iônicos finais em solução de diclorometano através de excitação em 360 nm.

Observando o espectro de emissão (Figura 34) pode-se verificar que os compostos emitem todos na mesma região, confirmando sua semelhança estrutural. Ainda nota-se que o composto 3CNO3 apresentou uma emissão com intensidade bem menor que os outros compostos da série. Já o composto 3CBF4 apresentou uma outra banda de emissão em torno de 360 nm de maior intensidade que os outros compostos da série.

Com todos os dados obtidos pelas análises de absorção e de emissão foi possível calcular o ϵ através da lei de Beer (Equação 3). Os valores dos demais dados espectroscópicos estão representados na Tabela 2.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

Tabela 2 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos compostos finais.

Compostos	$\lambda_{\text{abs.máx.}}$ (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ^a	$\lambda_{\text{em.máx.}}$ (nm)	Stokes (nm) ^b
3CBF4	283	18500	-	-
	394	10600	460	66
3CClO4	284	14100	-	-
	397	8100	459	62
3CI	283	18500	-	-
	391	14200	458	67
3CNO3	282	35900	-	-
	388	21200	459	71

^aConcentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em diclorometano.

^bDiferença entre o comprimento de onda do pico de maior comprimento de onda da absorção e comprimento de onda do pico de excitação.

Pode-se observar que os comprimentos de onda de absorção máxima encontram-se entre 388 – 397 nm, os compostos apresentam elevados coeficientes de absorvidade molar (ϵ) indicando as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos compostos. Dentre os compostos sintetizados, o composto **3CNO3** é o que possui o maior coeficiente de absorvidade molar.

O deslocamento de Stokes para os compostos finais situam-se entre 62 – 71 nm, sendo uma variação pequena devido à semelhança dos compostos.

3.3 PLANEJAMENTO DOS ÉSTERES DISCÓTICOS

No intuito de obter compostos capazes de apresentar moléculas na forma de discos e consequentemente mesofases do tipo colunar, foram planejadas estruturas moleculares que tivessem um grande centro rígido, composto por heterociclos e anéis aromáticos que pudessem apresentar um alto grau de conjugações eletrônicas bem como forças estabilizantes entre os discos em uma mesofase, com interações do tipo π - π *stacking*.

Os compostos, aqui chamados de ésteres finais, são chamados desta maneira porque o grupo que conecta parte dos centros rígidos são ésteres, que foram formados entre um ácido carboxílico e um fenol

(Figura 35). Os fenóis derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol já foram descritos na literatura⁴⁰, com isso foram planejados grupos ácidos volumosos capazes de favorecer o empacotamento molecular em discos e conseqüentemente em colunas.

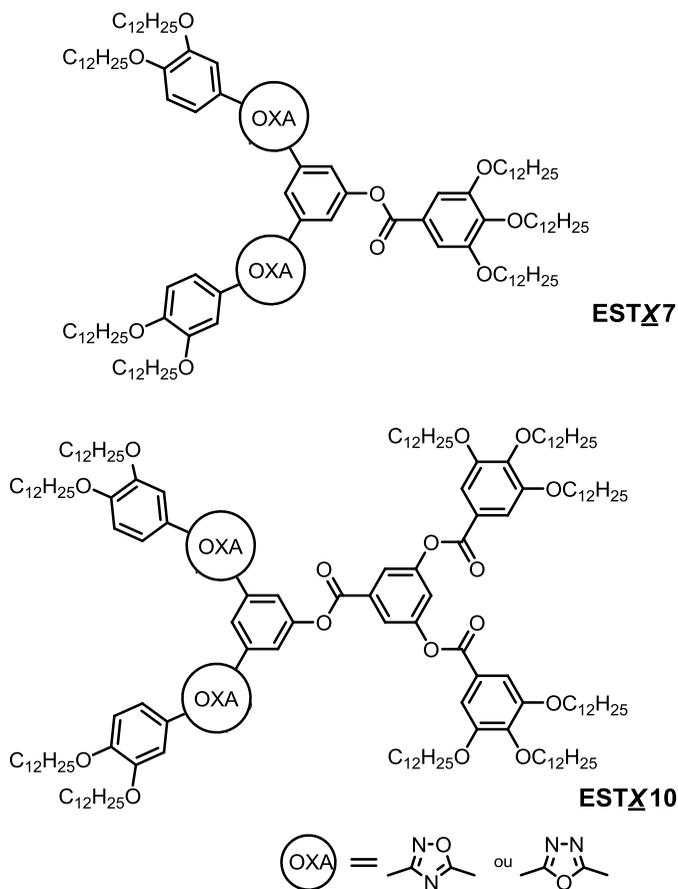


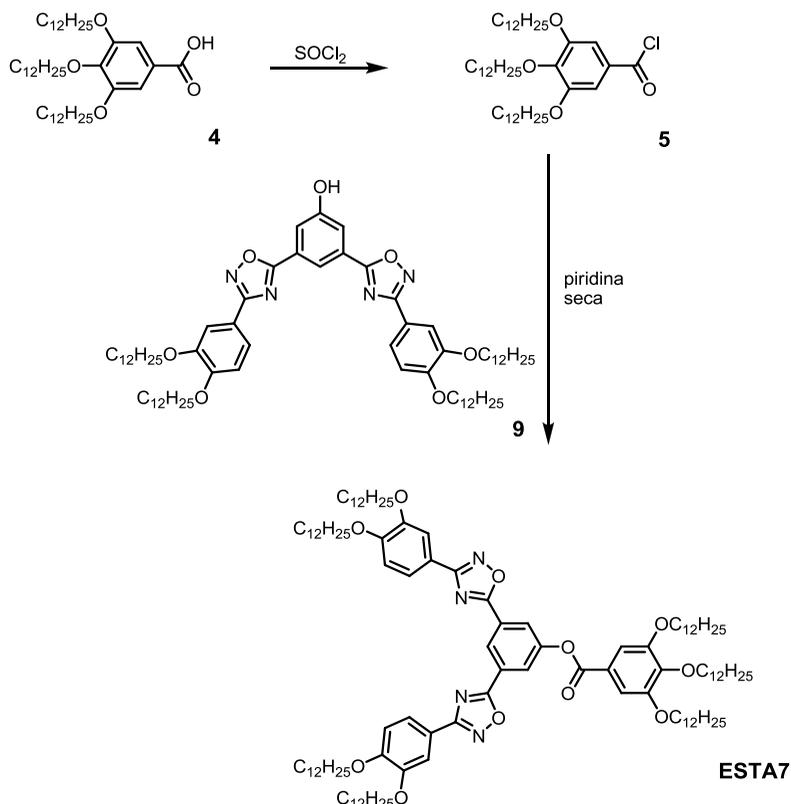
Figura 35 - Compostos com grupos conectores do tipo éster.

Os compostos a serem sintetizados estão apresentados na figura acima, as moléculas serão nomeadas EST-X-n, onde EST representa os grupos conectores do tipo éster; “X” = A ou B que representam os heterociclos 1,2,4-oxadiazol ou 1,3,4-oxadiazol, respectivamente, essa nomenclatura foi escolhida para que desta forma a ordem numérica fosse representada pela ordem alfabética; e “n” é o número de cadeias

presentes nos compostos finais, estes podendo ter sete ou dez cadeias carbônicas dodecilóxi.

3.3.1 Síntese e Caracterização dos Ésteres Discóticos

O Esquema 13 apresenta a rota sintética a ser seguida com o intuito de sintetizar o éster com sete cadeias alquílicas com o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, o composto **ESTA7**.



Esquema 13 – Rota sintética para o composto **ESTA7**.

A síntese se dá primeiramente pela conversão do ácido gálico alquilado (**4**) em seu respectivo cloreto de ácido (**5**). A carbonila ativada é capaz de reagir, por exemplo, com grupos fenólicos e desta forma unir

o derivado de ácido com um fenol (**9**), através de uma reação de esterificação.

A caracterização do composto **ESTA7** feita por RMN ^1H (Figura 36) e foi realizada em 400 MHz. Mostrou como esperado o hidrogênio do anel aromático entre os dois heterociclos como sendo o mais desblindado dentre os hidrogênios, ele é atribuído ao singlete que integra por 1H e que aparece em 8,64 ppm (**a**), seguido pelo outro hidrogênio do mesmo anel aromático como um singlete de integração 2H em 7,96 ppm (**b**). Os demais hidrogênios que também sofrem influência do heterociclo são os hidrogênios **c** e **d**, portanto se observam na região de campo mais baixo, que se diferenciam pois o hidrogênio **c** em 7,78 ppm se desdobra em dubletos em função do acoplamento spin-spin do hidrogênio vizinho, o hidrogênio **d** em 7,69 ppm aparece como um singlete, e ambas as integrais apontam 2H para estes sinais. Também neste anel benzênico vizinho ao heterociclo há outro dublete em 7,00 ppm com 2H atribuídos aos hidrogênios **f**. No sinal de clorofórmio há uma pequena deformação que pode indicar a possibilidade de haver algum sinal sobreposto, e no espectro ocorre a ausência do singlete de integração 2H correspondente aos hidrogênios provenientes do anel aromático do ácido, sendo assim, atribui-se a dois hidrogênios (2H) o deslocamento de 7,28 ppm. O sinal em torno de 4.10 ppm integra por 14H, correspondente aos hidrogênios das cadeias alquílicas vicinais ao oxigênio, o responsável pelo efeito de desblindagem.

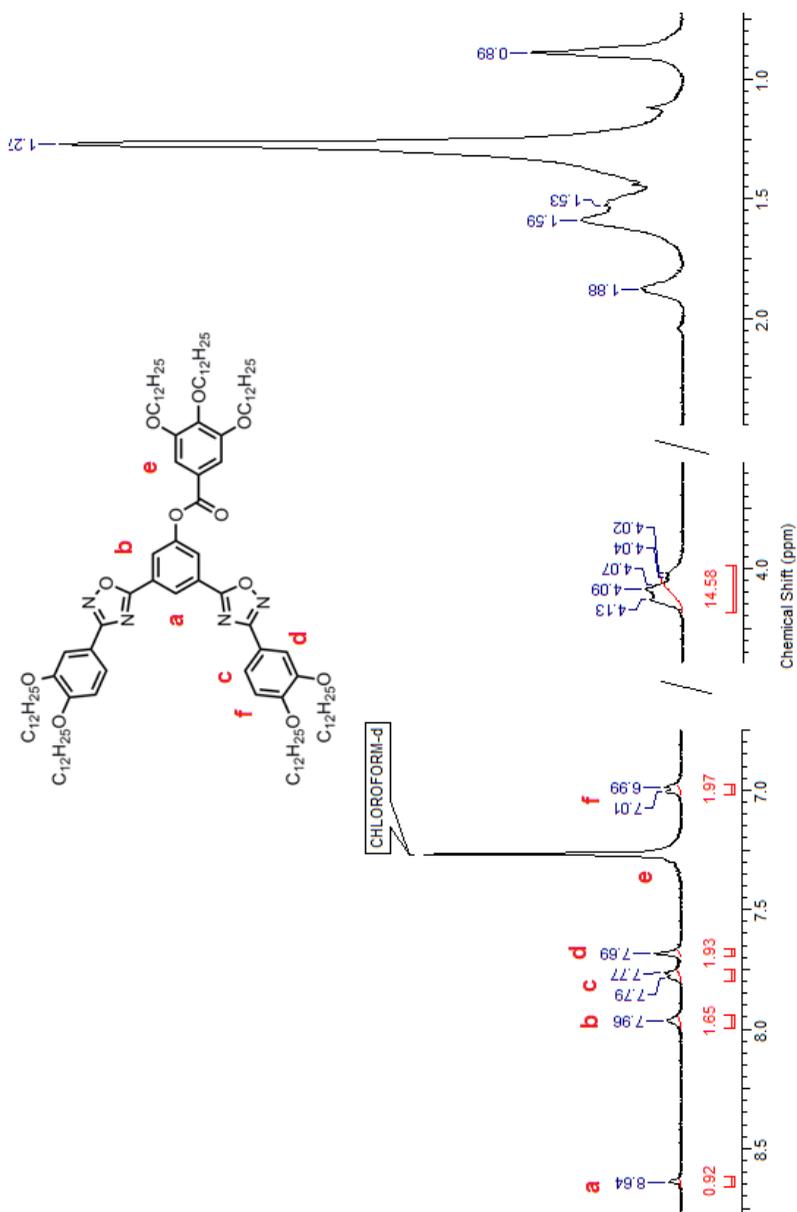
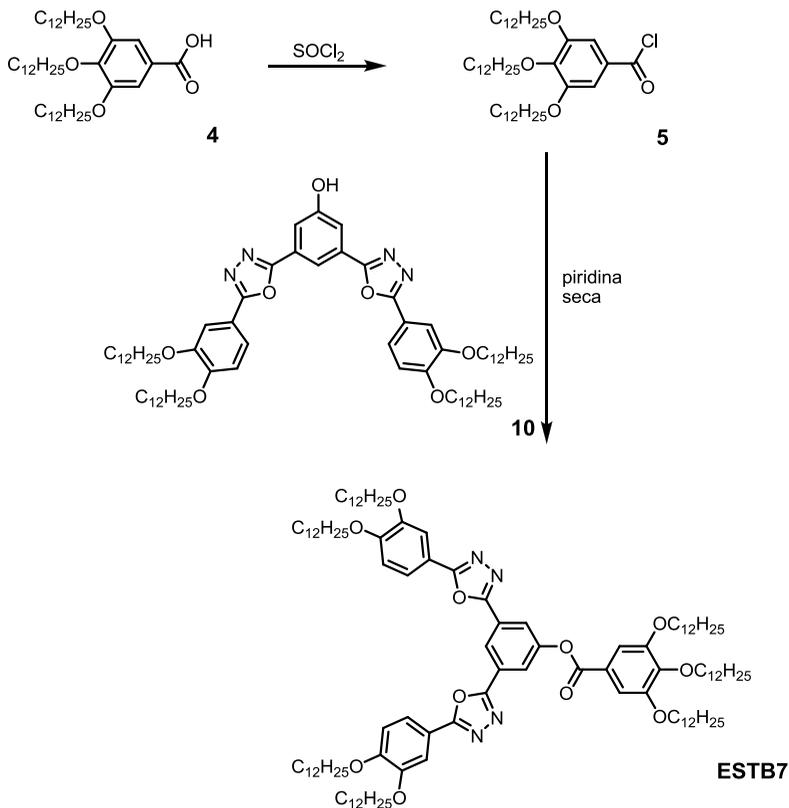


Figura 36 - Espectro de RMN ^1H do ESTA7 em CDCl_3 (400 MHz).

