

Eduard Westphal

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FUNCIONALIZADOS
CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL**

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

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.

Westphal, Eduard

Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol / Eduard Westphal ; orientador, Hugo Gallardo - Florianópolis, SC, 2013. 363 p.

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

Inclui referências

1. Química. 2. Cristal líquido. 3. 1,3,4-oxadiazol. 4. Luminescência. I. Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Eduard Westphal

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FUNCIONALIZADOS
CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 25 de março de 2013.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Aloir A. Merlo
Relator (DQ-UFRGS)

Prof. Dr. Antônio L. Braga
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Ademir Neves
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Gilson Zeni
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Marcus C. M. Sá
(DQ-UFSC)

Esta Tese é dedicada aos meus amados pais, Simone e Hugo, por fazerem de mim a pessoa que sou hoje e por me incentivarem nos estudos e formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Hugo Gallardo por me aceitar em seu laboratório e por ter me orientado desde o período de iniciação científica. Agradeço também por sempre ter me dado a liberdade nas escolhas dos projetos e nos seus desenvolvimentos. Obrigado pelas dicas, conselhos e ensinamentos, não apenas relacionados à química de modo geral.

Agradeço também à todos os colegas do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos, tanto os que já passaram por aqui como também os que ainda habitam a “colina”. Com certeza, a presença de cada um de vocês fez do ambiente de trabalho um local mais alegre, onde trabalhar é diariamente uma festa.

Agradecimentos também não podem faltar ao Prof. Dr. Ivan Bechtold e seu alunos, os quais auxiliaram na realização de alguns experimentos e em frutíferas discussões.

Agradeço também aos professores: Ademir Neves, Aloir Merlo, Antônio Luiz Braga, Gilson Zeni e Marcus Sá, por seu aceite em participar da banca examinadora, por suas valiosas sugestões e contribuições, sempre objetivando a melhoria do trabalho e da minha formação acadêmica e científica.

Gostaria também de agradecer a todos os meus amigos verdadeiros, amizades estas que são de longa data. Vocês participaram de algum modo na formação do meu caráter e determinação.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC que me ajudaram direta ou indiretamente durante a execução deste trabalho. Em especial a Central de Análises e os alunos, professores e técnicos responsáveis pelos aparelhos de IV, RMN, CHN, Raios-X, DSC, TGA, espectrômetros de absorção e fluorescência.

Gostaria também de agradecer ao Prof. Dr. Carsten Tschierske da Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU) pelo seu aceite em me orientar durante o período de doutorado sanduíche e por suas vastas e importantes contribuições a este trabalho. Agradeço também aos pesquisadores, técnicos e secretárias da MLU que me auxiliaram no desenvolvimento do trabalho. Também a todos os colegas que fiz durante o período no exterior. Vocês foram muito importantes para mim, afinal, não é fácil deixar para trás a pátria amada para desbravar terras distantes.

Agradeço à UFSC, ao departamento de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química, além de seus secretários Jadir e a Graça.

Ao CNPq, DAAD, CAPES, INCT catálise, PRONEX e FAPESC pelo suporte financeiro.

Agradeço também a toda a minha família, sempre me apoiando e encorajando ao trilhar os árduos caminhos do doutorado. Obrigado por todo o incentivo, carinho e amor durante todas as etapas da minha vida.

Por fim, gostaria de agradecer do fundo do coração à minha namorada Daniela, coração este que a ela já pertence. Obrigado por todo amor, dedicação e companheirismo, me fazendo um homem melhor a cada dia que passa. Não importa se juntos ou separados por um oceano, se no Brasil, na Alemanha ou em qualquer lugar no mundo, AMO VOCÊ hoje, amanhã e sempre!!!

Não fique triste quando ninguém notar o que fez de bom. Afinal... O sol faz um enorme espetáculo ao nascer, e mesmo assim, a maioria de nós continua dormindo.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Neste trabalho de doutorado são descritas a síntese, a caracterização e os estudos das propriedades ópticas, térmicas, elétricas e organizacionais de novos materiais líquido-cristalinos funcionalizados e derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído. Os compostos sintetizados tiveram a sua estrutura e pureza confirmadas através de técnicas de espectroscopia no IV, RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , ponto de fusão e análise elementar de CHN. Posteriormente, as propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram investigadas por MOLP, DSC, TGA, XRD e medidas eletroópticas. Em paralelo, as propriedades fotofísicas de alguns compostos foram estudadas em solução e na forma de filme através de técnicas de espectrometria de absorção no UV-vis e medidas de fluorescência. Na presente tese, quatro projetos diferentes foram desenvolvidos, os quais diferem na funcionalização e forma dos cristais líquidos: 1) 29 moléculas calamíticas iônicas e não iônicas com diversas modificações estruturais foram sintetizadas. Isto permitiu um aprofundado estudo sistemático do efeito das modificações estruturais sobre as propriedades térmicas, líquido-cristalinas e fotofísicas dos materiais. Foi demonstrado que as variações estruturais afetaram simultaneamente e de forma variada as respectivas propriedades estudadas; 2) 12 moléculas planas com variações estruturais foram sintetizadas com o objetivo de obter materiais fluorescentes e formadores de mesofases colunares. De modo geral, os compostos apresentaram mesofase Col_{hex} e fluorescência na região do azul (370-400 nm), com rendimentos quânticos dependentes da estrutura; 3) 10 moléculas curvadas com centro rígido e cadeias alifáticas reduzidos foram sintetizadas com o intuito de se obter mesofases nemáticas biaxiais. Além disso, utilizou-se o grupo 2-octinoiloxi para estudar o efeito da substituição de um anel benzênico por uma ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$. As moléculas apresentaram predominância de um mesomorfismo nemático com a presença de clusters cibotáticos do tipo SmC. Os resultados também mostraram que a substituição do anel benzênico pela ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ gerou um abaixamento do ponto de fusão dos materiais, provocando também um encurtamento da faixa de comportamento mesomórfico; 4) 8 moléculas curvadas com centro rígido levemente alongado, cadeias alifáticas maiores e contendo grupos segregantes foram preparadas almejando a obtenção de mesofases esmétricas polares. Os compostos apresentaram um interessante polimorfismo, exibindo uma predominância de mesofases Col_{ob} e SmC. Medidas eletroópticas confirmaram ordenamentos ferro e/ou

antiferroelétricos para alguns materiais, os quais dependem da estrutura molecular e temperatura analisada.

Palavras-chave: Cristal líquido. 1,3,4-oxadiazol. Luminescência.

ABSTRACT

In this doctoral thesis are described the synthesis, characterization and study of the optical, thermal, electrical and organizational properties of new functionalized liquid crystalline materials of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole derivatives. The synthesized compounds had their structure and purity confirmed by IR spectroscopy, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR, melting point and elemental analysis (CHN) techniques. Subsequently, the thermal and liquid crystalline properties were investigated by POM, DSC, TGA, XRD and electro-optical measurements. In parallel, the photophysical properties of some compounds were studied in solution and in film by UV-vis absorption and emission spectroscopy. In this thesis, four different projects have been developed, which differ in the functionalization type and in the shape of liquid crystals: 1) 29 ionic and non-ionic calamitic molecules with several structural modifications were synthesized. This allowed a detailed systematic study of the effect of structural modifications on the thermal, liquid-crystalline and photophysical properties of these materials. It was shown that every parameter studied affected simultaneously and in a different way these properties; 2) 12 flat molecules with structural variations were synthesized in order to obtain fluorescent and columnar mesophase forming materials. Generally the compounds showed mesophase Col_{hex} and fluorescence in the blue region (370-400 nm) with quantum yields dependent on the structure. In a general way, the compounds showed a Col_{hex} mesophase and blue fluorescence (370-400 nm), with quantum yield dependent on the structure; 3) 10 bent-core molecules with reduced rigid center and smaller aliphatic chains were synthesized in order to obtain biaxial nematic mesophases. Furthermore, the 2-octinoiloxi group was used to study the effect of the substitution of a benzene ring by one $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond. The molecules showed predominance of a nematic mesomorphism with the presence of SmC cybotactic clusters. The results also showed that the substitution of a benzene ring by a $\text{C}\equiv\text{C}$ bond resulted in the lowering of the materials melting point, which also caused a shortening of the mesomorphic behavior range; 4) 8 bent-core molecules with slightly elongated rigid center, larger aliphatic chains and containing segregating groups were prepared aiming polar smectic mesophases. The compounds exhibited an interesting polymorphism, showing a predominance of Col_{ob} and SmC mesophases. Electro-optic measurements confirmed ferro and/or antiferroelectric order for some

materials, which depend on the molecular structure and temperature analyzed.

Keywords: Liquid Crystal. 1,3,4-oxadiazole. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura do benzoato de colesterila (esquerda) e o tipo da textura observada por Lehmann em seu microscópio (direita). Ilustração de textura retirada do livro “Textures of Liquid Crystals”.¹² 38
- Figura 2.** Sequência de fase geralmente observada para moléculas anfífilicas binárias flexíveis através da alteração da fração de volume dos segmentos moleculares incompatíveis (nos modelos, as regiões polares são mostradas em preto e as regiões lipofílicas em branco). Na figura observam-se as mesofases colunar hexagonal (Col_{hex}), cúbica bicontínua (Cub_v), cúbica descontínua (Cub_I) e esméctica A (SmA). Ilustração adaptada com permissão da Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (FUCHS, P.; TSCHERSKE, C.; RAITH, K.; DAS, K.; DIELE, S. "A Thermotropic Mesophase Comprised of Closed Micellar Aggregates of the Normal Type". *Angewandte Chemie International Edition*, 41(4), 628-631, 2002).¹⁴ Permissão anexa..... 39
- Figura 3.** Representação esquemática da estrutura básica de CLT calamíticos, demonstrando também sua elevada anisometria molecular ($C \gg A, P$), similar a um bastão. A e B: núcleos rígidos; X: grupos conectores; R e R': grupos terminais; Y: grupos laterais..... 41
- Figura 4.** Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico..... 42
- Figura 5.** Representação da anisometria geométrica em um CLT discóticos, onde C e $P \gg A$ 43
- Figura 6.** Representação esquemática das mesofases nemáticas discóticas. Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D^*) e Nemática Colunar (N_{col}). 43
- Figura 7.** Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases colunares mais usuais. Colunar Hexagonal (Col_{hex}), Colunar Retangular (Col_r) e Colunar Oblíqua (Col_{ob}). 44
- Figura 8.** Diferença no empacotamento molecular em uma mesofase colunar ordenada e desordenada..... 45
- Figura 9.** Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar. Ilustração reproduzida com permissão da Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (LASCHAT, S.; GIESSELMANN, F. et al. “Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics”. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(26), 4832-4887, 2007).³² Permissão anexa..... 45
- Figura 10.** (a) Comparação entre as estruturas de CLT calamíticos (esquerda) e curvados (direita); (b) visão superior ilustrando a livre rotação apresentada pelo CLT calamíticos em oposição à rotação

restringida dos curvados; (c) formas de representação dos CLT curvados, indicando para que direção está apontado o vértice do mesógeno.	46
Figura 11. Ilustração apresentando a organização molecular geradora das propriedades ferroelétricas e antiferroelétricas em moléculas aquirais de CLT curvados. As setas indicam a direção da polarização em cada camada.	47
Figura 12. Origem da quiralidade em CLT curvados. A relação entre a normal à superfície, o sentido da inclinação e do eixo polar definem a quiralidade do sistema, que pode ser positiva (regra da mão direita - azul) ou negativa (regra da mão esquerda - vermelho). Alterações nos sentidos da inclinação ou do eixo polar geram a mudança no sentido quiralidade, enquanto a alteração simultânea de ambas retém a quiralidade.	48
Figura 13. Exemplo da formação de mesofases ferro e antiferroelétricas racêmicas e quirais através da relação entre curvatura e inclinação dos mesógenos (abreviações: SmC = mesofase esmetica C; _s = ordenamento sinclínico; _a = ordenamento anticlínico; P _{AF} = ordenamento polar antiferroelétrico; P _{FE} = ordenamento polar ferroelétrico).	49
Figura 14. Representação esquemática da estrutura básica de CLT curvados. CC:centro curvado; A, A', B e B': grupos arila; X, X', Y, Y', Z e Z': grupos conectores; R e R': grupos terminais.	50
Figura 15. Formas de não inclinadas de auto-organização de CLT curvados. Normalmente estas mesofases são uma tentativa do material de escapar de um ordenamento polar ferroelétrico. Ilustração reproduzida com permissão da The Royal Society of Chemistry (RSC) (REDDY, R. A.; TSCHERSKE, C. "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems". Journal of Materials Chemistry, 16(10), 907-961, 2006). ⁵¹ Permissão anexa.	51
Figura 16. Representação de polímeros líquido-cristalinos que apresentam os mesógenos rígidos conectados na cadeia principal (a) ou lateralmente (b).	52
Figura 17. Representação esquemática da estrutura não-convencional de alguns mesógenos e sua auto-organização dentro de uma mesofase. ...	53
Figura 18. (a) Ilustração da alteração na estrutura molecular através da foto-isomerização reversível sob luz visível ou calor. (b) Representação da quebra da mesofase colunar devido à deformação estrutural causada pela foto-isomerização. Ilustração (b) reproduzida com permissão da American Chemical Society 2013 (WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New	

Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals". <i>Macromolecules</i> , 43(3), 1319-1328, 2010). ⁷⁴ Permissão Anexa.	54
Figura 19. Estruturas exemplificando diferentes tipos de cristais líquidos iônicos. Sais de piridínio (a) ⁸⁵ , de imidazólio (b) ⁸⁸ , derivados de heterociclos carregados (c) ⁸⁹ , metalomesógenos (d) ⁸³ , sais de amônio (e ⁹³ e f ⁹⁴).	55
Figura 20. Esquemática da condução iônica anisotrópica de CL iônicos. (a) Condução bidimensional ocorrida em mesofases esmécticas. Na ilustração também está apresentada a possível condução eletrônica bidimensional devido às interações intermoleculares entre os orbitais π . (b) Esquema de formação de mesofase hexagonal colunar, a qual leva a condução iônica uniaxial.	57
Figura 21. Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	59
Figura 22. Estrutura padrão dos três grupos de CLI preparados neste trabalho.	64
Figura 23. Espectro comparativo de RMN- ¹ H confirmando a alquilação da piridina. Observa-se o deslocamento dos picos dos hidrogênios da piridina, bem como o aparecimento de um triplete (5,1 ppm) da nova cadeia alifática.	66
Figura 24. Espectros de RMN- ¹ H das moléculas do grupo 1-10-X , mostrando o deslocamento de alguns picos devido à presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl ₃).	68
Figura 25. Espectros de RMN- ¹ H (200 MHz) das moléculas do grupo 1-1-X , mostrando o deslocamento de alguns picos devido a presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl ₃).	70
Figura 26. Espectros de RMN- ¹ H das moléculas do grupo 1-8Im-X , mostrando o deslocamento de alguns picos devido a presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl ₃).	72
Figura 27. Estrutura dos três CLI contendo uma cadeia alcoxi adicional.	73
Figura 28. Estrutura das moléculas isogeométricas ausentes de contra-íons.	74
Figura 29. Estrutura das moléculas contendo duas cargas positivas. ...	75
Figura 30. Estrutura das moléculas contendo uma ligação tripla (C≡C) no lugar no heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	78
Figura 31. Caracterização do intermediário 30 através da técnica de RMN- ¹ H. Na parte superior da figura está apresentada a ampliação dos picos situados na região entre 3,1 e 4,1 ppm.	81

Figura 32. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto 1-10	86
Figura 33. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto 1-10-BF₄	87
Figura 34. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto 1-10-Br	87
Figura 35. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto 1-10-DS	89
Figura 36. Texturas típicas de SmA observadas em MOLP para os compostos iônicos sintetizados: (a) <i>bâtonnets</i> – 1-10-BF₄ a 211 °C (resfriamento a partir do líquido isotrópico); (b) <i>fan-shaped</i> – 1-10-BF₄ a 207 °C (resfriamento); (c) <i>oily streaks</i> – 1-10-Br a 188 °C (aquecimento); (d) alinhamento homeotrópico com pequenos domínios de textura <i>fan-shaped</i> – 1-10-DS a 150 °C (resfriamento).....	92
Figura 37. Difrátograma do composto 1-10-Br a 190 °C. No detalhe acima está apresentado o comprimento da molécula na conformação mais estendida.....	93
Figura 38. Ilustração esquematizando o processo de interdigitação das cadeias alifáticas bem como a diferença de organização molecular apresentadas por uma mesofase SmA normal (a) e bicamada (b). O valor de d_1 é atribuído ao espaçamento das camadas observado nas medidas de XRD. O símbolo “●” é a representação dos contra-íons.....	93
Figura 39. Texturas observadas em MOLP para o composto 2-8Im-Br : no aquecimento (a) <i>oily streaks</i> a 130 °C; no resfriamento (b) <i>bâtonnets</i> a 226 °C, (c) regiões de textura <i>fan-shaped</i> a 150 °C, (d) textura <i>focal cônica</i> a 90 °C, (e) perda de brilho a 40 °C, (f) aumento de brilho a 25 °C.....	94
Figura 40. Comparação das temperaturas de transições de fase entre as moléculas dos grupos 1-10-X , 1-1-X e 1-8Im-X	96
Figura 41. Espectro de absorção no UV-vis em solução de diclorometano (1×10^{-5} mol L ⁻¹). O espectro do produto 10-ext-2Br foi medido em metanol devido a problemas de insolubilidade.	102
Figura 42. Espectro de emissão de compostos selecionados com excitação no máximo da banda de maior comprimento de onda. Os espectros foram obtidos utilizando a mesma solução diluída empregada para as medidas de rendimento quântico. O espectro do composto 2-10-Br está próximo da linha base devido ao baixo rendimento quântico.	103
Figura 43. Sobreposição dos espectros de absorção, emissão e excitação para o composto 1-10-Br , mostrando a complexidade do seu comportamento fotofísico. Os pequenos picos em 270 nm (curva	

Excitação – Em. 532 nm) e em 540 nm (curva Emissão – Exc. 269 nm) são interferências advindas do equipamento de fluorescência.	106
Figura 44. Espectros de absorção para os compostos 1-10-X , 2-10-Br e o Sulfato de Quinina (SQ) com a absorbância ajustada em 0,5 em 360 nm.....	108
Figura 45. Espectros de absorção para os compostos 1-8Im-X , 2-8Im-Br e PBD com a absorbância ajustada em 0,5 em 305 nm.	108
Figura 46. Estrutura química das 12 moléculas discóticas sintetizadas neste trabalho.	112
Figura 47. Intermediários chave para a síntese das moléculas discóticas.	113
Figura 48. Ilustração apresentando o espectro de RMN- ¹ H do produto 3,4,5-IM-2 puro (abaixo) e após um mês (acima), demonstrando a sua decomposição e retorno aos reagentes de partida: aldeído 35 (*) e amina NH2-2 (◇).....	118
Figura 49. DSC do produto 3,4,5-AMD-2 apresentando a ausência do pico de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento.	122
Figura 50. DSC do produto 3,4,5-AMD-2 medido pouco mais de um mês após o DSC da Figura 49, sendo, para isso, utilizada a mesma amostra anterior.....	123
Figura 51. DSC do produto 3,5ram-AMD-4	124
Figura 52. Texturas observadas em MOLP para as mesofases das moléculas discóticas no resfriamento a partir do estado líquido: a) 3,4,5-AMD-2 a 140 °C; b) 3,4,5-AMD-2 a 30 °C (cristal); c) 3,4,5-AMD-4 a 160 °C; d) 3,4,5-ext-AMD-2 a 170 °C; e) 3,4-AMD-2 a 175 °C; f) 3,4-AMD-4 a 190 °C; g) 4-AMD-4 a 190 °C; h) 4-AMD-4 a 80 °C (cristal); i) 4-AMD-2 a 159,2 °C (cristalização).....	125
Figura 53. Difratogramas obtido com detector de área para os compostos: a) 3,4,5-AMD-2 a 100 °C (alto ângulo); b) 3,4,5-AMD-2 a 100 °C (baixo ângulo); c) 3,5ram-AMD-4 a 70 °C (alto ângulo); d) 3,4,5-ext-AMD-2 a 140 °C (baixo ângulo); e) 3,4-AMD-4 a 150 °C (baixo ângulo); f) 4-AMD-4 a 170 °C (baixo ângulo).....	126
Figura 54. Ilustração exemplificando duas possíveis conformações adotadas pelo mesógeno 3,4,5-AMD-2 possibilitando a formação de discos constituídos por duas moléculas.....	129
Figura 55. Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos derivados da amina NH2-2 . A absorção foi realizada utilizando uma solução 1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , enquanto que para a emissão utilizou-se da solução usada na medida de rendimento quântico (≈10 ⁻⁶ mol L ⁻¹).	131

Figura 56. Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos derivados da amina NH2-4 . A absorção foi realizada utilizando uma solução 1×10^{-5} mol L ⁻¹ , enquanto que para a emissão utilizou-se a mesma solução empregada na medida de rendimento quântico ($\approx 10^{-6}$ mol L ⁻¹).....	132
Figura 57. Espectros de emissão do produto 3,4,5-AMD-2 durante o aquecimento e o resfriamento do material na forma de filme.....	133
Figura 58. Gráfico da intensidade de emissão com a variação de temperatura no aquecimento e resfriamento do produto 3,4,5-AMD-2 em forma de filme. As linhas tracejadas verticais indicam as transições de fase no aquecimento.....	133
Figura 59. Espectros de absorção para os compostos discóticos e o padrão PBD , cujas absorbâncias foram ajustadas em 0,5 na região de 310 nm.	135
Figura 60. Estrutura das moléculas curvadas planejadas para apresentarem mesofase nemática.	137
Figura 61. Moléculas ausentes de ligações C≡C e cujos dados térmicos foram obtidos na literatura.	138
Figura 62. Texturas observadas em MOLP durante o resfriamento do composto NB-1 . a) textura mármore a 158,5 °C; b) textura mármore a 139,2 °C; c) cristalização a 108,3 °C.....	150
Figura 63. Padrões de difração de uma amostra alinhada do composto NB-1 a 150 °C. a) difratograma 2D a 150 °C. Seta tracejada representa o sentido do campo magnético (B); b) mesmo difratograma (a) com a subtração do difratograma obtido no estado líquido (162 °C), facilitando a visualização das reflexões; c) χ -scan da região de baixo ângulo (1,5 a 4,5° 2 θ), indicando a presença de clusters cibotáticos do tipo SmC.	150
Figura 64. Figura esquemática apresentando a correlação entre parâmetros estruturais em um cluster do tipo SmC e o respectivo XRD 2D: a) estrutura de clusteres do tipo SmC alinhados com um campo magnético (B); b) losango representando as moléculas curvadas; c) difratograma 2D (baixo ângulo) característico de fase N _{cibC}	152
Figura 65. DSC para o composto NB-4 apresentando a presença de uma fase SmC monotrópica. Texturas observadas em MOLP também são exibidas.	153
Figura 66. Difratogramas e χ -scan para o composto NB-4 alinhado em campo magnético: a) difratograma a 120 °C; b) baixo ângulo do difratograma (a), apresentando as quatro reflexões típicas de mesofase N _{cibC} ; c) difratograma a 100 °C para a fase SmC. Setas mostram as reflexões indicando ordenamento esmétrico.	154

Figura 67. Texturas observadas em MOLP na mesofase nemática do produto NB-5 : a) gotículas birrefringentes a 207,7 °C; b) Textura <i>schlieren</i> a 190,0 °C; c) Textura <i>schlieren</i> 150,0 °C.	155
Figura 68. Texturas observadas em MOLP para a mesofase monotrópica do produto NB-5 : a) 115,0 °C; b) início de um crescimento dendrítico a 115,0 °C (ampliado); c) Textura <i>focal cônica</i> a 110,0 °C; d) Textura <i>focal cônica</i> a 120,5 °C (outro domínio); e) 120,5 °C (outro domínio); f) Modelo estrutural para organização dos mesógenos na fase B1. ²⁰⁶⁻²⁰⁸	156
Figura 69. Texturas e difratograma obtidos para a fase N_{cibC} do composto NB-7 : a) gotículas birrefringentes e textura mármore a 188,4 °C; b) textura mármore a 140,0 °C; c) difratograma típico de fase N_{cibC} obtido a 120 °C.....	157
Figura 70. DSC para o composto NB-7	158
Figura 71. Texturas e difratograma obtidos para o composto NB-8 : a) textura <i>oily streaks</i> no aquecimento a 150 °C; b) textura <i>schlieren</i> no aquecimento a 200 °C; c) difratograma da mesofase SmA a 150 °C... ..	159
Figura 72. Difratograma obtido a partir do apresentado na Figura 71c , explicitando os valores (em Å) correspondentes a cada pico. Ao lado o tamanho de uma molécula de NB-8 e a estimativa do tamanho no caso de um alinhamento antiparalelo.	160
Figura 73. Ilustração esquemática apresentando o alinhamento antiparalelo das moléculas de NB-8 na mesofase SmA	160
Figura 74. Texturas e difratograma obtidos para a fase N_{cibC} do composto NB-9 : a) textura mármore a 150 °C; b) início da cristalização 80 °C; c) difratograma típico de fase N_{cibC} obtido a 110 °C.....	161
Figura 75. Texturas observadas em MOLP para o composto NB-10 no resfriamento a partir do estado líquido (os círculos pretos são bolhas de ar): a) 243,0 °C; b) 167,1 °C; c) 160,0 °C; d) 133,4 °C.	162
Figura 76. Difratogramas 2D (acima) e θ -scan (abaixo) para o composto NB-10 nas temperaturas de 180 °C (fase N) e 160 °C (fase SmC).....	163
Figura 77. Resposta elétrica do composto NB-4 em uma cela de 6 μm (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz, 100 V_{pp} e 5k Ω	165
Figura 78. Resposta elétrica do composto NB-1 em uma cela de 6 μm (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz, 100 V_{pp} e 5k Ω	166
Figura 79. Resposta elétrica do composto NB-8 em uma cela de 6 μm (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω	167