A síntese do composto **ESTB7** foi feita de forma análoga a do **ESTA7**, porém utilizando o isômero 1,3,4-oxadiazol (**10**) como mostra a rota sintética apresentada no Esquema 14.



Esquema 14 - Rota sintética para o composto **ESTB7**.

De maneira análoga, o composto **ESTB7** foi sintetizado e o espectro de RMN ^1H em 400 MHz é apresentado na Figura 37, o qual segue o mesmo padrão do RMN do composto **ESTB7**. Na região de campo mais baixo observa-se um singlete de integração 1H em 8,36 ppm atribuído ao hidrogênio **a**, seguido por outro singlete que integra por 2H em 8,26 ppm, atribuído ao hidrogênio (**b**) do mesmo anel aromático, ressalta-se que o mesmo hidrogênio do composto anterior aparecia em 7,96 ppm. Os demais hidrogênios que também sofrem a influência do heterociclo se observam na região de campo mais baixo,

eles são os hidrogênios **c** e **d**, que se diferenciam, pois o hidrogênio **c** se apresenta como um dubleto em 7,70 ppm e o hidrogênio **d** como um singleto, ambos com integração 2H. Também neste anel benzênico vizinho ao heterociclo se observa outro dubleto em 6,98 ppm com integração 2H atribuídos aos hidrogênios **f**. Na região dos aromáticos se observa um singleto em 7,30 ppm com integração 2H que são atribuídos aos hidrogênios do anel aromático provindo do ácido. E por último, o sinal em torno de 4,08 ppm integra por 14H, atribuídos aos hidrogênios das cadeias alquílicas vicinais ao oxigênio (-OCH₂-).

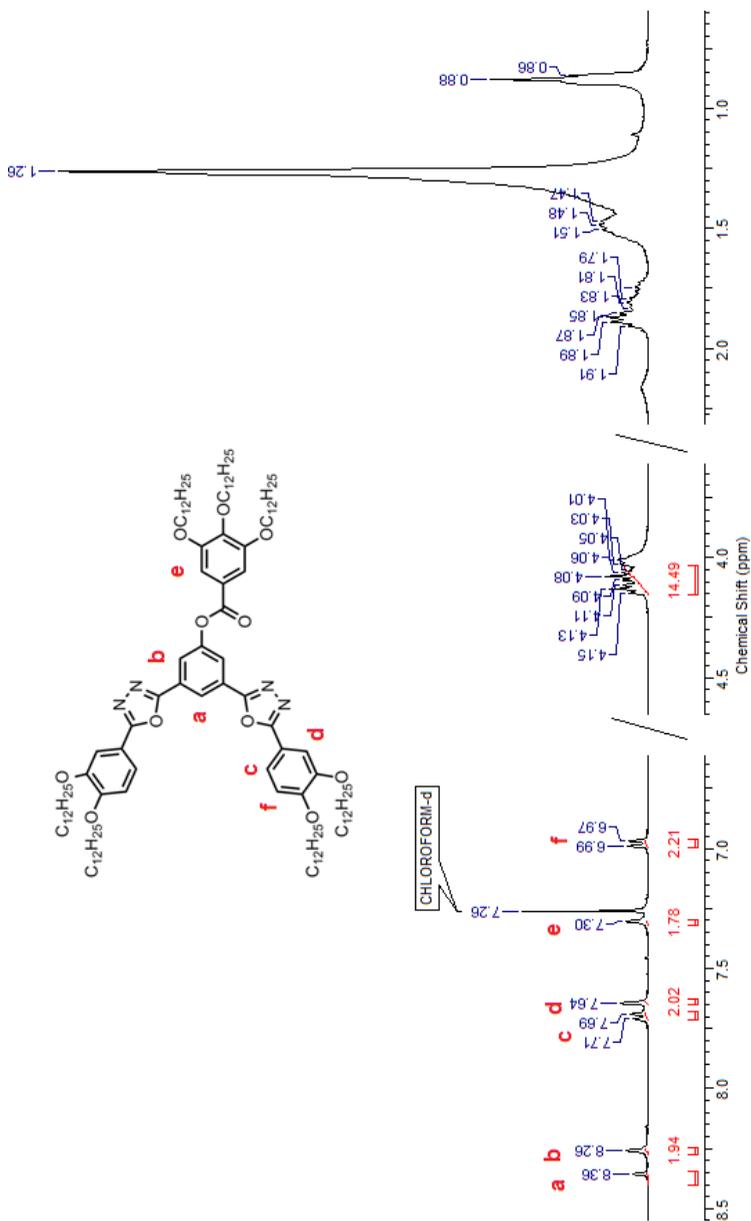
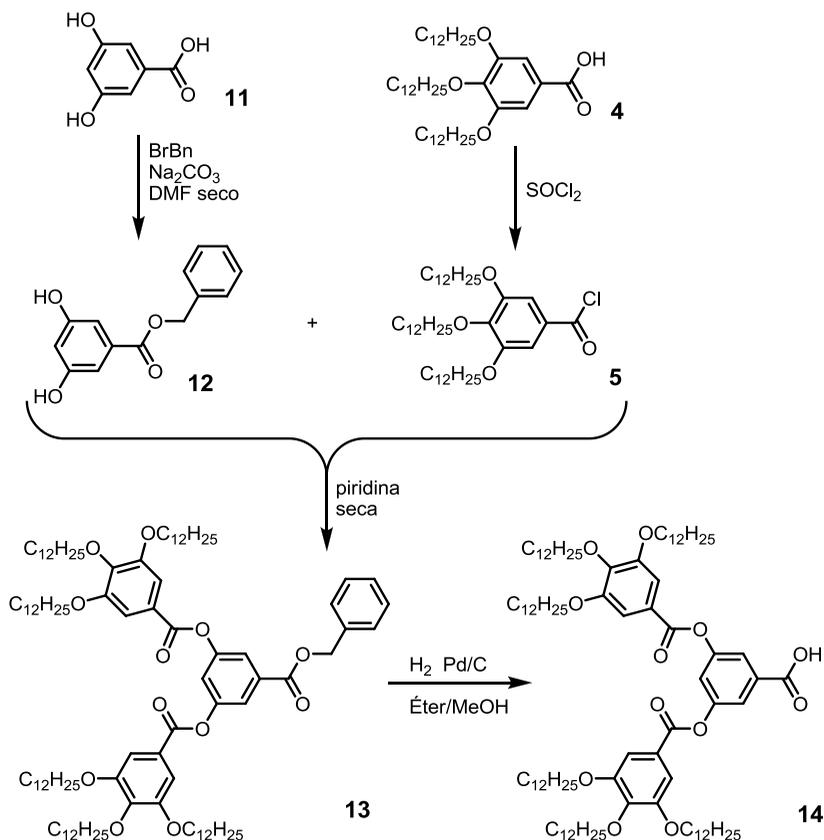


Figura 37 - Espectro de RMN ^1H do composto **ESTB7** em CDCl_3 (400 MHz).

Com o fim da caracterização dos ésteres discóticos com sete cadeias alquílicas passou-se para a síntese dos ésteres finais, com o centro rígido ainda maior.

Os derivados de oxadiazol foram esterificados com ácidos maiores, desta vez, usou-se ácidos com seis cadeias alquílicas do tipo dodecilóxi, para que os ésteres finais apresentassem desta vez dez cadeias alifáticas no total. A rota sintética para a preparação do novo ácido que é apresentada no Esquema 15.

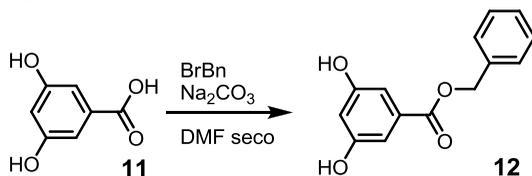


Esquema 15 – Síntese do ácido com seis cadeias alquílicas.

A síntese do ácido com seis cadeias alquílicas (14) começa com a reação de benzilação do ácido 3,5-dihidroxibenzoico (11) com o brometo de benzila. Uma vez este éster benzílico sintetizado, ele foi

reagido com o cloreto de ácido (**5**), derivado do ácido gálico já descrito, o qual reage com o 3,5-dihidroxibenzoato de benzila (**12**). A reação de esterificação gera um éster benzílico ainda maior, o qual é submetido a uma reação de hidrogenólise para resultar em um ácido carboxílico com seis cadeias alquílicas.

A síntese do composto 3,5-dihidroxibenzoato de benzila (**12**) se deu com o ácido 3,5-dihidroxibenzoico (**11**) sendo reagido com brometo de benzila recém-preparado⁴¹ (a partir do álcool benzílico) na presença de carbonato de sódio e em dimetilformamida seca (DMF) como mostra o Esquema 16.



Esquema 16 – Síntese do 3,5-dihidroxibenzoato de benzila.

O RMN ¹H do composto obtido é mostrado na Figura 38. Podemos atribuir os hidrogênios fenólicos (-OH) na região de campo mais baixo, em 9,65 ppm (**a**) com integração 2H, seguido por um multiplete com integração 5H em 7,43 ppm atribuídos aos hidrogênios do sistema aromático fenila (**b**). Em 6,86 ppm se observa um singlete com integração 2H, atribuído ao hidrogênio (**c**) do anel benzênico do ácido e o sinal em 6,44 ppm com integração de 1H é atribuído a um hidrogênio (**d**) entre as hidroxilas, um pouco mais blindado que os demais hidrogênios aromáticos. E por fim, em 5,28 ppm se observam os dois hidrogênios metilênicos (-CH₂-) do grupo benzil (**e**).

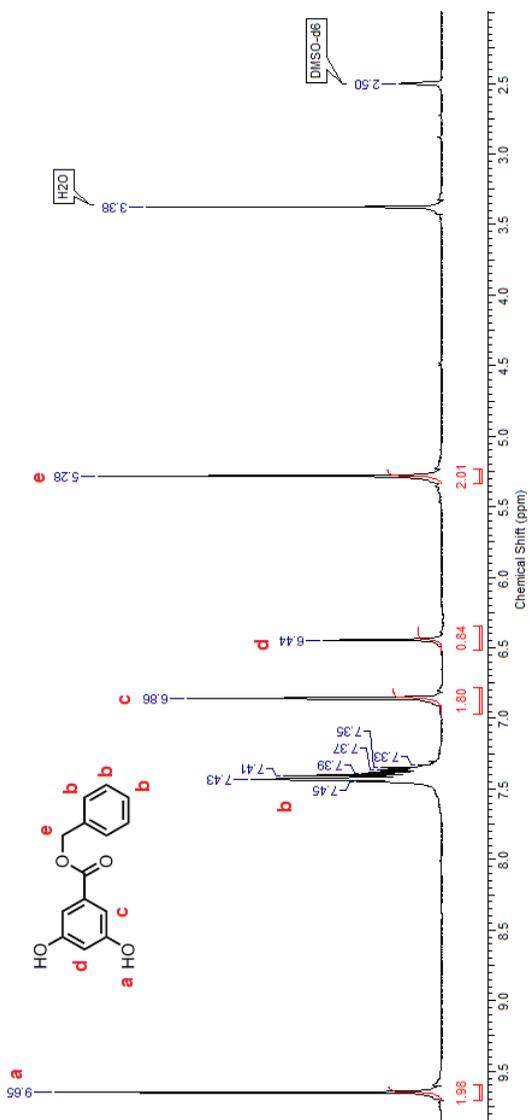
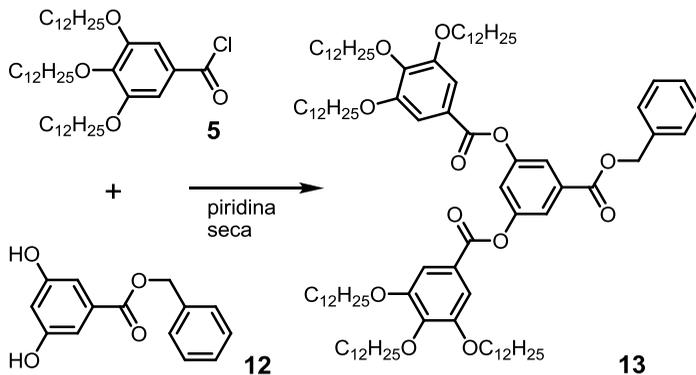


Figura 38 - Espectro de RMN ^1H do 3,5-dihidroxiobenzoato de benzila em DMSO-d_6 (400 MHz).

Após a preparação do éster benzílico, 3,5-dihidroxiobenzoato de benzila, o mesmo foi reagido com o cloreto derivado do ácido gálico (5)

em uma reação de esterificação, onde o cloreto já alquilado com uma cadeia alifática de doze átomos de carbono, reage na proporção de 2:1 formando o composto o bis-3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 5-(benziloxicarbonil)-1,3-fenileno, conforme o Esquema 17.



Esquema 17 - Síntese do composto bis-3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 5-(benziloxicarbonil)-1,3-fenileno.

O composto é sintetizado através da reação de esterificação entre os cloretos de ácido (**5**) e o composto 3,5-dihidroxi benzoato de benzila (**12**) que possui duas hidroxilas fenólicas livres. A reação de esterificação foi realizada com uma razão molar 2:1 (cloreto de ácido: fenol) com alto rendimento e nos fornece agora dois tipos de grupos éster, um entre os derivados dos ácidos gálico e 3,5-dihidroxi benzoico e o outro é o éster benzílico. O RMN ^1H é apresentado na Figura 39.

Pode-se notar no espectro de RMN ^1H da molécula **13** o desaparecimento dos picos de 9,65 ppm atribuídos aos hidrogênios fenólicos, os hidrogênios **a** aparecem na forma de dupletos na região de campo mais baixo do espectro. Os hidrogênios tanto do grupo metilênico da benzila, quanto os hidrogênios aromáticos provenientes do ácido gálico saem sobrepondo-se em um multiplete na região de 7,37 e 7,44 ppm, embora o espectro não apresente uma resolução capaz de separar estes sinais bem próximos, o sucesso da síntese pode ser observado pela ausência dos hidrogênio fenólicos provenientes do éster benzílico (**12**) e pelo aparecimento dos picos correspondentes às cadeias alifáticas provenientes dos derivados de ácido gálico (**5**).

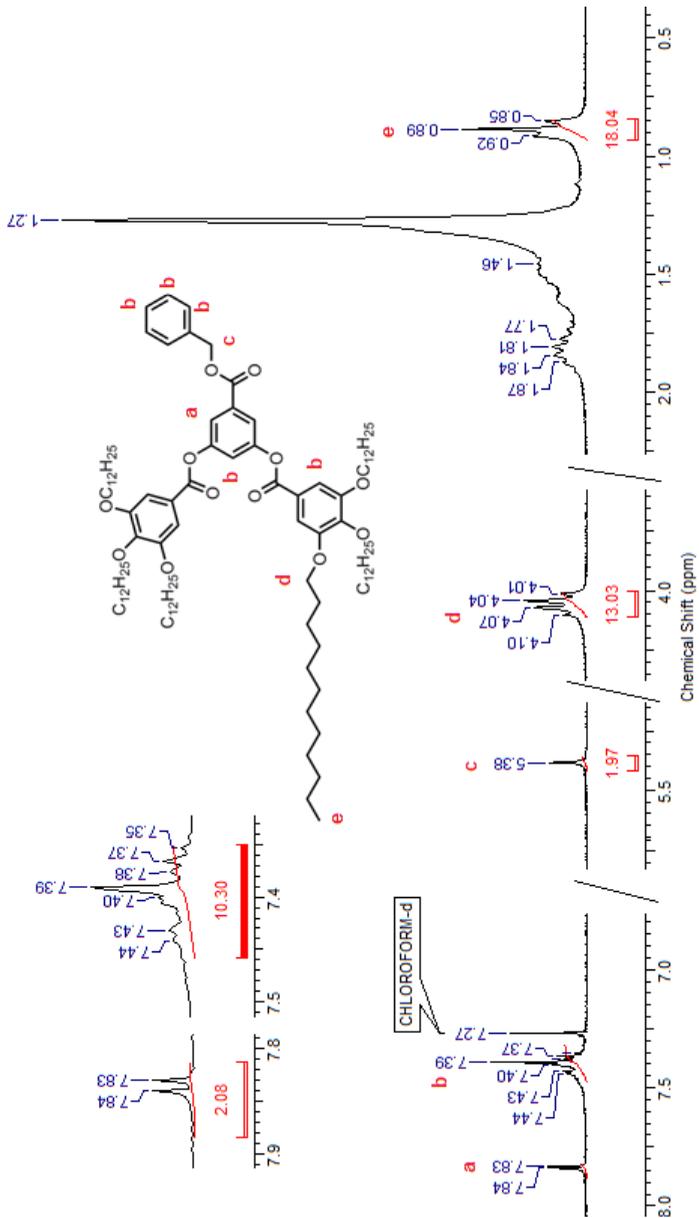
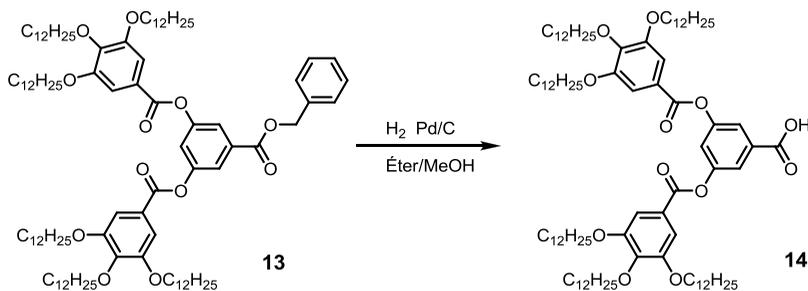


Figura 39 - Espectro de RMN ^1H da esterificação com o éster benzílico em CDCl_3 (200 MHz).

O grupo protetor (benzila) se fez necessário para fazer a esterificação e evitar que na quebra dos ésteres durante a desproteção. Na literatura há metodologias que suportam a desproteção do grupo benzil por meio de hidrólise básica. Porém, sabendo-se que a desbenzilação do éster benzílico pode ser feita de forma suave por hidrogenólise na presença de paládio suportado em carbono (Esquema 18) sem que haja formação de subprodutos, utilizou-se esta metodologia.



Esquema 18 - Hidrogenólise do éster benzílico.

Após a reação de hidrogenólise do éster benzílico, foi realizada a caracterização por RMN ¹H (Figura 40), a qual apresenta um dubleto em 7,88 ppm com integração de 2H, atribuído aos hidrogênios vizinhos ao grupo ácido no anel benzênico central (**a**). Em 7,43 ppm com integral de 1H aparece um tripleto atribuído a hidrogênio (**b**) quase sobreposto ao singlete em 7,41 ppm que integra por 4H dos hidrogênios dos derivados do ácido gálico (**c**). Em 4,05 ppm se observam hidrogênios metilênicos vizinhos ao oxigênio que estão se sobrepondo, se apresentando na forma de multipletos.

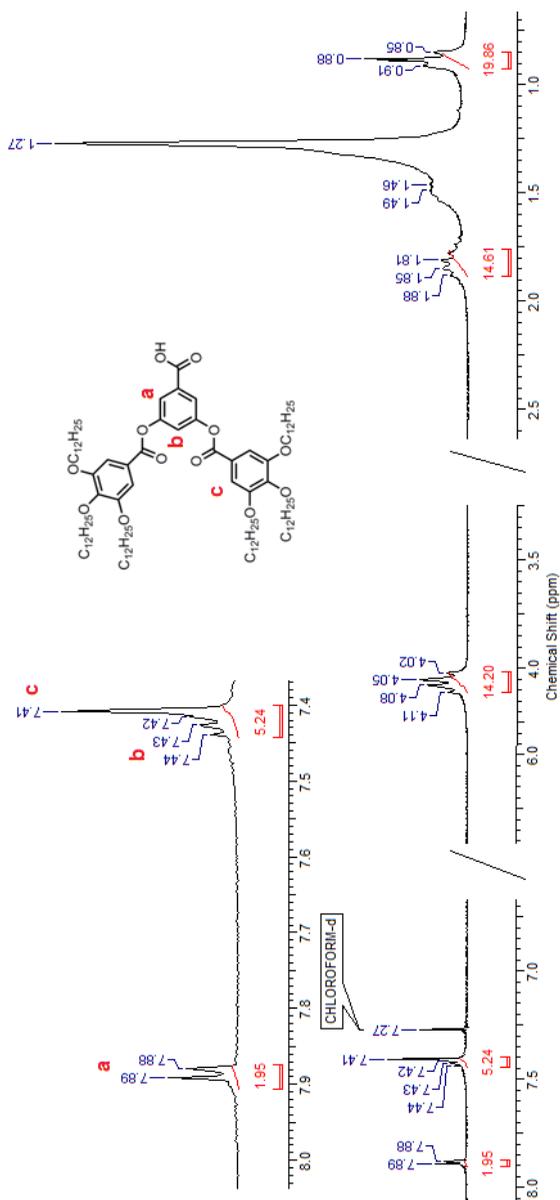


Figura 40 - Espectro de RMN ^1H após a hidrogenólise do éster benzílico em CDCl_3 (200 MHz).

de 7,73 ppm integra por 2H é atribuído ao hidrogênio (**d**), compatível com a constante de acoplamento $J = 8,02$ Hz do hidrogênio **h** em 6,96 ppm e integração 2H. Em 7,64 ppm temos os dois hidrogênios vindos do ácido (**e**) e atribui-se o singleto em 7,40 ppm que integra para 4H aos hidrogênios vindos dos ácido gálico (**f**). O pico em 4,07 ppm é atribuído aos 20H metilênicos ligados ao oxigênio das cadeias alquílicas, importante salientar o tripleto em 0,88 ppm, embora um pouco distorcido em função das cadeias se situarem em ambientes químicos ligeiramente diferentes, apresenta integração de 30H.

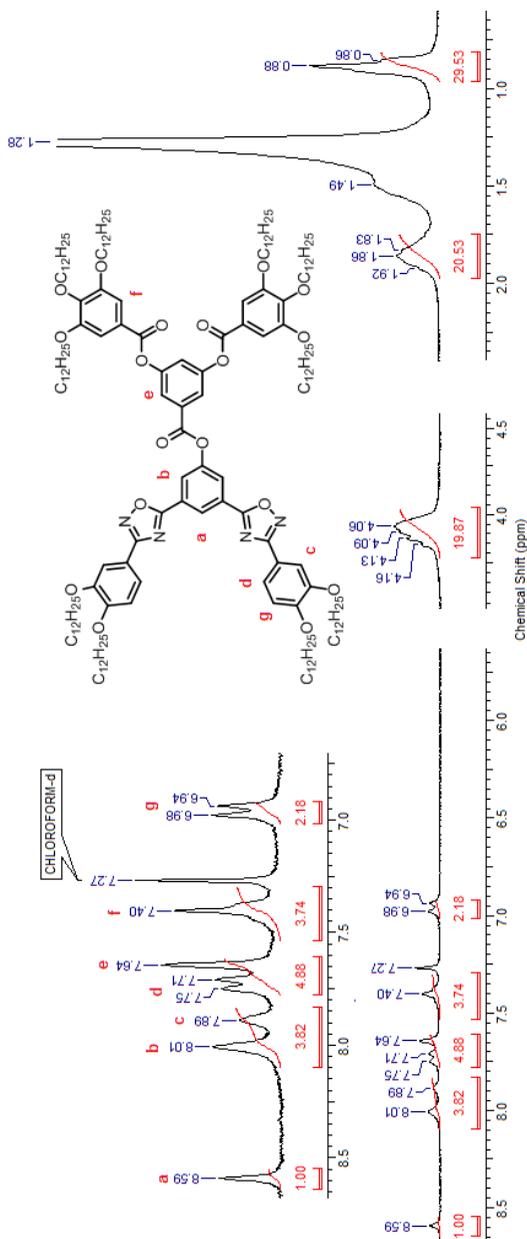
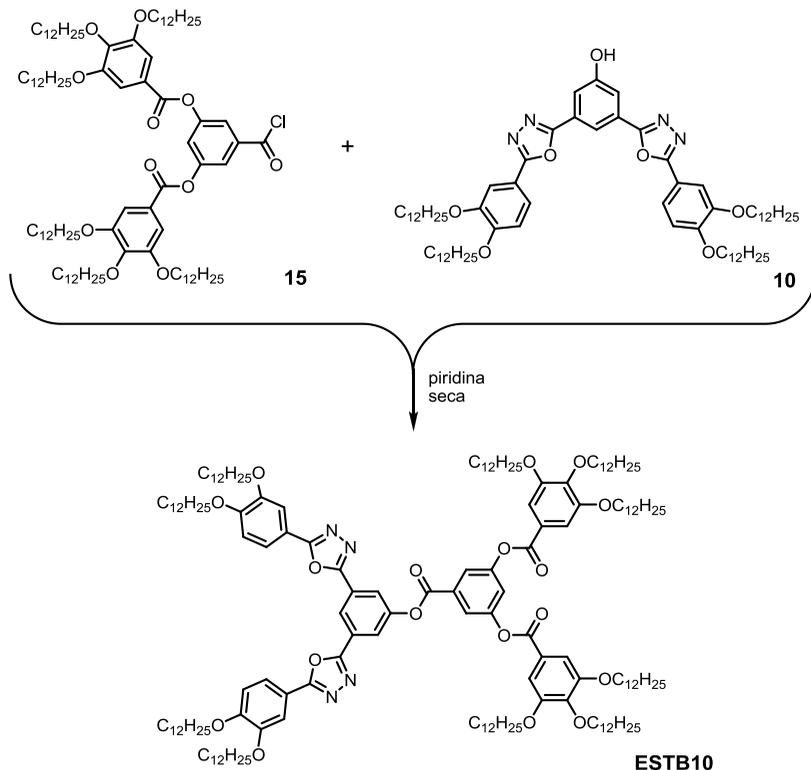


Figura 41 - Espectro de RMN ^1H do composto **ESTA10** em CDCl_3 (200 MHz).

O composto **ESTB10** foi sintetizado utilizando a mesma metodologia já descrita para a síntese do **ESTA10**, porém utilizando o isômero 1,3,4-oxadiazol como mostra o Esquema abaixo (Esquema 20).



Esquema 20 - Síntese do éster ESTB10.

O RMN ^1H na Figura 42 apresenta um singleto com integração 1H em 8,35 ppm atribuído ao H (a), muito próximo observa-se outro singleto em 8,32 ppm com integral de 2H e é atribuído ao H (b). Em um campo um pouco mais alto atribui-se o singleto de integração 2H aos hidrogênios (c) dos anéis benzênicos vizinhos aos heterociclos. O dubleto em 7,70 ppm integra por 2H, apresenta um $J = 8,6$ Hz é atribuído ao hidrogênio (d), compatível com a constante de acoplamento J do hidrogênio h em 6,98 ppm e integração 2H. Em 7,64 ppm temos os dois hidrogênios vindos do ácido (e) e por final, neste composto há a diferenciação dos hidrogênios f e g, onde o hidrogênio f vindo dos

derivados de ácido gálico se apresenta como um singleto em 7,41 ppm e o singleto do hidrogênio **g** entre os derivados do ácido gálico se apresenta como um pico de menor intensidade em 7,37 ppm.