Figura 80. Derracemização da mesofase SmC do produto NB-10 em uma cela de 6 μm (revestida por poliimida) a 166 $^{\circ}\text{C}$ e sob uma onda triangular de 10 Hz, 380 V_{pp} . A posição do polarizador (P) e analisador (A) estão apresentadas em cada figura.....	168
Figura 81. Estrutura das moléculas curvadas contendo a unidade carbossilano como grupo microsegregante.....	170
Figura 82. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-1: a) Textura <i>schlieren</i> a 182 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento; b) Textura <i>mosaico</i> a 165 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento; c) Granulado quase isotrópico a 110 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento; d) Retorno da textura <i>mosaico</i> a 170 $^{\circ}\text{C}$ – aquecimento.....	181
Figura 83. Difratogramas 2D (acima) e θ -scan (abaixo) para o composto CLSi-1 em diferentes temperaturas.....	182
Figura 84. Representação da frustração das camadas. a) fase esmética C; b) início da frustração, levando a uma ondulação da fase esmética; c) o aumento da frustração, resultando na quebra das camadas e formação de uma fase colunar oblíqua.....	183
Figura 85. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-1 em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω)......	184
Figura 86. Comportamento eletroóptico do composto CLSi-1 sob campo elétrico contínuo (dc) e representações esquemáticas da organização molecular. (a) texturas observadas com a variação do campo elétrico (fase SmC - 190 $^{\circ}\text{C}$) e representação molecular dos mesógenos nas camadas; (b) relação entre a inclinação das moléculas nas camadas e posição das faixas de extinção de luz; (c) rotação molecular em torno do próprio eixo; (d) rotação em cone.....	185
Figura 87. Mesofases apresentadas pelo composto CLSi-1.....	186
Figura 88. Transições térmicas (acima) e texturas (abaixo) apresentadas pelo composto CLSi-2. (1), (3) e (4) no aquecimento e (2) no resfriamento. *Transições observadas apenas por MOLP. No resfriamento: (a) Textura <i>schlieren</i> a 178 $^{\circ}\text{C}$; (b) Textura <i>mosaico</i> a 167 $^{\circ}\text{C}$; (c) Textura granulada quase isotrópica a 150 $^{\circ}\text{C}$	187
Figura 89. Difratograma 2D completo (A) e baixo ângulo (B) para o produto CLSi-2 na temperatura de 170 $^{\circ}\text{C}$. A direita, θ -scan nas temperaturas de 170, 160, 150, 140 e 120 $^{\circ}\text{C}$	188
Figura 90. Representação do alinhamento antiparalelo dos mesógenos resultando em uma estrutura triplamente segregada (região dos grupos carbossilanos, região das cadeias alifáticas e região do centro rígido aromático).....	189

Figura 91. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-3 a 130 °C (mesofase DC) (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V _{pp} e 5kΩ).	191
Figura 92. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-4 no resfriamento: a) 150 °C; b) 150 °C; c) 140 °C; d) 133 °C; e) 85 °C; d) 60 °C.....	192
Figura 93. Difratoograma 2D para o composto CLSi-4 na temperatura de 150 °C, ratificando uma mesofase colunar hexagonal (Col _{hex}). No detalhe do XRD está apresentado o XRD a baixo ângulo. À direita, uma representação da organização das moléculas da fase Col _{hex}	193
Figura 94. Difratoograma 2D para o composto CLSi-4 na temperatura de 100 °C. No detalhe está apresentado o XRD a baixo ângulo. À direita, o gráfico de θ-scan obtido a 100 °C.....	193
Figura 95. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-4 a 130 °C (mesofase Col _{ob}) (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 20 Hz, 380 V _{pp} e 5kΩ).	194
Figura 96. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-5 no resfriamento: a) 180 °C; b) 165 °C; c) 136 °C; d) 137 °C (outra região da lâmina de vidro).	195
Figura 97. Difratoogramas 2D (baixo ângulo no detalhe) e θ-scan (baixo ângulo) para o composto CLSi-5 . Difratoogramas 2D a 180 e 140 °C são semelhantes e apresentados em (A) enquanto a 110 °C está em (B)...	196
Figura 98. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-5 em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V _{pp} e 5kΩ).....	197
Figura 99. Comportamento eletroóptico das mesofases SmX _s P _{FE} e SmC _s P _{FE} do composto CLSi-5 sob campo elétrico contínuo (dc). A posição dos feixes de extinção indica um ordenamento sinclínico e a não rotação destes com a variação do campo elétrico é atribuída à rotação em torno do próprio eixo molecular.	198
Figura 100. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-6 no resfriamento: a) 150 °C; b) 121 °C; c) 106 °C.....	199
Figura 101. Difratoogramas 2D (esquerda) e θ-scan (direita) para o composto CLSi-6 nas temperaturas de 160 °C (A) e 130 °C (B).	199
Figura 102. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-6 em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V _{pp} e 5kΩ).....	200
Figura 103. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-7 no resfriamento: a) 212 °C; b) 198 °C; c) 128 °C.....	201

Figura 104. Medidas eletroópticas para o produto CLSi-7 em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 Vpp e 5k Ω).	201
Figura 105. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-8 : a) 265 $^{\circ}\text{C}$ – aquecimento; b) 295 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento; c) 199 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento; d) 176 $^{\circ}\text{C}$ – resfriamento.	203
Figura 106. Montagem das celas utilizada nas medidas eletroópticas.	209
Figura 107. Preenchimento da cela	210
Figura 108. Cela pronta para realizar as medidas eletroópticas.	210

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação de ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas.	60
Esquema 2. Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação entre um cloreto de acila e um ariltetrazol.	60
Esquema 3. Síntese dos produtos iônicos 1-10-Br e 1-1-I	65
Esquema 4. Síntese do produto iônico 1-8Im-Br	67
Esquema 5. Troca de contra-ions dos compostos 1-10-Br , 1-1-I e 1-8Im-Br	67
Esquema 6. Rota sintética das moléculas isogeométricas ausentes de carga (1-10 , 1-1 , 2-10 e 2-1).	74
Esquema 7. Síntese do produto final 10-2Br	75
Esquema 8. Síntese do produto final 8Im-2Br	76
Esquema 9. Síntese do produto final 10-ext-2Br	77
Esquema 10. Rota sintética dos compostos piridínicos contendo uma ligação tripla (C≡C) no lugar do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	78
Esquema 11. Rota sintética dos compostos contendo uma ligação tripla (C≡C) e ausente de cargas.	79
Esquema 12. Rota sintética inicial do produto CC-8Im-Br	80
Esquema 13. Nova rota sintética planejada para o produto CC-8Im-Br	82
Esquema 14. Rota sintética para obtenção dos intermediários NH2-2 e NH2-4	114
Esquema 15. Rota sintética dos intermediários chave 34 , 35 e 37	115
Esquema 16. Síntese do intermediário chave 36	116
Esquema 17. Rota sintética utilizada para a síntese da molécula 3,4,5-AMD-2	116
Esquema 18. Síntese do produto discótico 3,4,5-IM-2	117
Esquema 19. Rota sintética para o intermediário 57 e produto final NB-1	139
Esquema 20. Rota sintética para o intermediário 59 e produto final NB-2	140
Esquema 21. Síntese do produto final NB-3	140
Esquema 22. Rota sintética do produto NB-4	141
Esquema 23. Rota sintética do produto NB-5	142
Esquema 24. Rota sintética do produto NB-6	143
Esquema 25. Síntese do produto final NB-7	144
Esquema 26. Tentativa inicial para a síntese do produto NB-8 e síntese do intermediário 81	145
Esquema 27. Nova rota sintética para obtenção do produto NB-8	146

Esquema 28. Síntese do produto NB-9	147
Esquema 29. Síntese do produto sem ligações triplas do tipo $C\equiv C$ (NB-10).....	148
Esquema 30. Rota sintética para obtenção dos reagentes carbossilanos 89 e 92	171
Esquema 31. Síntese do ácido carboxílico 95	171
Esquema 32. Síntese do produto CLSi-1	172
Esquema 33. Síntese do produto CLSi-2	173
Esquema 34. Rota sintética para obtenção do produto CLSi-3	173
Esquema 35. Síntese do produto CLSi-4	174
Esquema 36. Rota sintética para o produto CLSi-5	175
Esquema 37. Síntese do intermediário fenólico 106	175
Esquema 38. Rota sintética empregada na preparação do produto CLSi-6	176
Esquema 39. Rota sintética do produto bifenílico CLSi-7	178
Esquema 40. Síntese do produto CLSi-8	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo 1-10-X	69
Tabela 2. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo 1-1-X	71
Tabela 3. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo 1-8Im-X	71
Tabela 4. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos sintetizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	84
Tabela 5. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos sintetizados contendo ligação tripla (C≡C).	85
Tabela 6. Propriedades fotofísicas em solução dos compostos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e do intermediário 4	100
Tabela 7. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos compostos discóticos sintetizados.	119
Tabela 8. Dados de Difração de Raios-X (XRD) para as moléculas discóticas: mesofase, parâmetro de cela (α), volume de cela (V_{cel}), volume molecular (V_{mol}) e números de moléculas por cela unitária (n_{CL}).	127
Tabela 9. Propriedades fotofísicas em solução dos compostos discóticos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	130
Tabela 10. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos mesógenos curvados.	149
Tabela 11. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos contendo o grupo carbossilano.	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Parâmetro de Cella
ΔH	Varição de Entalpia
ε	Coefficiente de Absortividade Molar
δ	Deslocamento Químico
λ	Comprimento de Onda
ρ	Densidade
Φ_F	Rendimento Quântico de Fluorescência
2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
<i>a</i>	Orientação Anticlínica entre as camadas
<i>AF</i>	Ordenamento Antiferroelétrico
<i>FE</i>	Ordenamento Ferroelétrico
B	Campo Magnético
B1	Mesofase Banana do tipo B1
CC	Centro Curvado
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CL	Cristal Líquido
CLD	Cristal Líquido Discótico
CLI	Cristal Líquido Iônico
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
CLTD	Cristal Líquido Termotrópico Discótico
CLTP	Cristal Líquido Termotrópico Polimérico
CMC	Concentração Micelar Crítica
Col	Mesofase Colunar
Col_{hex}	Mesofase Colunar Hexagonal
Col_r	Mesofase Colunar Retangular
Col_{ob}	Mesofase Colunar Oblíqua
Col_{ob}P_{AF}	Mesofase Colunar Oblíqua Polar Antiferroelétrica
Col_{ob}P_{FE}	Mesofase Colunar Oblíqua Polar Ferroelétrica
Cr	Fase Cristalina
Cub_v	Mesofase Cúbica Bicontínua
Cub_I	Mesofase Cúbica Discontínua
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
dec	Decomposição
dd	Duplo Dupleto
dc	Campo Elétrico Contínuo
DC	Mesofase de Conglomerado Escuro

DCP	Mesofase de Conglomerado Escuro Polar
DCP_{AF}	Mesofase de Conglomerado Escuro Polar Antiferroelétrica
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corantes (<i>Dye-Sensitised Solar Cells</i>)
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ICT	Transferência Intramolecular de Carga
Iso	Estado Líquido Isotrópico
ITO	Óxido de Índio e Estanho
IV	Espectroscopia de Infravermelho
J	Constante de Acoplamento
k_C	Coeficiente de empacotamento médio no estado cristalino
k_L	Coeficiente de empacotamento médio no estado líquido
L	Comprimento Molecular estimado
LCD	Mostrador de Cristal Líquido (<i>Liquid Crystal Display</i>)
M_m	Massa molar
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Plano Polarizada
N	Mesofase Nemática
N_{cibC}	Mesofase Nemática Composta de Clusters Cibotáticos do tipo Smc
N_{col}	Mesofase Nemática Colunar
N_D	Mesofase Nemática Discótica
N_D*	Mesofase Nemática Discótica Quiral
N	Número de Avogadro
n	Número de mesógenos por cela
n_C	Número de moléculas por cela unitária no estado cristalino
n_{CL}	Número de moléculas por cela unitária no estado líquido-cristalino
n_L	Número de moléculas por volume de cela unitária no estado líquido
OFET	Transistor Orgânico de Efeito de Campo (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>)
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)

P	Mesofase Polar
P_A	Ordenamento Polar Antiferroelétrico
P_F	Ordenamento Polar Ferroelétrico
PBD	2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN - ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN - ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN - ²⁹Si	Ressonância Magnética Nuclear de Silício
RNA	Ácido Ribonucleico
s	Orientação Sinclínica entre as camadas
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmAP	Mesofase Esmética A Polar
SmAP_{AF}	Mesofase Esmética A Polar Antiferroelétrica
SmAP_{FE}	Mesofase Esmética A Polar Ferroelétrica
SmC	Mesofase Esmética C
SmCP_{FE}	Mesofase Esmética C Polar Ferroelétrica
SmC_s	Mesofase Esmética C Sinclínica
SmC_sP_{FE}	Mesofase Esmética C Sinclínica Polar Ferroelétrica
SmX	Mesofase Esmética não determinada
SmXP_{FE}	Mesofase Esmética não determinada Polar Ferroelétrica
SmX_sP_{FE}	Mesofase Esmética não determinada Sinclínica Polar Ferroelétrica
S_N2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
TBAB	Brometo de Tetrabutilamônio
TEA	Trietilamina
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
USmC_sP_{FE}	Mesofase Esmética C Ondulada Sinclínica Polar Ferroelétrica
UV-vis	Ultravioleta e Visível
V_{cel}	Volume de uma cela
V_{mol}	Volume ocupado por cada molécula
V_{pp}	Variação de Potencial de Pico a Pico
XRD	Difratometria de Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	35
1.1 MATERIAIS MOLES (<i>SOFT MATTER</i>).....	36
1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	37
1.3 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS.....	38
1.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos	40
1.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	42
1.3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados	46
1.3.4 Cristais Líquidos Termotrópicos Poliméricos	52
1.3.5 Cristais Líquidos Termotrópicos não-convencionais	52
1.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	53
1.4.1 Cristais Líquidos Iônicos	55
1.4.2 Cristais Líquidos Fluorescentes	57
1.5 HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL.....	58
2 OBJETIVOS	61
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	61
3 Resultados e Discussões	63
3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	63
3.1.1 Síntese e caracterização	63
3.1.1.1 Moléculas padrões.....	63
3.1.1.2 Troca de contra-íons.....	67
3.1.1.3 Moléculas com duas cadeias alcóxi.....	73
3.1.1.4 Moléculas isogeométricas ausentes de contra-íons.....	73
3.1.1.5 Moléculas contendo duas cargas positivas.....	74
3.1.1.6 Moléculas contendo ligação tripla $C\equiv C$	77
3.1.2 Estudo das propriedades térmicas	83
3.1.2.1 Estabilidade Térmica.....	83
3.1.2.2 Transições térmicas e propriedades líquido-cristalinas.....	90
3.1.2.2.1 <i>Número de contra-íons</i>	90
3.1.2.2.2 <i>Número de cadeias alcóxi</i>	94
3.1.2.2.3 <i>Morfologia molecular e variação de contra-íons</i>	96
3.1.2.2.4 <i>Efeito do heterociclo 1,3,4-oxadiazol</i>	98
3.1.3 Estudo das propriedades fotofísicas	99
3.1.3.1 Absorbância e fluorescência.....	99
3.1.3.2 Rendimento quântico.....	107
3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS.....	111
3.2.1 Síntese e caracterização	111
3.2.2 Estudo das propriedades térmicas e líquido-cristalinas	119
3.2.3 Estudo das propriedades fotofísicas	129
3.2.3.1 Absorbância e fluorescência.....	129
3.2.3.2 Rendimento quântico.....	134
3.3 CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS.....	136
3.3.1 Síntese e caracterização	136