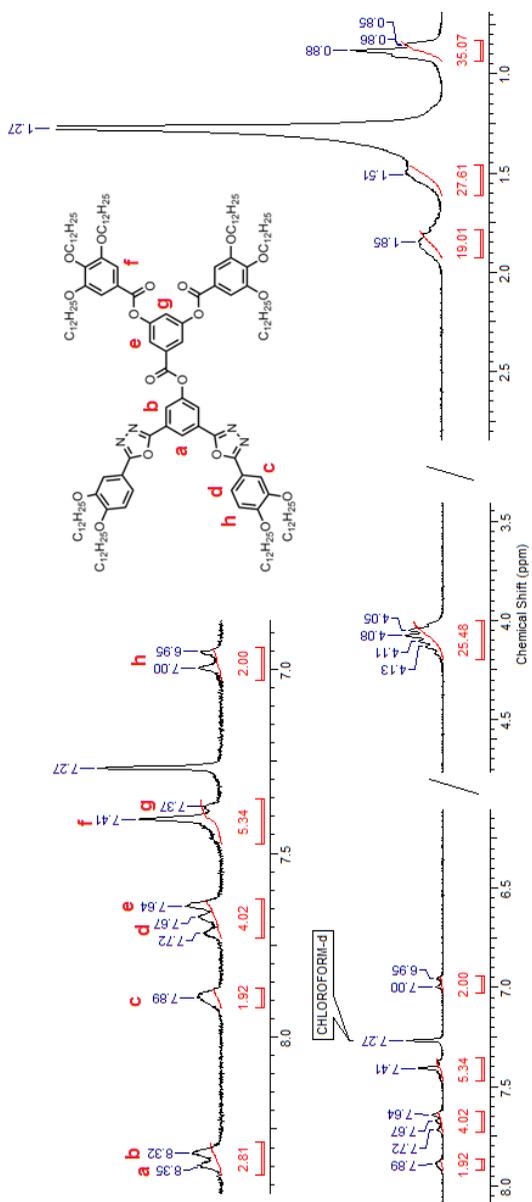


Figura 42 - Espectro de RMN ^1H do composto **ESTB10** em CDCl_3 (200 MHz).

Os compostos também foram estudados por espectrometria de infravermelho, e um fato chamou a atenção sobre o sucesso da síntese, a banda correspondente ao sinal da carbonila dos ésteres, não apresentou o perfil típico de grupo carbonila, ou seja, não se apresentou como uma banda estreita e muito intensa, e sim como uma banda um pouco mais alargada e fraca (Figura 43a), e como o RMN ^1H apresentava os deslocamentos químicos correto dos sinais, os compostos foram analisados no espectrômetro de massa com analisador de tempo de voo e ionização/dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-TOF). Na Figura 43b é mostrado os espectros obtidos para o composto **ESTB7** (Figura 43b).

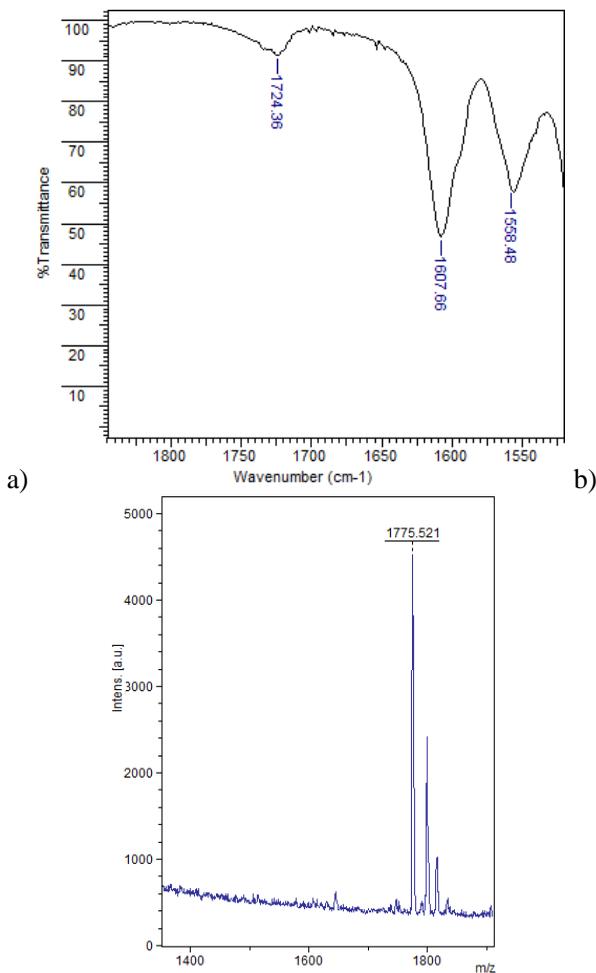


Figura 43 – a) Espectro de IV; b) espectro de MALDI-TOF do composto **ESTB7**.

A técnica de MALDI-TOF indicou um sinal em 1775,521 g.mol⁻¹ e a massa exata do íon molecular (M⁺) calculada pelo programa, ChemBioDraw Ultra 11.0, é de 1775,412 g.mol⁻¹, o que reafirma o sucesso da síntese do **ESTB7** pelo método da esterificação entre os fenóis com os cloretos de ácido.

A pequena intensidade da banda correspondente à carbonila se deve ao elevadíssimo massa molecular do composto, deu quando a mesma é comparada à moléculas de baixas massas molares, em uma

molécula de alta massa molar, fenômenos e interferências intra e intermolecular podem causar tal comportamento da banda da carbonila.

3.3.2 Propriedades Térmicas dos Ésteres Finais

Os ésteres sintetizados foram analisados em MOLP no intuito de verificar se os mesmos apresentavam comportamento mesomórfico, ou não, e com o auxílio da técnica de TGA foi possível determinar a estabilidade térmica dos mesmos. Os resultados de MOLP e TGA estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de MOLP e TGA para os ésteres finais.

Compostos	Faixa de Mesomorfismo (°C)	Comportamento na mesofase	Temperatura de degradação (°C) ^a
ESTA7	80,0 – 150,2	Birrefringente	298,6
ESTA10	86,0 – 178,0	Birrefringente	307,8
ESTB7	153,0 – 212,0	Birrefringente	355,1
ESTB10	74 – 154,2	Birrefringente	385,7

^aTGA feito em taxa de 10 °C·min⁻¹ no aquecimento e no resfriamento sob atmosfera de nitrogênio.

Através das análises de MOLP foi possível caracterizar os ésteres finais como cristais líquidos. As texturas apresentadas nas mesofases indicaram que as moléculas de forma discótica estariam se alinhando espontaneamente com influência somente da temperatura, sendo assim, os cristais líquidos termotrópicos aqui sintetizados foram classificados como colunares.

Através do aparelho de MOLP, foram tiradas algumas microfotografias das texturas apresentadas pelas mesofases dos respectivos compostos, as quais auxiliaram na caracterização do tipo de mesofase, as quais estão apresentadas na Figura 44.

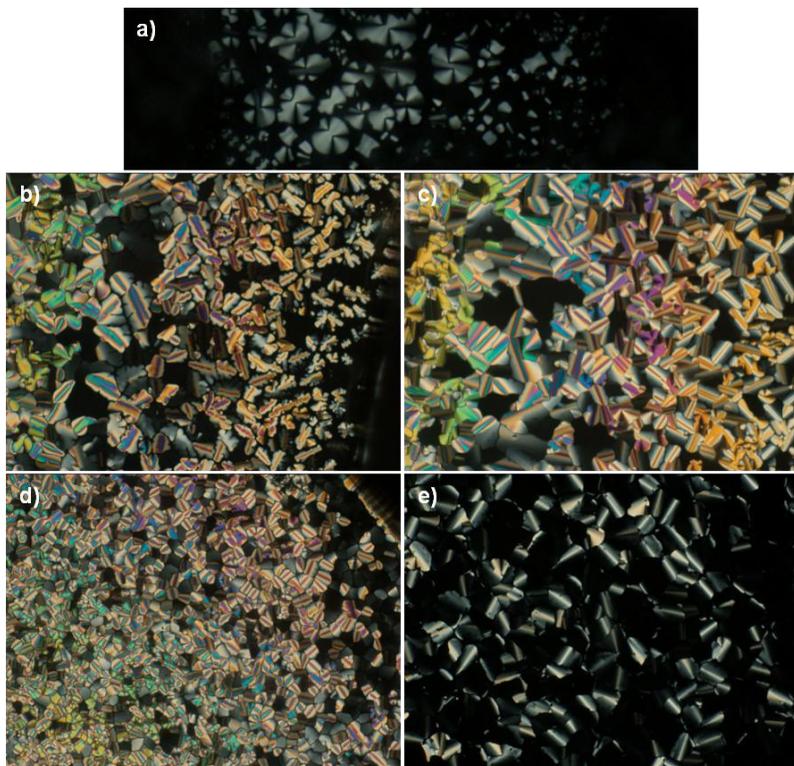


Figura 44 - Microfotografias do composto; a) **ESTB10** (aumento = 20x) T = 153 °C (resfriamento). b) e c) **ESTB7**, (aumento = 20x) T = 193 °C (resfriamento). d) **ESTA10** (aumento = 20x) T = 136 °C (resfriamento). e) **ESTA10** (aumento = 20x) T = 136 °C (resfriamento). Todas as microfotografias apresentando texturas típicas de mesofase colunar.

A estabilidade térmica dos compostos também foi estudada por TGA. O termograma é mostrado na Figura 45. As moléculas que possuem o heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram as que se apresentaram com maior resistência a temperatura, decompondo a partir de 355 °C, enquanto que as moléculas com o heterociclo 1,2,4-oxadiazol mostraram estabilidade térmica até aproximadamente 300 °C.

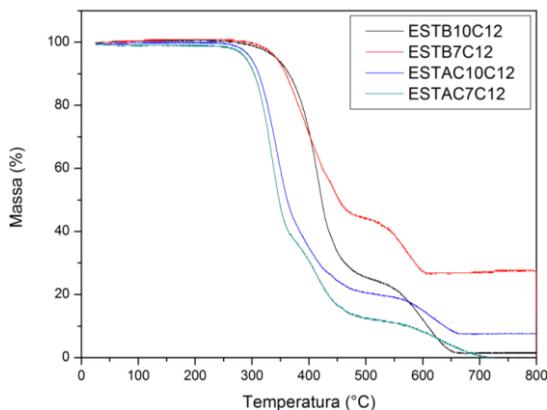


Figura 45 - Termograma do TGA dos compostos finais feito sob atmosfera de nitrogênio e taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Uma vez estudado os compostos através das técnicas descritas a cima, faz-se necessário o uso da análise de DSC, onde é possível analisar todas as transições térmicas dos compostos. Os dados de DSC estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Tabela das análises de DSC para os ésteres finais.

Compostos	Transição	T(aquecimento) ^a /(ΔH^b)	T(resfriamento) ^a /(ΔH^b)
ESTA7	Cr – Cr ₁	68,5 (7,27)	
	Cr ₁ – Col ₁	79,6 (48,15)	
	Col ₁ – Col ₂	91,8 (16,06)	
	Col ₂ – I	132,1 (1,13)	52,4 (53,48)
ESTA10	Cr – Col ₁	64,1 (5,00)	29,2 (7,07)
	Col ₁ – Col ₂		69,3 (2,12)
	Col ₂ – I	166,9 (0,46)	*
ESTB7	Cr – Cr ₁	89,9 (2,60)	74,9 (3,80)
	Cr ₁ – Cr ₂	110,6 (7,30)	101,1 (6,24)
	Cr ₂ – Cr ₃	138,4 (1,98)	130,9 (2,63)
	Cr ₃ – Col	162,2 (49,73)	148,4 (52,13)
	Col – I	207,3 (5,32)	206,5 (5,37)
ESTB10	Cr – Col	71,5 (75,5)	
	Col – I	161,9 (39,06)	142,6 (35,00)

^a Temperaturas expressas em $^{\circ}\text{C}$. ^b Valores de entalpia expressos em termos de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo observados no DSC em taxas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

As análises de DSC corroboram com algumas propriedades observadas no MOLP. Tomaremos como exemplo algumas das análises para mostrar o que acontece com o composto entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico.

Nas duas análises de DSC do composto **ESTB7** (Figura 46), tem-se cada ciclo diferenciado pela cor, em preto e verde tem-se as curvas de aquecimento dos primeiro e segundo ciclos, respectivamente, e em vermelho e azul seus resfriamentos também nos primeiro e segundo ciclos, respectivamente. A análise deste termograma nos permite visualizar de forma mais quantitativa as transições observadas no MOLP. Nas temperaturas mais baixas temos uma transição do tipo cristal-cristal ($Cr-Cr_1$) em 89,9 °C, sua baixa energia ($2,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sugere que esta energia seja devido a rearranjos e modificações pré-transicionais, não uma cristal-cristal pura. Esse tipo de transição, que se repete em mais duas outras temperaturas, 110,6 °C com $7,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e também em 138,4 °C com $1,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na temperatura de 162,2 °C tem-se a fusão, onde passa da fase cristalina para a mesofase colunar, este processo tem uma absorção de energia de $49,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que significa que os compostos tiveram que absorver uma quantidade de energia considerável para passar do estado sólido cristalino para a mesofase. Na temperatura de 207,3 °C o composto passa do estado mesomórfico para o estado líquido isotrópico absorvendo uma energia de $5,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que indica um baixo nível organizacional das moléculas na mesofase.

Como pode-se a análise por DSC é reprodutível e o composto apresenta suas propriedades tanto no aquecimento quanto no resfriamento, com isso temos mesofase e transições enantiotrópicas, que são as que acontecem tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

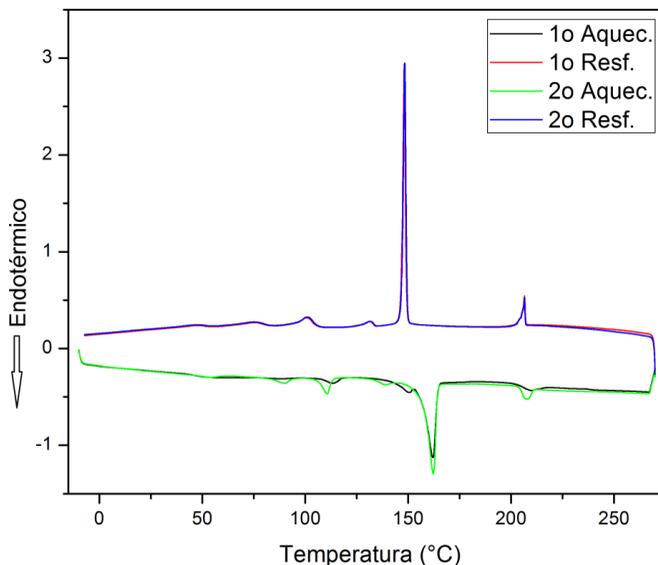


Figura 46 - Termograma do composto **ESTB7** a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio.

Um fato observado no composto **ESTA10** que chama a atenção é a baixa intensidade da banda de energia da passagem da mesofase colunar para o líquido isotrópico e a ausência de um sinal correspondente à entalpia da passagem do estado líquido isotrópico para a mesofase colunar no resfriamento. Tal comportamento sugere que a mesofase esteja em uma mesofase altamente desorganizada⁴², por isso não é observado a banda de energia de transição do líquido isotrópico para a mesofase colunar, pois a transferência de energia se dá de forma lenta e gradual. Porém, a transição do isotrópico para a mesofase colunar é observada por MOLP e as análises de XRD, que foram feitas em diversas temperaturas, confirmam tal fato. Na sequência é apresentado na Figura 47 o estudo por XRD obtido à temperatura de 145 °C onde foi caracterizada a mesofase Col_h comprovando este comportamento.

3.3.3 Estudos de Raio-X

As mesofases observadas por MOLP, com texturas características de cristais líquidos colunares foram confirmadas através da análise de XRD, na qual as amostras foram aquecidas até o ponto de fusão e resfriadas até as suas respectivas mesofases. Os valores observados (d , obs) foram determinados através da aplicação da Lei de Bragg (Eq. (2)) aos ângulos difratados θ e estão resumidos na Tabela 5, onde os valores calculados (d , calc) e a constante de rede (a) também são apresentados. A Figura 47 ilustra a disposição dos índices de Miller em uma mesofase.

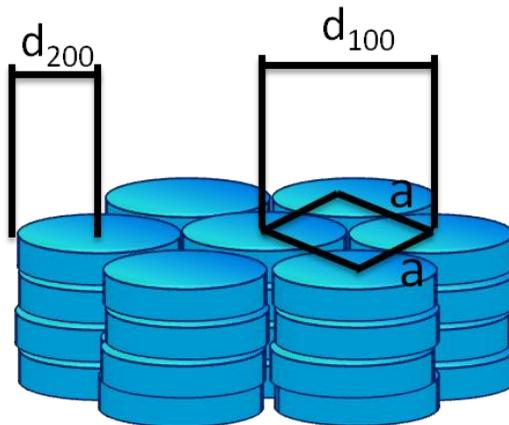


Figura 47 - Índices de Miller.

Tabela 5 - Parâmetros de rede medidos por XRD para os mesógenos contendo o heterociclo 1,2,4 e 1,3,4-oxadiazol.

Comp.	Mesofase	Índices de Miller	d , obs (Å)	d , calc (Å)	Parâmetro de Cella (Å)	L , ^a calc (Å)
ESTA7	Col a 150 °C	100 halo alquil π - π stacking	34,5 4,3 3,5	34,5	$a = 39,84$	48,2
ESTA10	Col _h a 145 °C	100 halo alquil π - π stacking	33,0 4,6 3,5	33,0	$a = 38,11$	49,0
ESTB7	Col _h a 210 °C	100 200 halo alquil	33,8 17,1 4,7	33,8 16,9	$a = 39,03$	48,2
ESTB10	Col a 140 °C	100 halo alquil	34,5 4,7	34,5	$a = 39,84$	49,0

O difratograma do composto **ESTA10**, obtido na temperatura de 145 °C (Figura 47), apresentam apenas um pico de alta intensidade na região de baixo ângulo, atribuído como (10) ($d = 33,0$ Å), o qual confirma a mesofase como sendo hexagonal. A partir desse pico intenso é possível calcular a constante de rede (a), a qual corresponde à distância entre os centros de duas colunas vizinhas⁴³ (Eq. (4)):

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200}) \quad (4)$$

onde n é o número de índices de Miller utilizados na equação, pois, o número de reflexões observadas no difratograma pode variar para cada composto, por exemplo, apenas o composto **ESTB7** (Figura 48) apresenta duas reflexões na região de baixo ângulo que foram possíveis de serem indexadas e atribuídas aos índices de Miller (100) e (200). Para as fases colunares hexagonais é comum aparecer apenas um índice de Miller (100) bem definido e de alta intensidade na região de baixo

ângulo. O composto **ESTA7** apresenta um difratograma característico de uma mesofase colunar, porém as informações obtidas na região de baixo ângulo não são suficientes para identificar qual tipo de mesofase colunar o material exibe.

Os difratogramas dos compostos **ESTA7** e **ESTA10** apresentam um halo em aproximadamente 3,5 Å relacionado à distância de empilhamento (h) dos núcleos aromáticos, devido às interações π - π stacking entre os mesógenos vizinhos dentro de uma mesma coluna. Desta forma, a coluna é designada como ordenada.

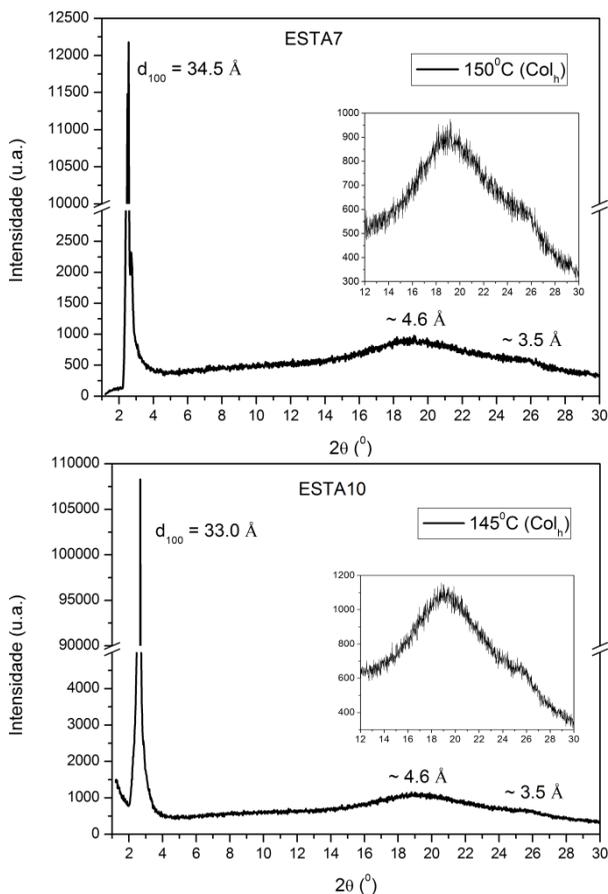


Figura 48 - Difratograma dos compostos **ESTA7** e **ESTA10** na mesofase ($T = 150$ e $145 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente).

O difratograma do composto **ESTB7** (Figura 48), apresenta um pico de reflexão na região de baixo ângulo atribuído como (100) ($d = 33,8 \text{ \AA}$) e um pico de baixa intensidade referente a reflexão (200) ($d = 17,1 \text{ \AA}$), com a razão entre os picos de $1:\sqrt{4}$, indexação típica de uma mesofase discótica colunar hexagonal.

Analisando o difratograma do composto **ESTB10** (Figura 48) foi possível atribuir a reflexão (100) ($d = 34,5 \text{ \AA}$), porém os demais sinais que aparecem na região de baixo ângulo não apresentaram razões entre os picos características de uma mesofase Col_h , sendo assim, esta foi designada apenas como Col.

Para os quatro compostos finais desta série foi observado um sinal alargado em torno de $4,6 \text{ \AA}$, o qual está relacionado às distâncias laterais de curto alcance entre as cadeias alifáticas flexíveis de colunas vizinhas.

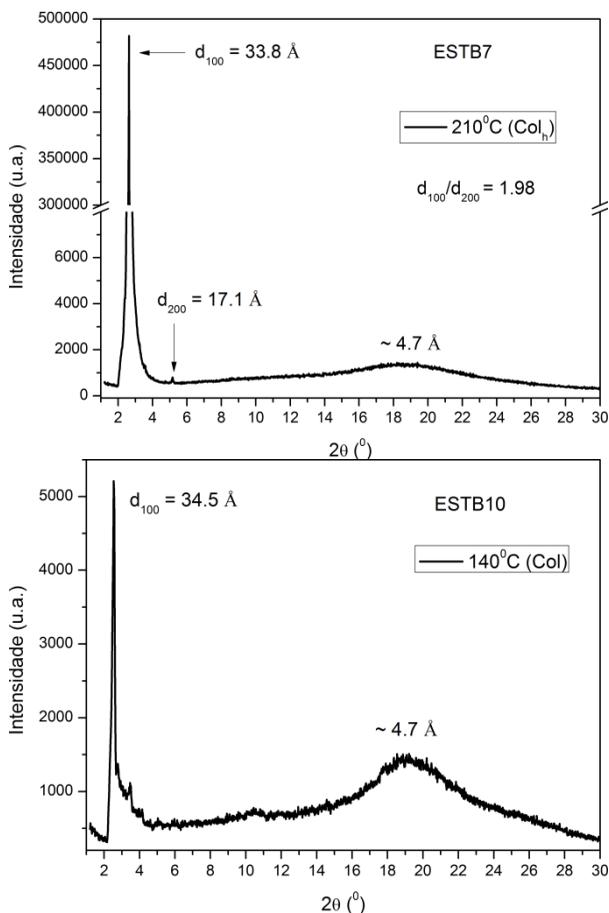


Figura 49 -Difratograma dos compostos **ESTB7** e **ESTB10** na mesofase ($T = 210$ e 140 °C, respectivamente).

Para determinar o número de moléculas (Z) em cada célula unitária da fase colunar é feito um cálculo a partir do valor das distâncias de empilhamento (h) através da Eq. (5). O parâmetro Z está relacionado com o número de Avogadro (N_A), o volume da célula unitária (V_{cel}), a densidade (ρ) e a massa molar (MM). A densidade (ρ) para esses compostos foi considerada como $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$.

$$Z = \frac{N_A \cdot V_{cel} \cdot \rho}{MM} \quad (5)$$

O volume da célula unitária (Å^3), pode ser calculado pela Eq. (6).

$$V_{cel} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h \cdot 10^{-24} \quad (6)$$

Os resultados para os cálculos do número de moléculas por célula unitária, dos cristais líquidos colunares, estão resumidos na Tabela 6.

Os difratogramas dos compostos **ESTB7** e **ESTB10** não apresentaram o halo em torno de $3,5 \text{ Å}$, indicando a ausência de periodicidade entre as moléculas vizinhas dentro da coluna. No entanto é possível estimar estes valores através da Eq. (7) e obter, assim, um valor aproximado de quantas moléculas possui cada disco.

$$h = Z \cdot \frac{V_m}{S} \quad (7)$$

onde Z é o número de moléculas por unidade de disco (célula unitária), V_m é o volume molar, que pode ser calculado pela Eq. (8), e S corresponde a área da célula hexagonal bidimensional, obtida pela Eq. (9):

$$V_m = \frac{MM}{0,6022 \cdot \rho} \quad (8)$$

onde MM é a massa molar do composto e ρ é a densidade do material:

$$S = a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (9)$$

Os valores de a , MM , V_m , S , h e Z para os cristais líquidos estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Número de molécula por unidade de disco para os compostos colunares.

Comp.	Constante de rede (Å)	MM (g·mol ⁻¹)	V_m (Å ³)	S (Å ²)	h (Å)	Z
ESTA7	39,84	1776,7	2950,35	1374,38	3,5	1,63
ESTA10	38,11	2569,0	4266,02	1257,47	3,5	1,03
ESTB7	39,03	1776,7	2950,35	1319,18	4,5 ^a	2,0 ^a
ESTB10	39,84	2569,0	4266,02	1374,38	3,10 ^a	-

^aValores calculados em função da razão V_m/S

O valor estimado para **ESTB7** foi $h = 2,24.Z$ Å, desta forma é possível deduzir que um disco possui mais de uma molécula, levando em consideração que a distância de 2,24 Å é muito pequena para que as moléculas possam se acomodar dentro da coluna, porém é plausível que tenha duas moléculas formando uma unidade, ou seja, duas moléculas por disco analisado, ficando com uma distância de empilhamento de 4,48 Å. Este valor de h estimado é consistente com os valores descritos na literatura.

3.3.4 Propriedades Fotofísicas dos Ésteres Finais

A fim de se realizar as medidas de absorção, emissão e realizar os cálculos referentes a estas medidas, foi necessário escolher um padrão como referência para as amostras. Este padrão deve ser escolhido de forma a ter comprimento de onda de absorção máxima próximo ao dos compostos em questão, para que as respectivas absorções e emissões possam ser correlacionadas. Neste caso foi escolhido o padrão 2-(bifenil-4-il)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD) que é mostrado na Figura 49.

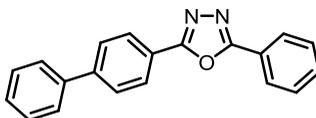


Figura 50 - Estrutura química do padrão escolhido, 2-(bifenil-4-il)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD).

Uma vez escolhido o padrão, foram realizadas as análises de absorção UV-vis e fluorescência em clorofórmio de grau espectroscópico e o espectro do UV-vis está apresentado na Figura 50.