3.3.2 Estudo das propriedades térmicas e líquido-cristalinas	148
3.3.3 Estudo das propriedades eletroópticas	164
3.4 CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS CONTENDO GRUPOS CARBOSSILANO	169
3.4.1 Síntese e caracterização.....	169
3.4.2 Estudo das propriedades térmicas, líquido-cristalinas e eletroópticas.	179
4 CONCLUSÃO	205
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL	207
5.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	207
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	207
5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si (RMN).....	207
5.1.3 Análise Elementar (CHN)	207
5.1.4 Pontos de Fusão e Texturas	207
5.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	207
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	208
5.1.7 Espectrometria de Absorção no UV-vis e de fluorescência	208
5.1.8 Difratometria de Raios-X (XRD).....	208
5.1.9 Medidas eletroópticas.....	209
5.2 MONTAGEM E PREENCHIMENTO DAS CELAS UTILIZADAS NOS ESTUDOS ELETROÓPTICOS	209
5.3 SÍNTESE	211
6 REFERÊNCIAS	321
7 ANEXOS.....	341
7.1 TABELA COMPLETA	341
7.2 ARTIGOS PUBLICADOS COM CONTEÚDO DA TESE	342
7.2.1 Pyridinium and Imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation	342
(DOI:10.1039/C3RA23456H)	342
7.3 ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO	355
7.3.1 Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals.....	355
7.3.2 Image processing as a tool for phase transitions identification.....	356
7.3.3 Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings	357
7.3.4 Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole.....	358
7.4 PERMISSÃO DE USO DE FIGURAS	359

1 INTRODUÇÃO

A ciência está presente na vida do homem desde os primórdios, seja nas tentativas de criar e controlar o fogo, seja na busca pela compreensão do comportamento da natureza, do clima e do próprio homem ou no desejo de desvendar os mistérios dos átomos e partículas subatômicas. É da natureza do ser humano estudar e buscar respostas para suas dúvidas e/ou necessidades, utilizando para isso conhecimento adquirido, métodos teóricos ou empíricos. Esta curiosidade e persistência têm trazido grandes benefícios para a humanidade, possibilitando desde a extinção do estilo de vida nômade até a cura de doenças e encurtamento de distância através de recursos de comunicação e veículos.

Reações químicas sempre ocorreram, independentemente de haver alguém para observar ou acompanhar a sua maravilha. O seu estudo, ou seja, a transformação da química em uma ciência ocorreu apenas recentemente, mais precisamente em torno do século XVII, com os alquimistas. Porém, apesar de recente, já trouxe ao ser humano, entendimento significativos acerca da vida e do universo, além de uma grande melhoria da qualidade de vida de um modo geral.

A química, sendo o ramo da ciência que estuda as propriedades das substâncias e as leis que regem suas interações, combinações e decomposições, permite ainda a sua subdivisão. Esta é dependente da abrangência do ramo, ou seja, se está mais relacionada à detecção e quantificação de átomos ou moléculas, na elaboração de leis que regem as reações e fenômenos físico-químicos, na obtenção e estudo de compostos contendo metais, etc. A química orgânica, por exemplo, estuda as propriedades, sínteses e reações de compostos que contenham carbono e hidrogênio, sendo que comumente apresentam também átomos de oxigênio, nitrogênio e não raramente, halogênios, fósforo, enxofre, entre alguns outros.

Assim sendo, ao químico orgânico sintético cabe a tarefa de combinar átomos e/ou moléculas orgânicas (geralmente pequenas) para atingir a um objetivo pretendido. Em geral, dois são os objetivos almejados: o primeiro seria desenvolver novos métodos, protocolos e ferramentas a fim de reduzir custos, facilitar e aumentar o rendimento de determinadas reações. Já o segundo objetivo é o de produzir em laboratório, estruturas inéditas ou já existentes na natureza, tendo em mente sempre alguma propriedade específica (medicinal, têxtil, automotiva, eletrônica, etc.).

De um modo geral, para se obter em laboratório as moléculas-alvo, várias etapas são necessárias e em cada uma destas, grupos são transformados, moléculas são conectadas e ligações químicas são construídas e/ou destruídas. A seqüência destas etapas deve ser cautelosamente pensada, visto que em muitos casos, a permuta desta ordem pode gerar rendimentos pífios, uma mistura grande de subprodutos ou ainda, compostos diferentes dos almejados. Logo, milhares são as rotas possíveis de serem seguidas até chegar à molécula-alvo. Portanto, deve o químico orgânico sintético utilizar de seu conhecimento e destreza para decidir qual caminho seguir, aproveitando ao máximo os reagentes e métodos disponíveis no momento. Assim, de acordo com a imaginação e criatividade do químico, este com a magia de suas reações químicas, pode obter desde simples, porém importantes, compostos sólidos, líquidos ou gasosos, bem como compostos mais intrigantes e complexos, como as chamadas “matérias moles” (do inglês *soft condensed matter* ou simplesmente *soft matter*).

1.1 MATERIAIS MOLES (*SOFT MATTER*)

Conforme já comentado, através da química podemos obter e estudar novos materiais, sendo eles sólidos, líquidos, gasosos ou ainda, os enquadrados na classe de materiais moles. Porém o que são os chamados materiais moles? Onde estão presentes estes materiais? Qual a sua importância e utilidade?

O termo materiais moles é utilizado para materiais cujo estado da matéria não pode ser definido como um simples líquido nem como um sólido cristalino (onde os átomos ou moléculas constituintes do material apresentam um ordenamento de longa ordem praticamente perfeito por distâncias com muitas ordens de grandeza superior a distância entre as moléculas).¹ Assim, apesar de não ser um termo amplamente conhecido, os materiais moles são importantes em muitos produtos do nosso cotidiano, como em colas, tintas, sabões, detergentes, plásticos e alimentos, além de estar presente em nosso organismo (proteínas, DNA, membranas, etc.).¹⁻⁵

O que materiais aparentemente tão diferentes têm em comum? Em primeiro lugar, apresentam tamanhos compreendidos entre uma escala quase atômica (nanômetros até dezenas de nanômetros) e uma escala macroscópica (décimos de micrômetros). Apesar de apresentarem um tamanho maior que a escala atômica, ainda são pequenos o suficiente para manifestarem movimentos Brownianos. Da mesma forma, apresentam uma propensão a auto-organização, onde o sistema

tende a um estado de equilíbrio de mais baixa energia, formando estruturas complexas espontaneamente. Esta auto-organização pode ocorrer em um nível molecular ou supramolecular, como na formação de micelas.¹

Dentro da definição de materiais moles, diversas classes de materiais estão presentes, dentre os quais podemos citar: polímeros, dispersões coloidais, géis, materiais anfífilicos e cristais líquidos.³ Esses últimos serão intensamente tratados durante o desenvolver do presente trabalho.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Enquanto um cristal apresenta uma ordem posicional tridimensional de longa distância e um líquido não apresenta ordem posicional nem orientacional, o cristal líquido (CL) possui um ordenamento intermediário a estes extremos. Esta singularidade, presente apenas em determinados tipos de compostos, deriva de uma intersecção simultânea dos estados sólido e líquido, possuindo assim, tanto a fluidez dos líquidos quanto a organização e anisotropia óptica dos sólidos.⁶ Esta característica faz com que diferentemente dos líquidos, onde as propriedades são invariáveis em qualquer direção analisada, nos cristais líquidos elas são anisotrópicas, ou seja, dependem das direções nas quais são analisadas. Isso leva a presença de propriedades interessantes e únicas, inexistentes em outros estados físicos. Uma definição mais atual para este tipo de material, que também é considerado por muitos como o quarto estado da matéria⁷, é a de sendo “toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez”. Diferentemente do que muitos acreditam, a aplicabilidade deste tipo de material não está restrita a indústria de *displays* (dispositivo sobre o qual informações ou imagens podem ser apresentadas visualmente), tendo um uso realmente abrangente que vai desde sensores químicos, elétricos, dispositivos luminescentes até sabões, detergentes, músculos e peles artificiais.^{8,9}

Historicamente é sabido que boa parte da ciência foi, e ainda é, feita “acidentalmente”, sendo que com os cristais líquidos não foi diferente. Há pouco mais de 100 anos, mais precisamente em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer estudava o benzoato de colesterila (I) (Figura 1) e, ao aquecer o composto, percebeu que o sólido fundia para um líquido turvo em 145,5 °C. Até então não havia novidade nenhuma. Porém, ao prosseguir com o aquecimento, Friedrich observou que o composto apresentava um segundo ponto de fusão em 178,5 °C,

onde o líquido turvo tornava-se transparente.¹⁰ Esta persistência de dois pontos de fusão distintos e reversíveis o deixou muito intrigado. Friedrich então enviou amostras do composto para Otto Lehmann, um físico alemão, que ao analisar o líquido turvo em um microscópio óptico equipado com luz polarizada (artefato este de sua autoria), concluiu que o líquido turvo possuía comportamento semelhante a cristais (Figura 1), originando o termo “Cristal Líquido”.¹¹

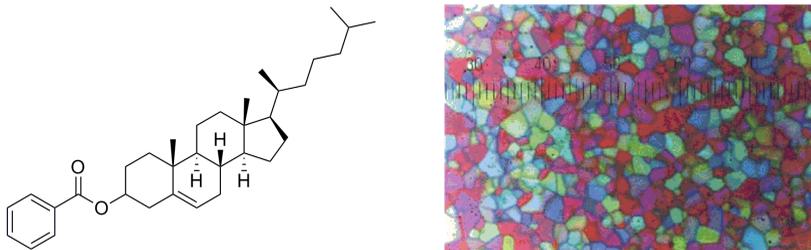


Figura 1. Estrutura do benzoato de colesterila (esquerda) e o tipo da textura observada por Lehmann em seu microscópio (direita). Ilustração de textura retirada do livro “Textures of Liquid Crystals”.¹²

Por definição, as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas mesógenos, enquanto que as fases existentes entre a sólida e líquida são designadas mesofases.

1.3 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Atualmente existe uma infinidade de mesógenos, os quais apresentam-se nas mais variadas formas e tamanhos, porém estes todos se enquadram em duas grandes classes: os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) e os termotrópicos (CLTs). Os CLLs possuem como unidade fundamental a micela, constituída por agregados de moléculas anfífilas, ou seja, uma pequena parte polar (hidrofílica) e uma grande cauda apolar (hidrofóbica), as quais tendem a segregar devido a incompatibilidades entre estas partes e interações com o solvente. Portanto, acima de uma determinada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), as moléculas podem se auto-organizar formando estruturas com formas, dimensões e complexidades variadas (Figura 2). Conseqüentemente, a formação das mesofases é dependente da estrutura do mesógeno, da sua concentração, do solvente utilizado e da temperatura da solução.

Introdução

Este tipo de material apresenta aplicações interessantes em áreas como biocatálise, microencapsulação e nanomedicina.¹³

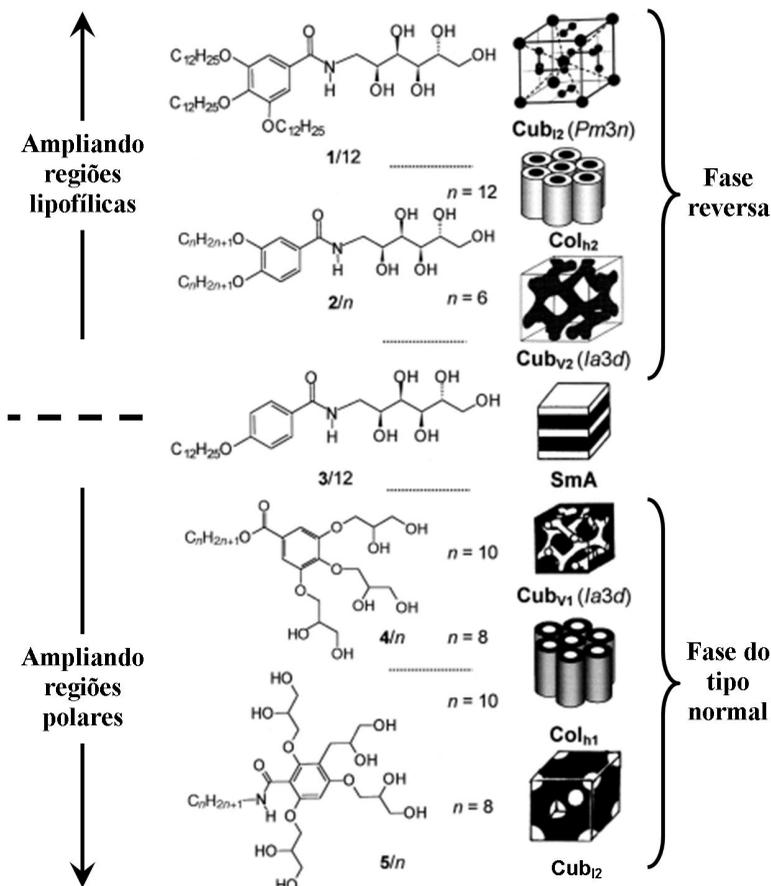


Figura 2. Seqüência de fase geralmente observada para moléculas anfífilas binárias flexíveis através da alteração da fração de volume dos segmentos moleculares incompatíveis (nos modelos, as regiões polares são mostradas em preto e as regiões lipofílicas em branco). Na figura observam-se as mesofases colunar hexagonal (Col_{hex}), cúbica bicontínua (Cub_V), cúbica descontínua (Cub_I) e esméctica A (SmA). Ilustração adaptada com permissão da Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (FUCHS, P.; TSCHIERSCHE, C.; RAITH, K.; DAS, K.; DIELE, S. "A Thermotropic Mesophase Comprised of Closed Micellar Aggregates of the Normal Type". *Angewandte Chemie International Edition*, 41(4), 628-631, 2002).¹⁴ Permissão anexa.