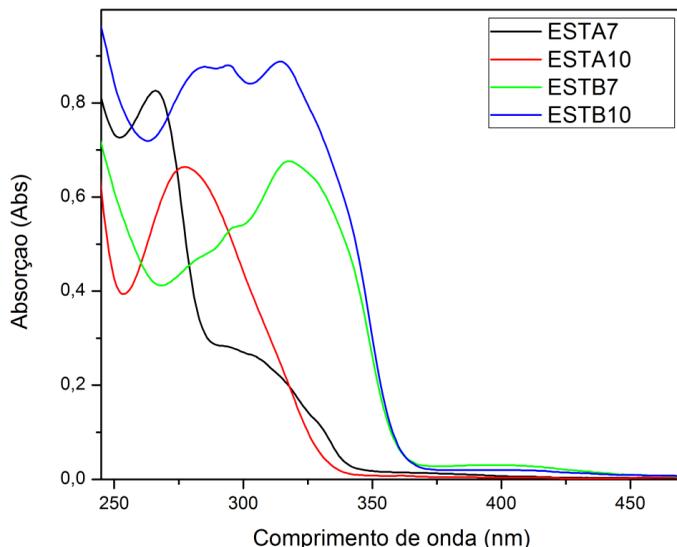


Figura 51 - Espectro de absorção UV-vis dos ésteres discóticos finais em clorofórmio, com concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

De acordo com o espectro pode-se observar que os compostos apresentaram comprimentos de onda máximo (λ) bem distintos. Pode-se comparar os isômeros derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, que estão com seus picos de máximo em regiões de menor comprimento de onda, com os ésteres discóticos derivados dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol, que apresentam um comprimento de onda para os picos de maior intensidade em comprimentos de onda maiores.

Os espectros de emissão foram feitos após a diluição das amostras para absorção de 0,05 de maneira análoga à já apresentada na análise dos compostos iônicos, e os espectros foram medidos com a excitação em 320 nm. A Figura 51 mostra o espectro de emissão.

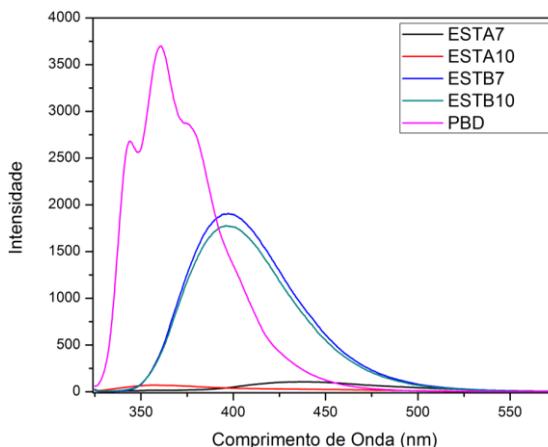


Figura 52 - Espectro de emissão dos ésteres finais e do padrão PBD em clorofórmio citação em 320 nm.

Observando o espectro de emissão da Figura 51 pode-se verificar que os compostos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol emitem na mesma região, 398 nm, com uma pequena diferença na intensidade devido a influência do tamanho do grupo ácido que foi esterificado no fenol, pois este heterociclo possibilita uma boa conjugação, permitindo que o sistema conjugado seja um fluoróforo. Por outro lado, os compostos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol não apresentaram fluorescência significativa, como era de se esperar para compostos derivados deste heterociclo.

Com todos os dados obtidos pelas análises de absorção e de emissão foi possível calcular o ϵ através da lei de Beer (Eq. (3)). Os valores dos demais dados espectroscópicos estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos ésteres finais.

Compostos	$\lambda_{\text{abs.máx.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.máx.}}$ (nm)	Stokes (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ^a	ϕ_{F} ^b
ESTA7	266	435	169	82600	0,046
ESTA10	278	357	79	66400	0,028
ESTB7	317	399	82	67600	0,570
ESTB10	315	396	81	88800	0,528

^a Concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ em clorofórmio. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao PBD.

Os ésteres **ESTA7** e **ESTA10**, apresentam uma baixíssima emissão, o que era esperado devido as propriedades já conhecidas⁴⁰ das moléculas derivadas do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

Ao analisarmos os espectros, há uma nítida diferença nas regiões de emissão para os compostos finais quando se compara os derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, como esperado e já apresentado na literatura⁴⁴, os compostos **ESTB7** e **ESTB10** se mostram melhores fluoróforos e apresentaram um rendimento quântico de aproximadamente 0,55.

4 CONCLUSÕES

Duas séries inéditas de compostos de estrutura não convencional derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol ou 1,3,4-oxadiazol foram sintetizadas e devidamente caracterizadas por técnicas espectrométricas de RMN ^1H e ^{13}C e IV. Suas propriedades térmicas e mesomórficas foram investigadas por MOLP, DSC, TGA e XRD. Suas propriedades ópticas por sua vez, foram investigadas através de espectroscopia de absorção de UV-vis e fluorescência em solução de clorofórmio.

Na primeira parte do trabalho obteve-se compostos iônicos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol que tiveram seus contraíons trocados para estudo sistemático do efeito das propriedades físicas e químicas dos mesmos. As moléculas **3CBF4**, **3CClO4**, **3CI** e **3CNO3** não apresentaram comportamento líquido-cristalino e apresentaram temperaturas de decomposição entre 140 °C e 260 °C, a qual foi influenciada exclusivamente pela natureza do contraíon. Todos os compostos apresentaram um mesmo comprimento de onda de emissão ($\lambda_{\text{em.máx.}} \sim 460 \text{ nm}$).

Na segunda parte do trabalho sintetizou-se cristais líquidos discóticos não convencionais derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol com sete (**ESTA7**) e dez (**ESTA10**) cadeias alifáticas, e 1,3,4-oxadiazol também com sete (**ESTB7**) e dez (**ESTB10**) cadeias alifáticas, sendo que todos apresentaram comportamento líquido-cristalino com mesofase colunar enantiotrópica. Porém, os compostos **ESTA10** e **ESTB7** foram classificados como mesofase colunar hexagonal (Col_h). As mesofases foram caracterizadas por MOLP e DSC e apresentaram uma faixa de mesofase que varia de 80 a 100 °C entre fusão para a mesofase e transição para o líquido isotrópico indicando uma alta estabilidade na mesofase. A organização molecular foi estabelecida por estudos de XRD com temperatura variada. Além disso, todos os compostos apresentaram boa estabilidade térmica, os derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol apresentaram decomposição em torno de 300 °C, enquanto os derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol apresentaram decomposição em torno de 370 °C. Os compostos finais **ESTA7** e **ESTA10** apresentaram-se como pobres fluoróforos, por outro lado, os compostos finais **ESTB7** e **ESTB10** apresentaram rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) de 57 e 53 %, respectivamente, sendo assim, possíveis candidatos para aplicações tecnológicas.

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus operando a 400 MHz e 100,6 MHz respectivamente, ou em um espectrômetro Bruker AC-200F operando a 200 MHz e a 50,4 MHz respectivamente quando indicado. Como padrão interno foi utilizado tetrametilsilano (TMS). Os deslocamentos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao TMS, como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para a obtenção dos espectros de RMN foram o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6).

As transições térmicas e entalpias foram determinadas em um equipamento de DSC da marca TA Instruments modelo Q2000 com taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A estabilidade térmica foi determinada por de TGA e as medidas foram feitas em um equipamento Shimadzu com módulo TGA-50 ambos com taxa de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinadas utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP82 HT Hot Stage.

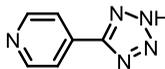
A absorção foi feita em um equipamento Spectra Vision a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e os espectros de fluorescência foram feitos em um equipamento Hitachi-F-4500.

Os experimento de difração de raios-X foram feitos no equipamento X'PERT-PRO (PANalytical) utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$), com um potencial aplicado de 1.2 kVA. O detector utilizado foi X'Celerator e foi utilizado uma unidade controladora de temperatura, TCU2000 - Anton Paar, para manter os compostos nas temperatura da mesofase.

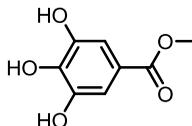
As análise de infravermelho (IV) foram realizadas em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 283 utilizando pastilhas de KBr.

Os principais reagentes usados neste trabalho foram ácido gálico (97%, Sigma-Aldrich) 1-bromododecano (97%, Sigma-Aldrich), iodometano (99,5 %, Sigma-Aldrich), nitrato de prata ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), perclorato de prata (97%, Sigma-Aldrich) e tetrafluorborato de prata (98%, Sigma-Aldrich). Todos os solventes utilizados foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros, Fluka e Vetec) e foram utilizados sem purificação prévia, exceto a piridina que quando necessário foi seca utilizando micro-destilação na presença de KOH. TLC foi realizada utilizando sílica-gel Si 60-F254 (Merck). Os produtos

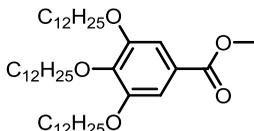
foram purificados utilizando coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) ou recristalizados em solventes comerciais de grau P.A.



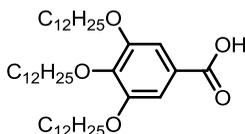
5-(4-piridil)-tetrazol (6). Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 4-cianopiridina (**8**) (10.0 g 96.1 mmol), a NaN_3 (18,73 g 288,2 mmol), o NH_4Cl (15,41 g 288,2 mmol) e 50 mL de DMF. A reação foi mantida sob aquecimento e agitação a uma temperatura de 125 °C por 28 horas. Foram feitas extrações com clorofórmio (3 x 50 mL). O produto obtido após a retirada do solvente rendeu 9,61 g (68 %) de um sólido branco. Pf: 253 °C (dec.). IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3099, 3072, 3056, 3036, 2501, 2107, 2023, 1907, 1629, 1529, 1440, 1387, 1095, 1042, 990, 847, 751. RMN ^1H (DMSO- d_6) δ ppm: 8.03 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, Pir-H), 8.83 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, Pir-H), RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ ppm: 121.63, 133.81, 150.93, 155.97.



3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (2). Em um balão de 250 mL de fundo redondo foram adicionados o ácido gálico (**1**) (20.0 g, 117,56 mmol) e 130 mL de metanol, foi levado a temperatura de refluxo. Depois de atingido o refluxo 5 mL de ácido sulfúrico foram adicionados lentamente, após a total adição do ácido, foi mantido o refluxo por mais 24 h. Após o tempo de refluxo a solução foi concentrada no rotaevaporador, o sólido branco obtido foi dissolvido em acetato de etila e foram feitas extrações com água (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi retirado no rotaevaporador rendendo 19,32 g de um sólido branco (89 %). P.f. 195,5 – 198 °C (lit. 198 - 200 °C) IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3452 (O-H), 3294 (O-H), 3007, 2977, 2934, 2872, 1706 (C=O), 1621, 1535, 1469, 1409, 1386, 1315, 1254, 1200, 1096, 1042, 1028, 967, 865, 763, 750, 732, 641. RMN ^1H (DMSO- d_6) δ ppm: 3,74 (s, $-\text{COOCH}_3$), 6,95 (s, 2H, Ar-H), 8,94 (largo, 2H, Ar-OH), 9,28 (largo, 1H, Ar-OH). RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ ppm: 51,67; 108,60; 119,40; 138,48; 145,66; 166,42.

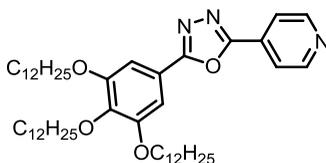


3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metila (3). Em um balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados: 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila (2) (19,32, 104,87 mmol), carbonato de potássio anidro (86,83 g, 521,00 mmol), TBAB (1,69 g, 5,24 mmol) e 250 mL de butanona. Por fim, foi adicionado 80,58 mL de 1-bromododecano (335,59 mmol), sendo o sistema levado a refluxo por 24 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente e o carbonato lavado com butanona. O solvente da fase orgânica foi evaporado, sendo obtido um óleo, o qual cristalizou-se em seguida. O sólido foi transferido a um béquer e recristalizado em metanol. Por fim, o sólido foi filtrado, rendendo 67,70 g de um sólido branco (94 %) p.f.: 46,0 – 48,3 °C (lit. 46 - 49 °C). IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{máx}}$ cm^{-1} : 2953, 2913, 2850, 1712 (C=O), 1588, 1503, 1468, 1429, 1391, 1366, 1335, 1220, 1119, 1032, 861, 762. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, CH_3), 1,17 – 1,35 (sinal largo, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, $-\text{CH}_2-$), 1,83 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,03 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4,04 (m, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,32 (s, 2H, Ar-H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,12; 22,69; 26,67; 29,25; 29,38; 29,63; 29,69; 30,32; 31,93; 69,14; 73,53; 108,46; 123,55; 143,04; 152,81; 171,36.

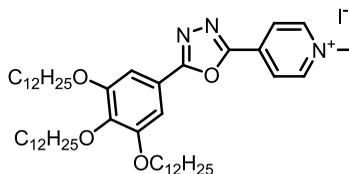


Ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (4). Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 3,4,5-tridodeciloxi benzoato de metila (3) (26,580 g, 38,58 mmol) e 100 mL de etanol, o sistema foi aquecido até a dissolução total do éster. Após a dissolução foi adicionado o hidróxido de sódio (1,54 g, 38,5 mmol), então o sistema foi levado a refluxo até hidrólise completa do éster de partida (acompanhada por TLC). A solução foi então resfriada a temperatura ambiente e acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com HCl concentrado (12 M). O precipitado formado foi filtrado e lavado com bastante água. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em CH_2Cl_2 , seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. Então, o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 22,4 g do produto puro (87 %). p.f.: 58,3 – 59,7 °C (lit. 60,0 °C). IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3069 (COO-H), 2953, 2919, 2849, 1681 (C=O), 1587, 1505, 1468,

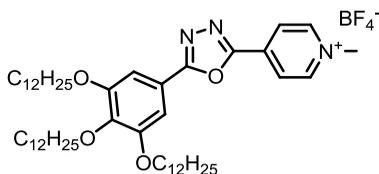
1431, 1386, 1334, 1276, 1226, 1121, 864. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 9H, CH_3), 1,25 – 1,37 (sinal largo, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,01 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,32 (s, 2H, Ar-H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,35; 22,93; 26,28; 26,32; 29,51; 29,61; 29,64; 29,80; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,00; 30,56; 32,16; 32,19; 69,39; 73,78; 108,75; 123,85; 143,30; 153,06, 172,08.