Os cristais líquidos termotrópicos, onde se enquadra o CL descoberto por Friedrich Reinitzer e também os materiais a serem desenvolvidos neste trabalho, possuem a formação de mesofases dependente apenas da temperatura e do próprio mesógeno.⁶

Existem ainda alguns casos onde as moléculas que apresentam as propriedades líquido-cristalinas podem ser enquadradas nos dois grupos, ou seja, apresentam características liotrópicas e termotrópicas, sendo então chamados de cristais líquidos anfotrópicos.^{15,16}

Ocorrem ainda algumas subdivisões dos grupos acima citados, as quais dizem respeito à estrutura geométrica do mesógeno e/ou algumas de suas características químicas. No caso dos cristais líquidos termotrópicos, esta subdivisão inicialmente era restrita aos CLT calamíticos e aos discóticos. Porém, conforme será apresentado posteriormente, o intenso interesse e pesquisa em mesógenos diferenciados deram origem a uma vasta gama de subdivisões, algumas das quais serão agrupadas e denominadas simplesmente de cristais líquidos não-convencionais.

1.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os CLT calamíticos são formados por moléculas contendo um núcleo rígido alongado seguido de cadeias flexíveis, apresentando uma anisometria geométrica (dimensões $C \gg A$ e P) similar a de um bastão. De modo geral, este tipo de mesógeno segue uma estrutura básica, a qual é presente na maior parte das moléculas calamíticas¹⁷ (Figura 3). Em seu núcleo rígido, apresentam estruturas rígidas e aromáticas (**A** e **B**), geralmente derivadas do benzeno e/ou outros heterociclos. Estes se encontram unidos por grupos conectores (**X**), dentre as quais destacam-se as ligações do tipo éster (-COO-), amida (-CONH-), imina (-CH=N-), azo (-N=N-) e tripla (-C≡C-), gerando mesógenos lineares e com polarizabilidades variadas. Nas extremidades (**R** e **R'**) estão presentes grupos alifáticos de cadeia longa, geralmente alquil (C_nH_{2n+1}) ou alcoxi ($C_nH_{2n+1}O$), embora uma destas cadeias possa ser substituída por grupos polares e compactos, como NO_2 , CN e haletos. Por fim, substituintes laterais (**Y**), de tamanhos e formas variadas, também podem ser eventualmente utilizados. Estes promovem um alargamento da estrutura uma modificação do momento de dipolo molecular, podendo levar a uma diminuição do ponto de fusão e mudanças drásticas no comportamento mesomórfico.¹⁷⁻¹⁹

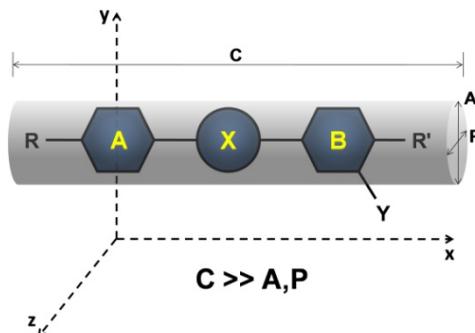


Figura 3. Representação esquemática da estrutura básica de CLT calamíticos, demonstrando também sua elevada anisotropia molecular ($C \gg A, P$), similar a um bastão. A e B: núcleos rígidos; X: grupos conectores; R e R': grupos terminais; Y: grupos laterais.

Como já comentado anteriormente, o diferencial dos CLs em relação aos outros estados da matéria, reside na existência de uma mesofase fluida e organizada. Existem vários tipos de mesofase, as quais dependem diretamente do tipo de estrutura molecular dos mesógenos, sendo possível a existência de mais de uma mesofase num mesmo composto. Os CLT calamíticos apresentam mais comumente três tipos de mesofases, as quais estão apresentadas na Figura 4.²⁰ A fase nemática (N) possui a estrutura mais simples de todas, sendo a mais desordenada e caracterizando-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas, além de ausência de qualquer ordem posicional. As fases esmélicas (Sm) por sua vez, são sensivelmente mais organizadas que a nemática, possuindo certa ordem posicional (formação das camadas), o que leva a um aumento na viscosidade do material líquido-cristalino em comparação com a mesofase nemática. A mesofase esmélica A (SmA) é a mais simples dentre as mesofases esmélicas. Nesta, os longos eixos moleculares estão orientados, em média, de maneira perpendicular aos planos formados pelas camadas. Caso ocorra uma leve inclinação deste eixo orientacional, outra mesofase é obtida, a esmélica C (SmC). É importante ressaltar que caso exista mais de uma mesofase, a ordem delas será sempre seguindo um aumento na entropia do sistema, ou seja, durante o aquecimento uma mesofase mais organizada como a SmC será sucedida pela N, por exemplo.

Quando formadas por mesógenos quirais, a redução da simetria molecular pode promover o aparecimento de mesofases especiais nos CLT calamíticos, onde o ordenamento molecular se dá em uma forma

helicoidal. Esta característica faz com que algumas destas fases apresentem propriedades especiais, como piro e ferroeletricidade.^{21,22} Um fato bastante interessante, é que o passo dessa estrutura helicoidal (distância de uma revolução de 360°) é comparável ao comprimento de onda da luz visível, resultando em um espalhamento ou reflexão seletiva da luz. Vale ressaltar, que o passo dessa estrutura helicoidal é diretamente dependente da temperatura, e conseqüentemente a cor da luz espalhada/refletida também. Este comportamento gera aplicabilidades bastante interessantes, como na construção de termômetros ou mapeadores superficiais de temperatura.²³

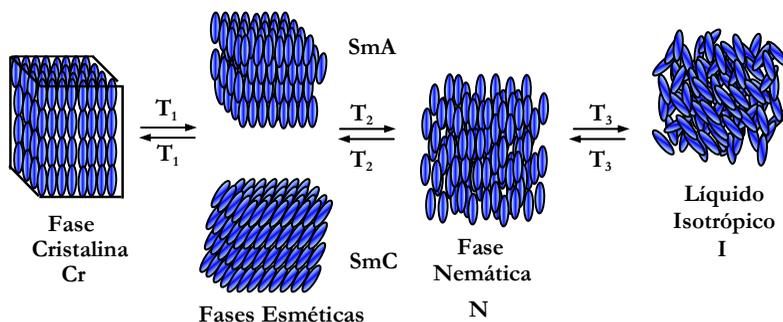


Figura 4. Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.

1.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Em 1977, 90 anos após a descoberta dos CLT calamíticos, Chandrasekhar e colaboradores perceberam que se o alongamento molecular fosse também aplicado na direção do eixo Z, seriam obtidas moléculas com formas planas, similares a um disco, as quais apresentavam características líquido-cristalinas diferentes dos calamíticos. Foi então descoberta uma nova classe, a dos Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos (CLTD).²⁴ Os CL discóticos (CLD) também são formados por um núcleo rígido central, geralmente planar, e possuem tipicamente 6 ou 8 cadeias flexíveis em sua periferia, resultado em moléculas onde agora as dimensões L e D são maiores que a dimensão A, conforme ilustrado na Figura 5.

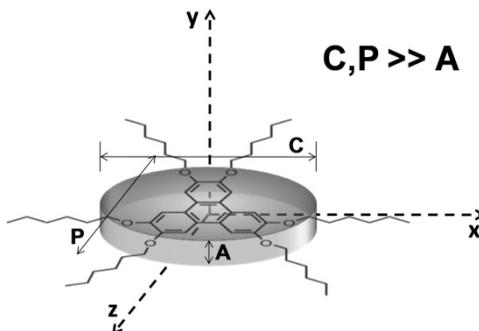


Figura 5. Representação da anisotropia geométrica em um CLT discóticos, onde C e $P \gg A$.

O comportamento térmico dos CLT discóticos é semelhante aos calamíticos, porém o arranjo estrutural nas mesofases é diferente, naturalmente devido à discrepância entre a forma de ambos. Além disso, a maioria dos mesógenos discóticos apresenta apenas um tipo de mesofase, apesar de que vários casos de polimorfismos também são conhecidos.²⁵⁻²⁹ Basicamente, dois são os tipos de mesofases apresentadas pelos mesógenos discóticos, a mesofase nemática e a colunar. A mesofase nemática é raramente encontrada para este tipo de molécula,³⁰ e pode ainda ser subdividida em três tipos: Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D^*) e Nemática Colunar (N_{col}) (Figura 6).^{31,32}

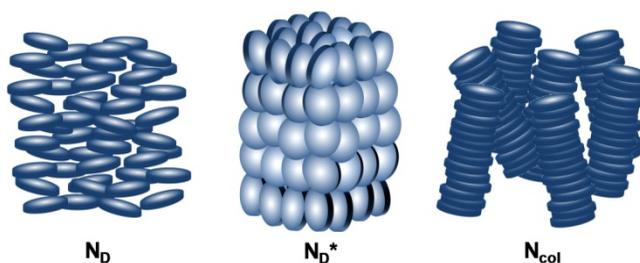


Figura 6. Representação esquemática das mesofases nemáticas discóticas. Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D^*) e Nemática Colunar (N_{col}).

A fase N_D é a menos ordenada, de modo que os mesógenos apresentam apenas uma ordem orientacional, ou seja, o eixo molecular de menor comprimento (eixo y da Figura 5) de todas as moléculas está

orientado mais ou menos paralelamente. De modo análogo aos CLT calamíticos quirais, a mesofase N_D^* também apresenta um arranjo helicoidal em sua estrutura. A terceira mesofase nemática, a N_{col} , apresenta a formação de colunas, as quais se comportam como bastões supramoleculares em uma mesofase nemática calamítica, onde os bastões apontam preferencialmente em uma mesma direção e não existe a formação de camadas (mesofases esmélicas).

Seguindo uma diminuição na entropia e o aparecimento de uma ordem posicional, as moléculas tendem a formar colunas e se organizar em um padrão bidimensional, gerando então as fases colunares (Col). Estas podem ser hexagonais (Col_{hex}), retangulares (Col_r), oblíquas (Col_{ob}) dentre outras,³¹⁻³³ e dependem de como as colunas formadas se arranjam bidimensionalmente (Figura 7). Na mesofase Col_{hex} , as colunas formadas pelo empacotamento periódico das moléculas líquido-cristalinas apresentam-se organizadas de modo a formar um padrão hexagonal de alinhamento bidimensional. No caso das mesofases Col_r e Col_{ob} , os mesógenos geralmente se encontram levemente inclinados com relação ao eixo da coluna e formam um padrão bidimensional retangular e oblíquo, respectivamente.

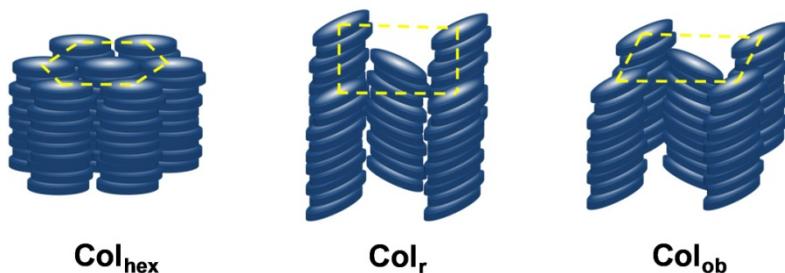


Figura 7. Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases colunares mais usuais. Colunar Hexagonal (Col_{hex}), Colunar Retangular (Col_r) e Colunar Oblíqua (Col_{ob}).

As mesofases colunares podem ainda ser subdivididas em mais dois grupos, dependendo da ordem existente internamente nas colunas. Caso seja observada uma ordem de longo alcance, a mesofase é dita ordenada. Porém, na ausência de uma periodicidade no empacotamento molecular, a mesofase é nomeada desordenada (Figura 8).

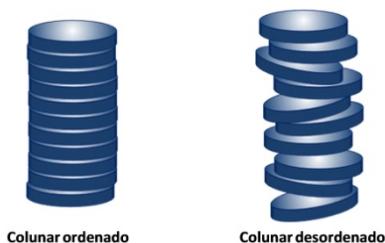


Figura 8. Diferença no empacotamento molecular em uma mesofase colunar ordenada e desordenada.

Atualmente os cristais líquidos discóticos vêm ganhando grande atenção na área de dispositivos eletrônicos orgânicos.^{31,32,34-37} A auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos está em torno de 3,5 Å, originando uma forte interação entre orbitais moleculares.³¹ Esta interação, denominada de π -stacking, leva a formação de uma banda de condução, conforme apresentado esquematicamente na Figura 9.

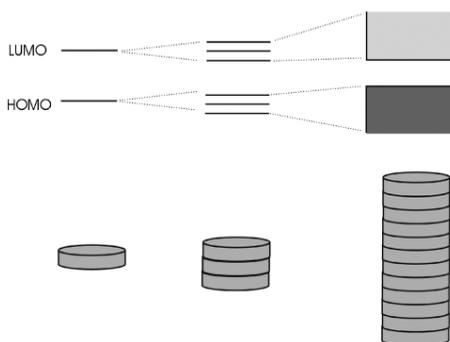


Figura 9. Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar. Ilustração reproduzida com permissão da Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (LASCHAT, S.; GIESSELMANN, F. et al. "Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics". *Angewandte Chemie International Edition*, 46(26), 4832-4887, 2007).³² Permissão anexa.

Deste modo, materiais que possam gerar mesofases discóticas colunares têm sido confirmados como ótimos transportadores de cargas, melhores do que qualquer outro material orgânico.³⁸ De fato, estes materiais podem ser comparados a verdadeiros nanofios, onde existe um canal condutor interno (centro aromático) rodeado por uma camada

isolante (cadeias alifáticas periféricas).^{39,40} Conseqüentemente, a pesquisa destes mesógenos tem aberto portas para aplicações em condutores unidimensionais,^{34,38} OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz),⁴¹⁻⁴⁴ células fotovoltaicas^{36,45} e transistores orgânicos de efeito de campo.^{46,47}

1.3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados

Este tipo de cristal líquido surgiu com a intenção de se obter mesógenos diferenciados e estudar a influência do ângulo de curvatura nas propriedades líquido-cristalinas dos compostos. Porém, enquanto estudava os cristais líquidos curvados, Niori *et. al.*⁴⁸ descobriram que a estrutura curvada acabava restringindo a rotação molecular em torno do seu eixo alongado, conforme esquematizado na Figura 10b.

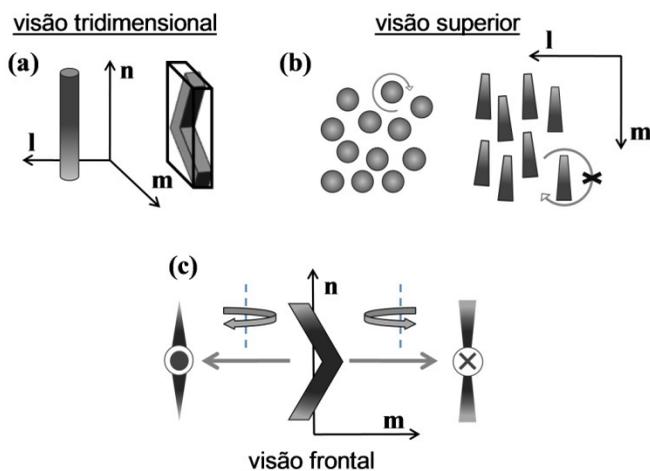


Figura 10. (a) Comparação entre as estruturas de CLT calamíticos (esquerda) e curvados (direita); (b) visão superior ilustrando a livre rotação apresentada pelo CLT calamíticos em oposição à rotação restringida dos curvados; (c) formas de representação dos CLT curvados, indicando para que direção está apontado o vértice do mesógeno.

Esta rotação restringida promove um alinhamento dos mesógenos de modo a gerar uma polarização espontânea paralela ao plano de camadas esmetogênicas. Deste modo, Niori percebeu que moléculas aquirais poderiam formar mesofases esméticas polares, o que até então era uma propriedade exclusiva de moléculas líquido-cristalinas

Introdução

quirais.^{49,50} É interessante notar que, dependendo da orientação das camadas adjacentes, o resultante pode ser propriedades ferroelétricas (se apontam na mesma direção) ou antiferroelétricas (se em direções alternadas), conforme ilustrado na Figura 11.^{51,52}

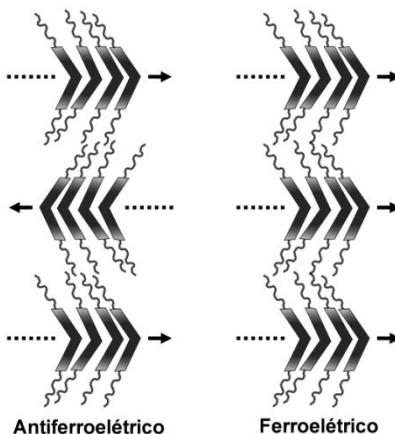


Figura 11. Ilustração apresentando a organização molecular geradora das propriedades ferroelétricas e antiferroelétricas em moléculas aquirais de CLT curvadas. As setas indicam a direção da polarização em cada camada.

Em sistemas fluidos o estado antiferroelétrico é mais estável e pode ser interconvertido ao estado ferroelétrico através da influência de um campo elétrico externo. Retirando-se este campo elétrico externo, a fase polar ferroelétrica geralmente relaxa de volta à fase apolar antiferroelétrica.⁵³⁻⁵⁵ Este é um processo bastante rápido e que pode ser empregado em moduladores ópticos. Conseqüentemente, as propriedades das novas mesofases geradas por moléculas curvadas são interessantes no que diz respeito às possíveis aplicações práticas.^{51,56}

Além da possibilidade de formação das mesofases polares, as moléculas curvadas representam o primeiro caso de moléculas aquirais formando estruturas quirais no estado líquido cristalino. Isto provém de uma união de fatores, como a inclinação das moléculas em certas mesofases aliada à capacidade destas moléculas de formarem camadas polares, conforme apresentado na Figura 12. Portanto, nesta configuração, a relação entre a normal à superfície, o sentido da inclinação e do eixo polar definem a quiralidade do sistema.⁵¹ Conforme apresentado na Figura 12, convencionou-se que case esta relação seguisse a “regra da mão direita”, a quiralidade seria positiva. Caso

contrário, se seguisse a “regra da mão esquerda”, a quiralidade seria negativa. Para facilitar a visualização da quiralidade do sistema, os mesógenos coloridos nas cores azul (quiralidade positiva) e vermelho (quiralidade negativa). A adoção deste sistema deve-se ao seu largo emprego na literatura. A representação dos mesógenos na parte de baixo da Figura 12 indica o sentido da inclinação e do eixo polar, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 9c.

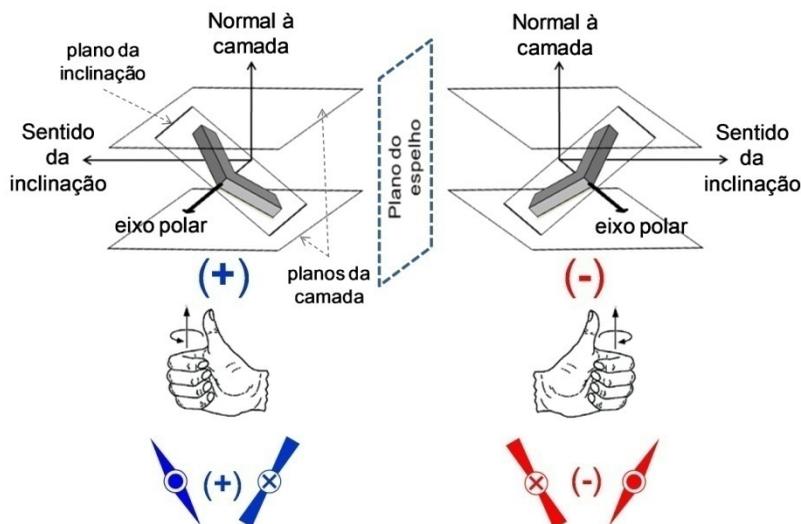


Figura 12. Origem da quiralidade em CLT curvados. A relação entre a normal à superfície, o sentido da inclinação e do eixo polar definem a quiralidade do sistema, que pode ser positiva (regra da mão direita - azul) ou negativa (regra da mão esquerda - vermelho). Alterações nos sentidos da inclinação ou do eixo polar geram a mudança no sentido quiralidade, enquanto a alteração simultânea de ambas retém a quiralidade.

Deste modo, a partir da figura acima, observa-se claramente que caso seja alterado o sentido da inclinação ou o sentido do eixo polar, ocorre uma mudança na quiralidade. Por outro lado, caso sejam alterados simultaneamente ambos os sentidos, o sentido quiralidade é preservado.

A inclinação molecular e o sentido do eixo polar têm uma importância acentuada e direta no que diz respeito ao tipo da mesofase, bem como nas propriedades macroscópicas observadas. Na Figura 13 estão apresentadas as quatro mesofases esmetogênicas básicas formadas

Introdução

por moléculas curvadas.^{51,52} Observa-se claramente que ferroeletricidade e quiralidade são determinadas por características diferentes. Para haver ferroeletricidade, os vértices das moléculas curvadas devem estar apontados na mesma direção (conforme ilustrado na Figura 11). Diferentemente, a quiralidade pode ocorrer com ordenamento ferro ou antiferroelétrico, sinclínico ou anticlínico, desde que o sentido da quiralidade entre os mesógenos seja o mesmo.

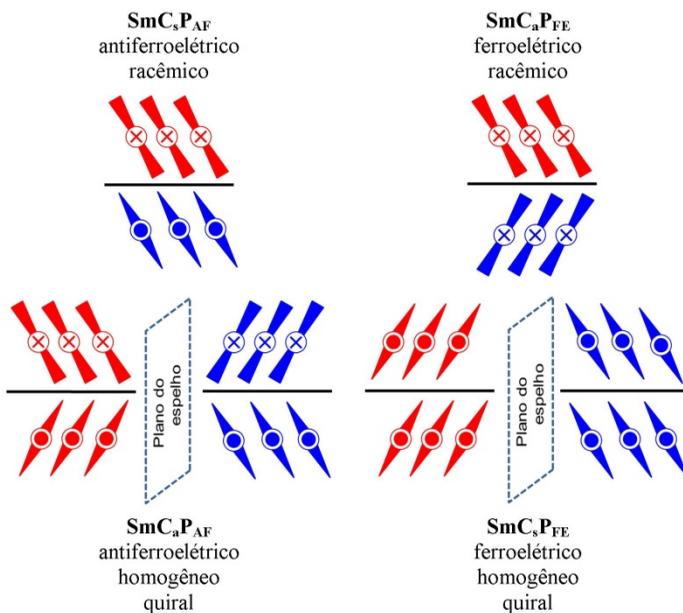


Figura 13. Exemplo da formação de mesofases ferro e antiferroelétricas racêmicas e quirais através da relação entre curvatura e inclinação dos mesógenos (abreviações: SmC = mesofase esmetica C ; $_s$ = ordenamento sinclínico; $_a$ = ordenamento anticlínico; P_{AF} = ordenamento polar antiferroelétrico; P_{FE} = ordenamento polar ferroelétrico).

Como é comum para os CLT, o surgimento de determinadas mesofases é fortemente dependente da estrutura química dos mesógenos. Outros fatores como superfície, campos aplicados e história térmica do composto, podem influenciar na organização molecular. Deste modo, para se obter essas interessantes mesofases, as moléculas curvadas devem apresentar algumas características (Figura 14).^{51,54,57} Em geral, estas características são semelhantes as apresentadas para os CLT calamíticos (Figura 3), sendo a única diferença a presença da

curvatura molecular. Os mesógenos de CLT curvados possuem um centro curvado (CC) que leva a uma curvatura molecular (α), a qual na maioria dos casos varia entre 105 a 140° e geralmente é formada por um anel benzênico substituído nas posições 1 e 3, um heterociclo ou anéis condensados dissustituídos (bifenilas substituídas nas posições 3 e 4', por exemplo). **A**, **A'**, **B** e **B'** representam anéis arila, cuja quantidade pode ser variada. Os grupos conectores (**X**, **X'**, **Y**, **Y'**, **Z** e **Z'**) são praticamente os mesmos utilizados para os outros tipos de cristais líquidos: ésteres, azos, iminas e alcenos são alguns exemplos. No final do centro rígido curvado, existem os grupos **R** e **R'**, os quais correspondem a cadeias alifáticas puras ou contendo grupos micro-segregantes (como cadeias perfluoradas ou contendo grupos siloxanos ou carbossilanos)^{53,58,59}. Ou ainda, uma das cadeias terminais pode ser trocada por um grupo polar, como o -CN.



Figura 14. Representação esquemática da estrutura básica de CLT curvados. CC:centro curvado; A, A', B e B': grupos arila; X, X', Y, Y', Z e Z': grupos conectores; R e R': grupos terminais.

Todos esses fatores apresentam forte influência no surgimento de propriedades líquido-cristalinas, determinando também o tipo da mesofase resultante. Conseqüentemente, pequenas alterações no α , o tipo de grupo conector presente, o tamanho do centro rígido, a presença de grupos substituintes, o tamanho da cadeia alifática e também a presença de grupos segregantes são fatores importantes e decisivos.^{51,57}

Esse tipo de mesógeno curvado pode apresentar uma grande variedade de mesofases diferentes, incluindo as mesofases do CLT calamíticos. Além destas, podem apresentar a formação de mesofases colunares, esmétricas polares (ferro e antiferroelétricas) e nemáticas biaxiais, podendo exibir organizações bastante complexas, algumas das quais estão apresentadas na Figura 15. Este tipo de material pode apresentar diversas aplicações tecnológicas em dispositivos de óptica não-linear e de armazenamento de dados. Nas mesofases nemáticas biaxiais, nas quais a rotação através do longo eixo molecular é restrita, o

tempo de resposta na mudança da organização molecular pode ser até 100 vezes menor do que fases nemáticas uniaxiais utilizadas atualmente.⁶⁰ Conseqüentemente, estas são fortes candidatas para o futuro dos displays de LCD, como por exemplo para displays em 3D.⁵⁷

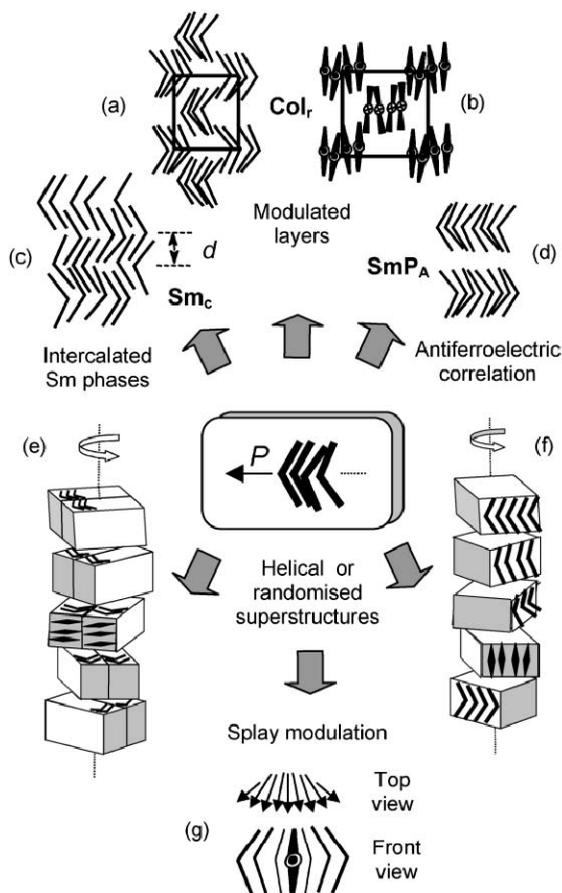


Figura 15. Formas de não inclinadas de auto-organização de CLT curvados. Normalmente estas mesofases são uma tentativa do material de escapar de um ordenamento polar ferroelétrico. Ilustração reproduzida com permissão da The Royal Society of Chemistry (RSC) (REDDY, R. A.; TSCHIRSKE, C. "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems". *Journal of Materials Chemistry*, 16(10), 907-961, 2006).⁵¹ Permissão anexa.