2-(piridin-4-il)-5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (7). Em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com tubo secante de CaCl_2 , foi adicionado o ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**4**) (6,0 g, 8,89 mmol) e o SOCl_2 (8 mL). Foi mantido a temperatura de 70°C por 12 horas, após esse período o excesso de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador. Após a retirada do SOCl_2 foi adicionado o 5-(4-piridil)-tetrazol (**6**) (1,32 g, 8,89 mmol) e 20 mL de piridina seca, a temperatura foi elevada até 90°C e mantida assim por mais 24 horas. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em gelo, o balão foi lavado com um mínimo de água e foi mantido sob agitação magnética. Após a fusão de todo o gelo o sólido foi filtrado. A recristalização foi feita em metiletilcetona/acetonitrila (1:1). Após o resfriamento obteve-se 7,08 g de um sólido branco (88 %). P.f. $65,4 - 67,7^\circ\text{C}$. IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2953, 2917, 2872, 2849, 1607, 1595, 1546, 1494, 1472, 1441, 1395, 1336, 1312, 1245, 1223, 1132, 1127, 1120, 989, 836, 729. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$), 1,20 – 1,43 (m, $-\text{CH}_2-$), 1,51 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1,81 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,07 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,33 (s, 2H, Ar-H), 8,00 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, Pir-H), 8,85 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, Ar-H) RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,10, 22,66, 25,97, 29,08, 29,30, 29,34, 29,54, 31,88, 68,34, 115,09, 115,43, 120,20, 128,93, 131,17, 150,82, 162,23, 162,40, 165,51.

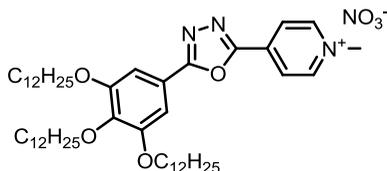


Iodeto de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CI). Em um balão de fundo redondo foi adicionado 2-(piridin-4-il)-5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (7) (2,00 g 2,68 mmol), o iodometano (1,82 g, 12,9 mmol) e 30 mL de acetonitrila, foi mantido refluxo por 24 horas. Após esse período a solução foi concentrada no rotaevaporador para a retirada do solvente e do iodometano em excesso. A purificação foi feita em maceração em hexano fervente rendendo 2,21 g (88 %) de um sólido amarelo. Pf: 194,5 (Dec.). IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2935,44 (C-H), 3018, 2916, 2850, 1646, 1608, 1487, 1469, 1311, 1262, 1175, 838. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.23 – 1.41 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.52 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.10 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.73 (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$), 7.35 (s, 2H, Ar-H), 8.69 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, Pyr-H), 9.48 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, Pyr-H). ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14.10, 22.68, 26.05, 26.12, 29.30, 29.36, 29.43, 29.57, 29.65, 29.71, 29.74, 30.36, 31.91, 49.94, 69.54, 73.74, 105.88, 116.46, 124.09, 138.11, 142.69, 146.82, 153.82, 159.76, 167.56.

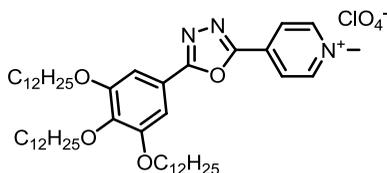


Tetrafluorborato de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CBF4). Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi adicionado o Iodeto de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CI) (0,10 g, 0,109 mmol), o tetrafluorborato de prata (0,021 g, 0,109 mmol) e 5 mL de metanol. Foi mantido o refluxo por 3 horas e então filtrado. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em CHCl_3 e filtrado para reter qualquer sólido. Então o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 0,094 g de um sólido amarelo (99 %). P.f. 278,3 (Dec). IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3106, 3061, 2953, 2918, 2849, 2678, 1649, 1593, 1544, 1490, 1470, 1388, 1339. 1246, 1122, 1064, 1037 (BF_4^-), 862, 728. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.23 – 1.42 (m, 42H, -

CH₂-), 1.51 (m, 12H, -CH₂-), 1.82 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 4.08 (m, 6H, -CH₂O-), 4.56 (s, 3H, -N-CH₃), 7.34 (s, 2H, Ar-H), 8.63 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pyr-H), 8.97 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pyr-H).

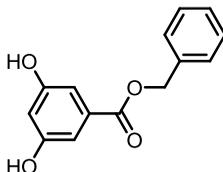


Nitrato de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CNO3). Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi adicionado o Iodeto de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CI) (0,15 g, 0,163 mmol), o nitrato de prata (0,028 g, 0,163 mmol) e 15 mL de metanol. Foi mantido o refluxo por 4 horas e então filtrado. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em CHCl₃ e filtrado para reter qualquer sólido. Então o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 0,094 g de um sólido amarelo (87 %). P.f. 219,7 (Dec.). IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3047, 2954, 2918, 2850, 1648, 1592, 1544, 1490, 1472, 1438, 1386, 1356, 1338, 1245, 1123, 1035, 727. RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 9H, -CH₃), 1.21 – 1.40 (m, 42H, -CH₂-), 1.50 (m, 12H, -CH₂-), 1.80 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 4.05 (m, 6H, -CH₂O-), 4.65 (s, 3H, -N-CH₃), 7.30 (s, 2H, Ar-H), 8.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Pyr-H), 9.37 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Pyr-H).

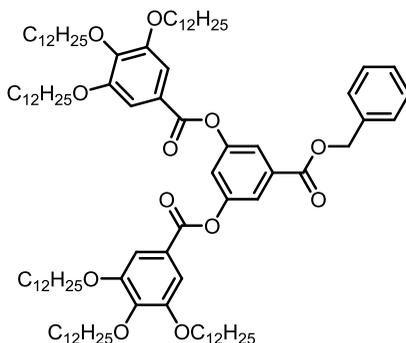


Perclorato de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CClO4). Em um balão de fundo redondo de 25 mL foi adicionado o Iodeto de 1-metil-4-(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina (3CI) (0,15 g, 0,163 mmol), o perclorato de prata (0,034 g, 0,163 mmol) e 15 mL de metanol. Foi mantido o refluxo por 4 horas e então filtrado. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em CHCl₃ e filtrado para reter qualquer sólido. Então, o solvente foi evaporado em rotaevaporador, rendendo 0,094 g de um sólido vermelho (87 %). P.f. 261,7 (Dec.). IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3095, 3047, 2955, 2918, 2850, 1646, 1589, 1542, 1488, 1468, 1438, 1387, 1337, 1285, 1243, 1123, 1032. RMN ¹H (CDCl₃) δ

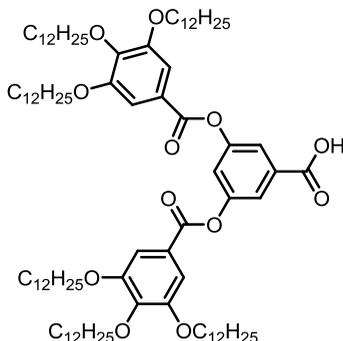
ppm: 0.87 (m, 9H, -CH₃), 1.19 – 1.40 (m, 42H, -CH₂-), 1.48 (m, 12H, -CH₂-), 1.78 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 4.03 (m, 6H, -CH₂O-), 4.64 (s, 3H, -N-CH₃), 7.33 (s, 2H, Ar-H), 8.72 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, Pyr-H), 9.17 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, Pyr-H).



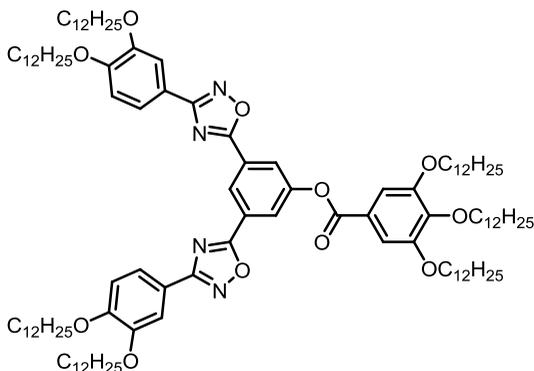
3,5-dihidroxibenzoato de benzila (12). Inicialmente foi preparado o brometo de benzila pela bromação do álcool benzílico. O álcool benzílico (10,0 g, 92,47 mmol) foi lentamente adicionado ao ácido bromídrico (50 mL) em um balão de 250 mL. A solução foi mantida sob agitação por 3 horas, em seguida a solução foi extraída com éter etílico (3 x 150 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada no rotaevaporador. Ao brometo de benzila recém-preparado foram adicionados o ácido 3,4-dihidroxibenzóico (**11**) (18,0 g, 116,8 mmol), carbonato de sódio anidro (8,20 g) e 100 mL de DMF seco, então foi mantido sob atmosfera de argônio e agitação por 24 horas. Após esse período a solução de cor marrom foi vertida em 200 mL de água e extraída com éter (3 x 30 mL) e brine (30 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada no rotaevaporador. O sólido foi recristalizado em diclorometano/hexano (1:6) rendendo 18,82 g de um sólido branco (83 %). P.f. 135 – 136,8 °C (lit. 135 – 136 °C). IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3387 (O-H), 3028 – 3094 (C-H aromático) 2958, 1699 (C=O), 1613, 1003, 851. RMN ¹H (DMSO-d₆) δ ppm: 5.28 (s, 2H, -CH₂-), 6.44 (s, 1H, Ar-H), 6.86 (s, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 5H, Ph-H), 9.65 (s, 2H, Ar-OH). ¹³C (DMSO-d₆) δ ppm: 66.08, 107.15, 107.33, 128.03, 128.56, 131.27, 136.20, 158.62, 165.59.



Benzoato de 5-(benziloxicarbonil)-1,3-fenileno bis-3,4,5-tris(dodeciloxi) (13). Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo secante foram adicionados o ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**4**) (1,0 g, 1,48 mmol) e 4 mL de SOCl_2 que foram mantidos a temperatura de 90 °C por 12 horas. Após este período o excedente de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador e foram adicionados o 3,5-dihidroxibenzoato de benzila (**12**) (0,181 g, 0,074 mmol) e 5 mL de piridina seca, mantidos a temperatura de 109 °C por 24 horas. Em seguida a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em gelo, o balão foi lavado com o mínimo de água. Após a fusão do gelo o sólido marrom claro foi filtrado e posteriormente recristalizado em acetona rendendo 0,88 g de um sólido branco (77 %). P.f. 38 – 40 °C. IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2955, 2927, 2853, 1735, 1590, 1501, 1467, 1431, 1379, 1336, 1295, 1192, 1118, 1003, 748. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,89 (m, 18H, CH_3), 1,23 – 1,41 (sinal largo, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, $-\text{CH}_2-$), 1,83 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,06 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5,38 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 7,35 (m, 10H, Ar-H), 7,84 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-H).

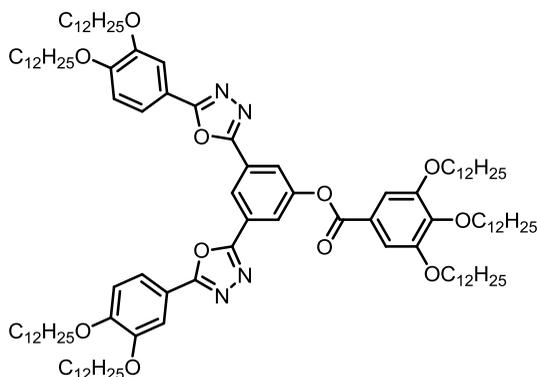


Ácido 3,5-bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (14). A síntese se deu em um reator químico onde o éster benzílico (13) sofreu hidrogenólise. O benzoato de 5-(benziloxicarbonil)-1,3-fenileno bis-3,4,5-tris(dodeciloxi) (13) (0,8 g, 0,51 mmol) foi dissolvido em éter etílico (50 mL) e metanol (10 mL), então o sistema foi colocado a pressão de 40 psi em atmosfera de hidrogênio e foi mantido sob agitação e temperatura de 40 °C por 24 horas. Após este período a solução foi filtrada e o solvente retirado no rotaevaporador. A recristalização foi feita em etanol rendendo 0,66 g de um sólido branco (87 %). P.f. 75,8 – 80,0 °C. IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3452, 3083, 2956, 2920, 2851, 2668, 2364, 1735, 1694, 1588, 1503, 1469, 1431, 1393, 1335, 1302, 1233 1194, 1119, 1008, 859, 747, 720. RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (m, 18H, CH₃), 1,21 – 1,41 (sinal largo, -CH₂-), 1,50 (m, -CH₂-), 1,82 (m, -CH₂CH₂O-), 4,05 (m, 12H, -CH₂O-), 7,41 (s, 4H, Ar-H), 7,43 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H, Ar-H), 7,88 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-H).



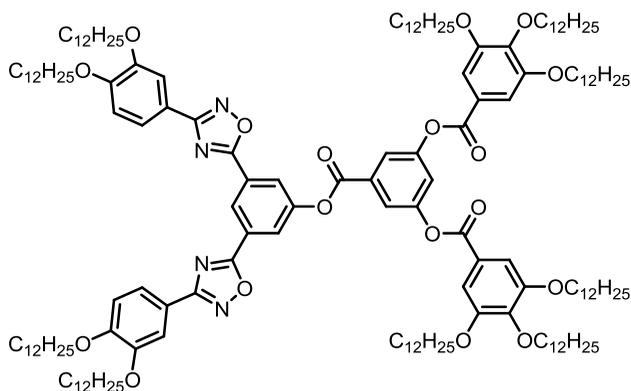
3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)fenila (ESTA7). Em um balão de 25 mL

equipado com condensador e tubo secante foram adicionados o ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**4**) (75 mg, $6,8 \times 10^{-2}$ mmol) e 1 mL de SOCl_2 que foram mantidos a temperatura de 90°C por 18 horas. Após este período o excedente de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador e foram adicionados o 3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)fenol (**9**) (45 mg, $6,8 \times 10^{-2}$ mmol) e 2 mL de piridina seca, então a solução foi mantida a temperatura de 109°C por 24 horas. Posteriormente a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em gelo, o balão foi lavado com o mínimo de água. Após a fusão do gelo o sólido marrom claro foi filtrado e em seguida filtrado com clorofórmio para retirar o fenol não reagido rendendo 86,2 mg de um sólido branco (72 %). P.f. Cr – 80 – Col – $150,0 - I$ ($^\circ\text{C}$). IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2956, , 2920, 2873, 2851, 1608, 1566, 1504, 1467, 1443, 1379, 1353, 1279, 1262, 1221, 1141, 1125, 883, 757. RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,87 (m, $-\text{CH}_3$), 1,17 – 1,41 (sinal largo, $-\text{CH}_2-$), 1,54 (m, $-\text{CH}_2-$), 1,87 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,11 (m, 14H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,00 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,27 (s, 2H, Ar-H), 7,69 (s, 2H, Ar-H), 7,78 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,96 (s, 2H, Ar-H), 8,64 (s, 1H, Ar-H).