1.3.4 Cristais Líquidos Termotrópicos Poliméricos

Materiais líquido-cristalinos também podem ser obtidos pela repetição, ou seja, pela polimerização de monômeros mesogênicos, formando então os cristais líquidos termotrópicos poliméricos (CLTPs). Nestes casos, os grupos rígidos encontram-se unidos a cadeia polimérica através de grupos espaçadores, mantendo a flexibilidade necessária para a formação dos domínios organizados. Basicamente, dois são os tipos possíveis: os CLTP de cadeia principal (Figura 16a) e os CLTP de grupos laterais (Figura 16b). Os CLTP de cadeia principal, como o próprio nome diz, são formados quando as unidades rígidas estão localizadas diretamente na cadeia principal. Caso estes grupos estejam localizados lateralmente a cadeia principal, damos origem aos CLTP de grupos laterais.⁶¹ Obviamente que o tipo de material líquido-cristalino polimérico depende dos grupos presentes nos respectivos monômeros.

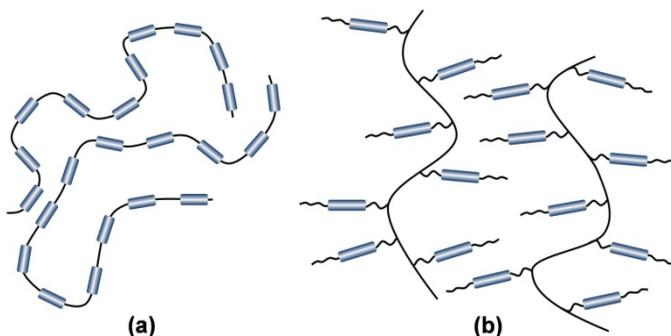


Figura 16. Representação de polímeros líquido-cristalinos que apresentam os mesógenos rígidos conectados na cadeia principal (a) ou lateralmente (b).

1.3.5 Cristais Líquidos Termotrópicos não-convencionais

Conforme apresentado até o momento, os cristais líquidos surgiram durante o estudo de moléculas alongadas. Em seguida estas ganharam a forma de disco e posteriormente os bastões foram arqueados até ganharem a forma de bananas ou bumerangues (CLT curvados). Seguindo esta tendência, percebe-se que este tipo de material vem ganhando formas cada vez mais variadas, resultando em processos de auto-organização bastante intrigantes e interessantes.⁶²⁻⁶⁴ Algumas destas (forma de anel⁶⁵, de cone⁶⁶ e de peteca⁶⁷) estão apresentadas a seguir (Figura 17).

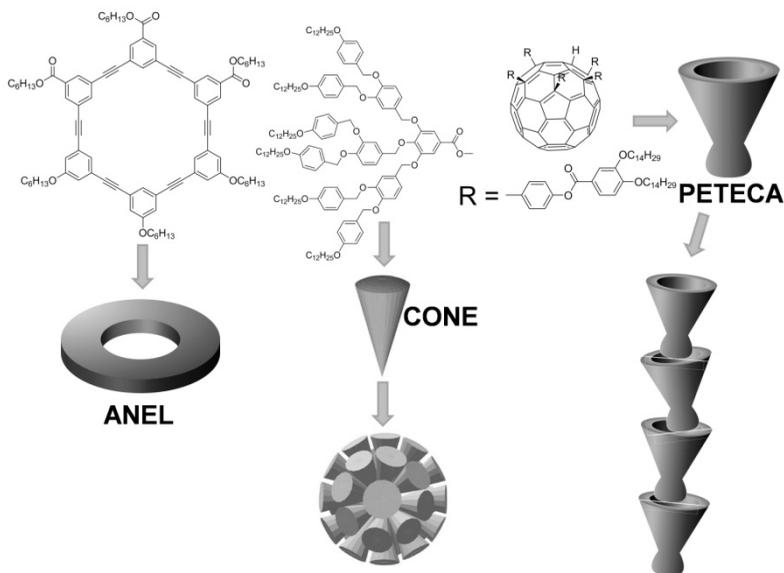


Figura 17. Representação esquemática da estrutura não-conventional de alguns mesógenos e sua auto-organização dentro de uma mesofase.

1.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Além da propriedade intrínseca de auto-organização, que já faz dos cristais líquidos materiais de grande aplicabilidade e importância, existe outro motivo que faz estes materiais receberem tanta atenção e importância no meio científico e industrial: a sua fácil, grande e variada forma de funcionalização. Além disso, esta funcionalização não é exclusiva de apenas uma classe, podendo ser encontrada nos cristais líquidos termotrópicos (calamíticos, discóticos, curvados, poliméricos, etc) e nos liotrópicos.

Por exemplo, a inserção de vários grupos funcionais que possam gerar ligações de hidrogênio intermoleculares pode ajudar na obtenção de cristais líquidos com propriedades de organogéis. Vários casos de cristais líquidos formadores de fibras e géis orgânicos em soluções apolares são encontrados na literatura.^{68,69} Algumas das aplicações deste tipo de materiais incluem a limpeza e conservação de obras de arte,² cosméticos, biocatálise, biomembranas miméticas, produção de estruturas extremamente porosas (aerogéis) além de várias outras aplicações.^{69,70}

Outra funcionalização bastante interessante e com uma vasta gama de aplicações práticas, é a inserção de grupos funcionais do tipo azo ($-N=N-$) ou azoxi ($-N=N^+O^-$). Isto permite um controle estrutural a nível molecular através da interessante característica de fotoisomerização *cis-trans-cis* reversível dos respectivos grupos.⁷¹⁻⁷⁵ Deste modo, através da simples irradiação de um feixe luminoso de determinada região do espectro visível, um cristal líquido pode perder momentaneamente o mesomorfismo⁷⁶ ou sofrer uma reorganização estrutural⁷⁷. Posteriormente, as propriedades líquido-cristalinas podem ser restauradas através de irradiação em outro comprimento de onda ou utilização de energia térmica, conforme ilustrado na Figura 18. Isto permite um excelente controle sobre seu mesomorfismo e, conseqüentemente, sobre as características macroscópicas, gerando um material com as propriedades de um *optical switch*. Estes compostos tipo de material foto-isomerizável tem recebido muita atenção devido possíveis a aplicações nas áreas de óptica não-linear,⁷⁸ dispositivo óptico de armazenamento de dados,⁷⁹ sensores químicos,⁸⁰ interruptores foto-químicos,⁸¹ catalisadores com atividade foto-regulável⁸² e motores moleculares.^{83,84}

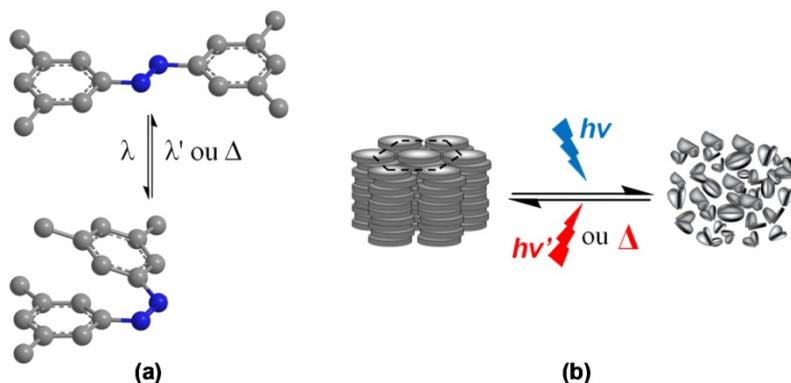


Figura 18. (a) Ilustração da alteração na estrutura molecular através da fotoisomerização reversível sob luz visível ou calor. (b) Representação da quebra da mesofase colunar devido à deformação estrutural causada pela fotoisomerização. Ilustração (b) reproduzida com permissão da American Chemical Society 2013 (WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals". *Macromolecules*, 43(3), 1319-1328, 2010).⁷⁴

Permissão Anexa.

Introdução

Outras formas bastante interessantes de funcionalização e cuja atenção é crescente, são pela a inserção de grupos fluoróforos ou de cargas, gerando CL fluorescentes ou iônicos. Ambos serão tratados a seguir.

1.4.1 Cristais Líquidos Iônicos

Os cristais líquidos iônicos (CLI) são considerados uma combinação de cristais líquidos (devido à fluidez aliada a organização molecular) e líquidos iônicos (solubilidade em vários solventes, polaridade, baixa pressão de vapor, condutividade iônica, etc.). São formados através da inserção de cargas nos mesógenos, os quais passam a ser constituídos por cátions e ânions. Em geral, esta inserção de cargas é realizada através da: alquilação de grupos piridínicos^{85,86} (Figura 19a) e grupos imidazólicos^{87,88} (Figura 19b); formação de heterociclos intrinsicamente carregados^{89,90} (Figura 19c); complexação para formação de metalomesógenos contendo contra-íons^{91,92} (Figura 19d); quaternização de aminas⁹³ (Figura 19e); e até devido à atração eletrostática gerada pela doação de prótons entre um ácido e base^{94,95} (Figura 19f).

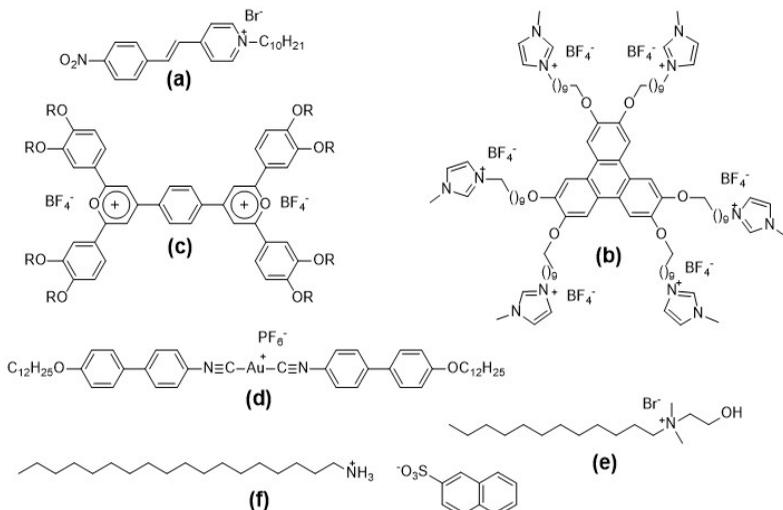


Figura 19. Estruturas exemplificando diferentes tipos de cristais líquidos iônicos. Sais de piridínio (a)⁸⁵, de imidazólio (b)⁸⁸, derivados de heterociclos carregados (c)⁸⁹, metalomesógenos (d)⁸³, sais de amônio (e)⁹³ e f⁹⁴.