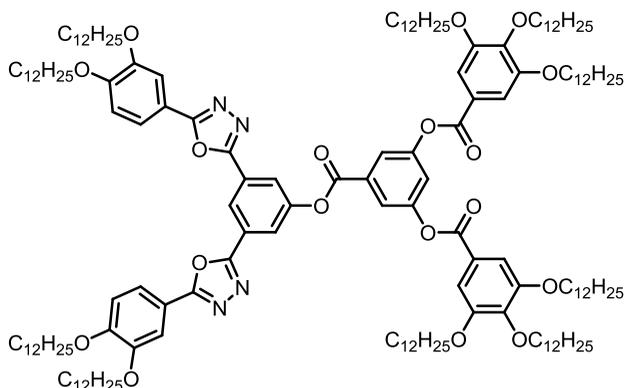
3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 3,5-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenila (ESTB7). Em um balão de 25 mL equipado com condensador e tubo secante foram adicionados o ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**4**) (75 mg, $6,8 \times 10^{-2}$ mmol) e 1 mL de SOCl_2 , a solução foi mantida a temperatura de 90°C por 12 horas. Após este período o excedente de SOCl_2 foi retirado no rotaevaporador, então foram adicionados o 3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenol (**10**) (45 mg, $6,8 \times 10^{-2}$ mmol) e 2 mL de piridina seca, que foram mantidas a temperatura de 105°C por 24 horas. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em

gelo, o balão foi lavado com o mínimo de água. Após a fusão do gelo o sólido marrom claro foi filtrado e posteriormente macerado em butanona rendendo 111 mg de um sólido branco (93 %). P.f. Cr – 153 – Col_h – 212 – I (°C). IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3063, 2956, 2920, 2850, 1724, 1608, 1558, 1511, 1500, 1467, 1392, 1308, 1275, 1231, 1136, 996, 917, 872, 857, 805, 737. RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (m, -CH₃), 1,21 – 1,40 (sinal largo, -CH₂-), 1,48 (m, -CH₂-), 1,87 (m, -CH₂CH₂O-), 4,08 (m, 14H, -CH₂O-), 6,89 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,30 (s, 2H, Ar-H), 7,64 (s, 2H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,26 (s, 2H, Ar-H), 8,36 (s, 1H, Ar-H).



Bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato) de 5-((3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)carbonil)-1,3-fenileno (ESTA10). Em um balão de 25 mL equipado com condensador e tubo secante foram adicionados o ácido 3,5-bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (**14**) (0,093 g, 0,064 mmol) e 3 mL de SOCl₂, manteve-se a solução a temperatura de 70 °C por 24 horas. Após este período o excedente de SOCl₂ foi retirado no rotaevaporador e foram adicionados o 3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)fenol (**9**) (0,072 g, 0,064 mmol) e 3,5 mL de piridina seca e foi mantido a temperatura de 100 °C por 24 horas. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em gelo e o balão foi lavado com o mínimo de água. Após a fusão do gelo o sólido bege claro foi filtrado e posteriormente recristalizado em metanol e acetonitrila para precipitar 0,88 g de um sólido branco (77 %). P.f. Cr – 86 – Col_h – 178 – I (°C). IV (Pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2955, , 2922, 2850, 1735, 1607, 1562, 1538, 1498, 1465, 1434, 1407, 1381, 1322, 1265, 1226, 1145, 1124, 1015, 997, 918, 881, 810, 757, 722. RMN ¹H

(CDCl₃) δ ppm: 0,88 (m, 30H, CH₃), 1,15 – 1,44 (sinal largo, -CH₂-), 1,48 (m, 20H, -CH₂-), 1,86 (m, -CH₂CH₂O-), 4,07 (m, 20H, -CH₂O-), 6,96 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,27 (s, 1H, Ar-H), 7,40 (m, 4H, Ar-H), 7,64 (s, 2H, Ar-H), 7,73 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,88 (s, 2H, Ar-H), 8,01 (s, 2H, Ar-H), 8,59 (s, 1H, Ar-H).



Bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato) de 5-((3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenoxi)carbonil)-1,3-fenileno (ESTB10). Em um balão de 25 mL equipado com condensador e tubo secante foram adicionados o ácido 3,5-bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (**14**). (0,131 g, 0,089 mmol) e 3,5 mL de SOCl₂, que foram mantidos a temperatura de 60 °C por 12 horas. Após este período o excedente de SOCl₂ foi retirado no rotaevaporador, foram adicionados o 3,5-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-5-il)fenol (**10**) (0,100 g, 0,089 mmol) e 3,5 mL de piridina seca. Foi mantido a temperatura de 90 °C por 24 horas. Após este período a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em gelo e o balão foi lavado com o mínimo de água. Após a fusão do gelo o sólido branco foi macerado em butanona rendendo 0,94 g de um sólido branco (82 %). P.f. Cr – 74 – Col – 151 – I (°C). IV (Pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 3071, 2956, 2920, 2868, 2851, 1735, 1608, 1589, 1556, 1500, 1468, 1430, 1392, 1336, 1275, 1231, 1194, 1118, 997, 858, 737. RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (m, 30H, CH₃), 1,18 – 1,45 (sinal largo, -CH₂-), 1,51 (m, 20H, -CH₂-), 1,85 (m, 20H, -CH₂CH₂O-), 4,08 (m, 20H, -CH₂O-), 6,98 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,41 (m, 5H, Ar-H), 7,64 (s, 2H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,89 (s, 2H, Ar-H), 8,32 (s, 2H, Ar-H), 8,35 (s, 1H, Ar-H).

6 REFERÊNCIAS

- 1 REINITZER, F. *Contributions to the Knowledge of Cholesterol. Liquid Crystals*, **1989**, 5(1), 7-18.
- 2 LEHMANN, O. *Über fließende krystalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1889**, 8, 462-472.
- 3 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. *Liquid Crystals. Annual Review of Materials Science*, **1980**, 10, 133-155.
- 4 CHANDRASEKHAR, S., *Liquid Crystals. Second Edition ed. 1992*, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- 5 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. *An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals - 11-14 September 2001, Grasmere. Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11(11), 2631-2636.
- 6 HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. *Calamitic Metallomesogens - Metal-Containing Liquid-Crystals with Rodlike Shapes. Chemical Reviews*, **1993**, 93(3), 861-885.
- 7 HOFFMANN, F.; FROBA, M. *Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions--PMOs and related hybrid materials. Chem Soc Rev*, **2011**, 40(2), 608-620.
- 8 SEKI, T.; MCELENEY, K.; CRUDDEN, C. M. *Enantioselective catalysis with a chiral, phosphane-containing PMO material. Chem Commun (Camb)*, **2012**.
- 9 ROWAN, S. J. *Metallomesogens. Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, 44(31), 4830-4832.
- 10 MEIER, G.; SACKMANN, E.; GRABMAIER, J. G., *Applications of liquid crystals. 1975*, Springer-Verlag: Berlin ; New York. 164 p.
- 11 DIERKING, I., *Textures of Liquid Crystals. 2003*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 12 CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. *Liquid crystals of disc-like molecules. Pramana*, **1977**, 9(5), 471-480.
- 13 ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACHI, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. *Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. Nature*, **1994**, 371(6493), 141-143.
- 14 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. *Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. Chemical Society Reviews*, **2007**, 36, 1902-1929.

- 15 ZHANG, Y.-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. *Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials*. *Langmuir*, **2003**, *19*(16), 6534-6536.
- 16 SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. *Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics*. *SCIENCE*, **2001**, *293*(5532), 1119-1122.
- 17 RODRIGO, C.; HUGO, G.; ADAILTON, J. B.; IVAN, H. B.; CARLOS, E. M. C.; RICARDO, L. L. *Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals*. *Chemical Communications*, **2008**, (41), 5134-5136.
- 18 BINNEMANS, K. *Ionic liquid crystals*. *Chemical Reviews*, **2005**, *105*(11), 4148-4204.
- 19 HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. *Effect of counterions on the thermotropic and thermochromic properties of ionic liquid crystals*. *Liquid Crystals*, **2004**, *31*(5), 697-703.
- 20 WESTPHAL, E.; SILVA, D. H. D.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. *Pyridinium and Imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation*. *Rsc Advances*, **2013**.
- 21 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. *One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids*. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(4), 994-995.
- 22 SEKI, S.; KOBAYASHI, T.; KOBAYASHI, Y.; TAKEI, K.; MIYASHIRO, H.; HAYAMIZU, K.; TSUZUKI, S.; MITSUGI, T.; UMEBAYASHI, Y. *Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids*. *Journal of Molecular Liquids*, **2010**, *152*(1-3), 9-13.
- 23 LAVA, K., BINNEMANS, K., CARDINAELS, T. *Piperidinium, Piperazinium and Morpholin Ionic Liquid Crystals*. *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, *113*, 9506-9511.
- 24 CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. *Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds*. *Liquid Crystals*, **2006**, *33*(4), 381 - 390.

- 25 VEENA, P.; SHIN-WOONG, K.; XIANGHONG, Q.; SATYENDRA, K. *Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of achiral bent-core azo compounds*. Journal of Materials Chemistry, **2004**, 14(9), 1495-1502.
- 26 MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A.; NELSON, J. C.; MOORE, J. S. *High resolution X-ray diffraction study of a tubular liquid crystal*. Advanced Materials, **1998**, 10(16), 1363-+.
- 27 XU, H.; PANARIN, Y. P.; VIJ, J. K.; SEED, A. J.; HIRD, M.; GOODBY, J. W. *Investigation of the Tgba-Asterisk Phase in a Ferroelectric Liquid-Crystal Using Dielectric-Spectroscopy*. Journal of Physics-Condensed Matter, **1995**, 7(38), 7443-7452.
- 28 RAMAGE, R. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry - the Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic-Compounds - Katritzky,Ar, Rees,Cw*. Nature, **1985**, 315(6017), 354-354.
- 29 SUWINSKI, J. S., W., *1,3,4-Oxadiazoles. Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol. 5. **2008**, Oxford: Pergamom Press.
- 30 WEN, C.-R.; WANG, Y.-J.; WANG, H.-C.; SHEU, H.-S.; LEE, G.-H.; LAI, C. K. *Columnar Metallomesogens Derived from 1,3,4-Oxadiazoles and X-ray Crystal Structure of Dichlorobis[2,5-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole]palladium(II)*. Chemistry of Materials, **2005**, 17(7), 1646-1654.
- 31 BOLTONA, O.; KIM, J. *Design principles to tune the optical properties of 1,3,4-oxadiazole-containing molecules*. Journal of Materials Chemistry, **2007**, 17(19), 1981-1988.
- 32 VALEUR, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. **2001**, Wiley-VCH: Weinheim.
- 33 STEINER, R. F. *Principles of Fluorescence Spectroscopy - Lakowicz,Jr*. Analytical Biochemistry, **1984**, 137(2), 539-539.
- 34 LAKOWICZ, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. **2006**, Springer: Singapore.
- 35 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. *Light-emitting bent-shape liquid crystals*. Liquid Crystals, **2005**, 32(1), 15-25.
- 36 DEMUS, D.; RICHTER, L., *Textures of Liquid Crystals*. **1978**, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 37 KOUWER, P. H. J.; SWAGER, T. M. *Synthesis and mesomorphic properties of rigid-core ionic liquid crystals*.

- Journal of the American Chemical Society, **2007**, *129(45)*, 14042-14052.
- 38 DOBBS, W.; SUISSE, J.-M.; DOUCE, L.; WELTER, R. *Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors*. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45(25)*, 4179-4182.
- 39 LIN, S. T.; DING, M. F.; CHANG, C. W.; LUE, S. S. *Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts*. *Tetrahedron*, **2004**, *60(42)*, 9441-9446.
- 40 GALLARDO, H.; FERREIRA, M.; VIEIRA, A. A.; WESTPHAL, E.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. *Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings*. *Tetrahedron*, **2011**, *67(49)*, 9491-9499.
- 41 ESCANDE, A.; GUENEE, L.; NOZARY, H.; BERNARDINELLI, G.; GUMY, F.; AEBISCHER, A.; BUNZLI, J. C. G.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; PIGUET, C. *Rational tuning of melting entropies for designing luminescent lanthanide-containing thermotropic liquid crystals at room temperature*. *Chemistry-a European Journal*, **2007**, *13(31)*, 8696-8713.
- 42 HSU, H. F.; LAI, Y. H.; LIN, S. Y.; LIN, W. C.; CHEN, J. F. *Impact on the mesophase transition temperatures of 1,4-bis(naphthyl)-1,3-butadiyne of the attachment of terminal alkoxy chains*. *Liquid Crystals*, **2003**, *30(3)*, 325-329.
- 43 BARBERA, J.; GODOY, M. A.; HIDALGO, P. I.; PARRA, M. L.; ULLOA, J. A.; VERGARA, J. M. *Columnar liquid crystalline benzenetrisamides with pendant 1,3,4-oxadiazole groups*. *Liquid Crystals*, **2011**, *38(6)*, 679-688.
- 44 CRISTIANO, R.; SANTOS, D. M. P. D. O.; GALLARDO, H. *Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units*. *Liquid Crystals*, **2005**, *32(1)*, 7 - 14.