Em termos organizacionais da mesofase, a presença de cargas promove o aparecimento de comportamentos bastante interessantes. Vários estudos na literatura promovem uma comparação entre moléculas ausentes de carga e moléculas iônicas, onde a presença da carga leva ao aparecimento de mesofases estáveis, as quais são instáveis ou mesmo inexistentes em sua ausência. Nos cristais líquidos iônicos, a mesofase SmA é comumente observada, sendo exibida ainda uma forte tendência a um alinhamento homeotrópico. Nesse caso, as moléculas se orientam perpendicularmente à superfície em que estão localizadas (em geral, lamínulas de vidro). Em contrapartida, as mesofases SmC e N são relativamente raras nos CL iônicos e comuns nos calamíticos sem carga. Além do mais, a presença de cargas aumenta a chance do aparecimento de mesofases bastante raras, como a colunar nemática,⁹⁶ pouco encontrada nos CL discóticos.³⁰ Outra característica interessante é a forte influência do contra-íon no comportamento líquido cristalino deste material, permitindo uma fácil modulação das propriedades de acordo com as necessidades impostas.^{96,97}

Os líquidos iônicos são amplamente conhecidos por sua condução iônica.^{98,99} Para os cristais líquido iônicos, onde uma auto-organização molecular é observada, esta condução iônica torna-se ainda mais interessante. Nestes casos a condução pode ocorrer preferencialmente em determinadas direções, gerando então materiais anisotropicamente condutores de íons, como esquematizado na Figura 20. Portanto, nas mesofases esmétricas, onde ocorre uma auto-associação em camadas, temos a possibilidade de condução iônica em duas dimensões (2D), intercalando planos condutores e planos isolantes.^{100,101} Já para os CL discóticos (ou formadores de mesofases colunares), onde a organização ocorre preferencialmente com a formação de colunas, observa-se a condução iônica uniaxial. Deste modo, temos uma região central responsável pela condução iônica, a qual se encontra isolada por cadeias alifáticas, o que caracteriza um verdadeiro nano-canal iônico.^{39,102,103}

Os CLI também apresentam a possibilidade de utilização em células fotovoltaicas. Estudos mostram um aumento da eficiência na conversão de luz em energia nas células solares sensibilizadas por corantes (*dye-sensitised solar cells* – DSSC), eliminando os problemas de evaporação de solventes orgânicos e alta viscosidade dos líquidos iônicos.^{104,105} Outra aplicação inovadora é o emprego de CLI derivados de imidazólio como novos agentes de entrega de RNA para o processo de transfecção, uma forte ferramenta para estudos em terapia gênica.¹⁰⁶ Mais recentemente empregou-se os CLI na obtenção de membrana

nanoestruturada para utilização no tratamento de água. Esta membrana apresentou propriedades de rejeição de sais e seletividade de íons.¹⁰⁷

Outra aplicação largamente estudada tanto para cristais líquidos¹⁰⁸ como para líquidos iônicos^{109,110}, é a utilização de CL iônicos como solventes iônicos organizados para reações químicas.¹¹¹

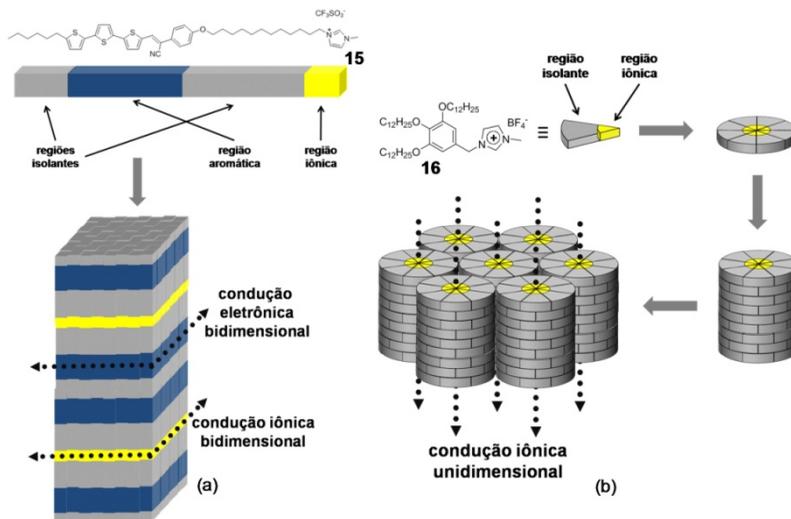


Figura 20. Esquemática da condução iônica anisotrópica de CL iônicos. (a) Condução bidimensional ocorrida em mesofases esmécticas. Na ilustração também está apresentada a possível condução eletrônica bidimensional devido às interações intermoleculares entre os orbitais π . (b) Esquema de formação de mesofase hexagonal colunar, a qual leva a condução iônica uniaxial.

1.4.2 Cristais Líquidos Fluorescentes

A funcionalização de cristais líquidos através da incorporação de luminescência aos mesógenos é uma característica já bastante explorada, mas não ultrapassada. Muito pelo contrário, a cada dia, melhorias nos materiais, novas aplicações e estudos vêm surgindo e ganhando interesse científico, tecnológico e industrial.

De um modo bastante simplificado, para que haja luminescência, inicialmente elétrons devem ser levados a níveis de mais alta energia. Esta excitação de elétrons de um estado fundamental para um estado excitado pode ser promovida por fótons (fotoluminescência), energia térmica (termoluminescência), campos elétricos (eletroluminescência), reações químicas (quimioluminescência), entre outros. O fenômeno da

luminescência propriamente dita ocorre quando elétrons excitados retornam para seu nível energético fundamental (estado fundamental), liberando a energia excedente na forma de energia luminosa. Além disso, para que essa energia de emissão esteja na região de luz visível, ou próxima a ela, é necessário que a diferença energética entre os estados fundamental e excitado não seja muito alta. Portanto, de um modo bastante geral, a obtenção de CL luminescentes na região do visível dá-se através de construção de mesógenos altamente conjugados eletronicamente^{35,112-115} ou através da complexação com lantanídeos¹¹⁶⁻¹¹⁸, originando os chamados metalomesógenos. Com relação à velocidade de liberação dessa energia luminosa, ela pode ocorrer de forma rápida (fluorescência) ou de forma mais lenta (fosforescência).^{119,120}

Materiais luminescentes são interessantes no que diz respeito à aplicação em OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz - *Organic Light-Emitting Diodes*). Neste caso, filmes finos e sem defeitos dos materiais luminescentes devem ser preparados, o que em geral, é uma tarefa árdua e complicada. Deste modo, devido a sua inerente capacidade de auto-organização, os CL luminescentes entram como uma nova possibilidade no que diz respeito à formação de filmes finos organizados, livres de defeitos e a baixos custos. Além disso, CL luminescentes já mostraram ótimas capacidades para transporte de cargas a altos rendimentos quânticos, de modo a apresentar uma grande aplicabilidade em células fotovoltaicas, transistores orgânicos de efeito de campo e materiais condutores.^{34,36,121} Outra característica bastante interessante encontrada em um material líquido-cristalino luminescente é a possibilidade de emissão de luz na forma polarizada, o que devido ao alinhamento molecular.¹²²⁻¹²⁵

1.5 HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

Heterociclos são ciclos, aromáticos ou não, que possuem em sua estrutura pelo menos um átomo diferente de carbono. Moléculas contendo estes heterociclos estão presentes direta ou indiretamente em áreas de suma importância, como na medicina e biologia,¹²⁶⁻¹²⁹ catálise^{130,131} e ciência dos materiais.¹³²⁻¹³⁴ Os heterociclos podem ser usados para agregar diversas propriedades aos materiais, como por exemplo luminescência, características bactericidas, estabilidade térmica, etc. No caso dos cristais líquidos, isso não é diferente. A presença, bem como o tipo do heterociclo empregado, pode ter uma influência direta em suas propriedades. Fatores como estabilidade

Introdução

térmica e química, ângulo de ligação, momento de dipolo, conjugação, planaridade, capacidade para realizar pontes de hidrogênio ou complexar com metais são alguns dos fatores cruciais e que devem ser levados em conta no planejamento dos mesógenos.

De modo análogo, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol também apresenta aplicações em agentes bactericidas e fungicidas, analgésicos, inibidores enzimáticos, entre outros. Sua elevada estabilidade térmica, aliada a característica de fluoróforo dos derivados conjugados de 1,3,4-oxadiazol-2,5-dissubstituídos, também torna bastante atraente a sua aplicação em polímeros luminescentes, lasers de corantes, OLEDs, fotocondutores, transportadores de elétrons e buracos, etc.¹³⁵ Além da luminescência e estabilidade térmica e química, a utilização do heterociclo 1,3,4-oxadiazol traz resultados interessantes aos cristais líquidos no que diz respeito a curvatura por ele conferida. O fato de ser um anel de 5 membros e a dada disposição dos átomos de nitrogênio e oxigênio (Figura 21), faz com que o ângulo formado pelos substituintes nas posições 2 e 5 esteja em torno de 134° .¹³⁶⁻¹³⁹ Conseqüentemente, isto promove a curvatura do centro rígido, região de suma importância para o desenvolvimento de determinadas mesofases e propriedades, além de ser fundamental para a obtenção dos CLT curvados. A curvatura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol permite também variar o grau de curvatura do centro rígido, o qual geralmente é de aproximadamente 120° devido à utilização de anel benzênicos 1,3-dissubstituídos ou bifenílicos 3,4'-dissubstituídos. Além disso, a disposição dos heteroátomos no heterociclo 1,3,4-oxadiazol promove o aparecimento de um forte momento de dipolo lateral (≈ 4 D)^{137,138,140}, o que favorece a formação de mesofases esmétricas e auxilia na estabilização de fases biaxiais.⁵⁷

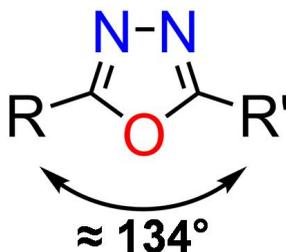
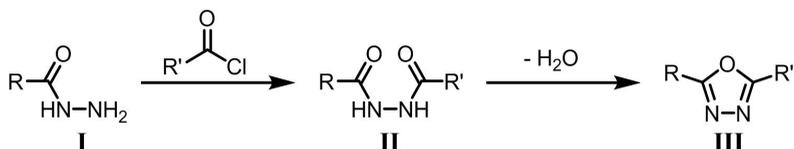


Figura 21. Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

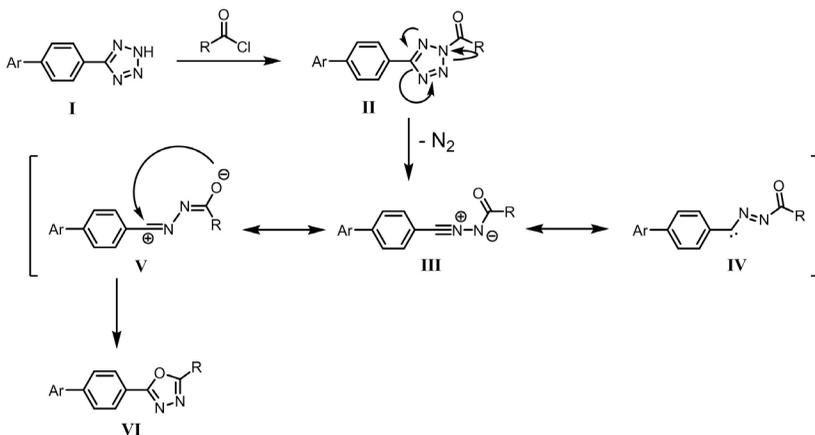
A formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol pode ser realizada de diversas maneiras,^{135,141} porém duas são as rotas mais utilizadas devido a praticidade e altos rendimentos obtidos. A primeira é através de uma

ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (Esquema 1). Neste método, inicialmente um derivado de hidrazida (**I**) é reagido com um éster, ácido ou cloreto de ácido, formando a respectiva 1,2-diacilhidrazina (**II**). Esta é então ciclizada com eliminação de H_2O , utilizando reagentes desidratantes como POCl_3 , SOCl_2 , H_2SO_4 ou PCl_5 , por exemplo.



Esquema 1. Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação de ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas.

O segundo método (Esquema 2) envolve a reação entre um cloreto de acila (ou anidrido de ácido carboxílico) e um ariltetrazol (**I**).^{135,141} Inicialmente ocorre o ataque nucleofílico do tetrazol sobre a carbonila do cloreto de acila, formando o composto **II**. Posteriormente, um rearranjo eletrônico promove a eliminação de nitrogênio. Finalmente, um ataque intramolecular resulta na formação do anel 1,3,4-oxadiazol (**VI**). Este método foi a escolha primária na síntese das moléculas desta tese. Isto devido à facilidade na obtenção dos reagentes necessários e devido à possibilidade de acompanhar o andamento da reação através da liberação de N_2 .



Esquema 2. Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação entre um cloreto de acila e um ariltetrazol.

2 OBJETIVOS

A fusão de propriedades anisotrópicas provenientes de um ordenamento tridimensional com a fluidez e fácil funcionalização faz dos cristais líquidos materiais com uma atenção crescente e grande aplicabilidade tecnológica. Nos últimos anos, muitos investimentos têm sido realizados em pesquisas e no desenvolvimento de matérias funcionais. O heterociclo 1,3,4-oxadiazol também tem recebido grande atenção no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais condutores e luminescentes, devido às suas propriedades fotofísicas e alta estabilidade térmica e química.

Neste contexto, o presente trabalho de tese de doutorado é focado na síntese de materiais líquido cristalinos das mais variadas formas e funções, tendo como pré-requisito a utilização do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e almejando o desenvolvimento de novos materiais com grande aplicabilidade tecnológica e industrial.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejamento, síntese, caracterização e estudo sistemático de moléculas iônicas calamíticas, onde serão variados o número de cadeias alifáticas e de cargas positivas, os grupos funcionais presentes e os contra-íons. Cada um destes fatores terá avaliada a sua influência sobre as propriedades fotofísicas, térmicas e líquido cristalinas dos materiais;
- Planejamento, síntese e caracterização de moléculas curvadas contendo o substituinte 2-octinoato, almejando a obtenção de mesógenos que apresentem mesofases nemáticas biaxiais;
- Planejamento, síntese e caracterização de moléculas curvadas contendo grupos carbossilano como unidades segregantes, almejando a obtenção de mesógenos que apresentem mesofases esmétricas polares;
- Planejamento, síntese e caracterização de moléculas discóticas fluorescentes, buscando mesofases colunares cuja aplicabilidade em dispositivos condutores está em alta;
- Completa caracterização estrutural e de pureza de cada intermediário e produto final através de análises de IV, RMN de ^1H e ^{13}C , ponto de fusão e CHN;

- Estudo das propriedades ópticas dos materiais através de medidas espectrométricas de absorção no UV-vis, luminescência e rendimento quântico em solução e em filme;
- Estudo das propriedades térmicas e estruturais através de análises de TGA, DSC, ponto de fusão, texturas das fases líquido cristalinas e XRD a temperaturas variadas;
- Realização de medidas eletroópticas a fim de obter maiores informações sobre organização molecular no estado líquido cristalino e estudo de propriedades ferro e/ou antiferroelétricas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS

3.1.1 Síntese e caracterização

Os cristais líquidos iônicos apresentam propriedades bastante interessantes, além de uma vasta aplicação científica e industrial. Com base no fato de que a conjugação estendida é um dos critérios essenciais para um composto apresentar propriedades luminescentes, a inserção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol como fluoróforo promove o aparecimento de tal propriedade, aumentando o interesse e aplicabilidade dos CLI.

Apresentando um sistema facilmente modulável, os CLI têm suas propriedades térmicas, fotofísicas e organizacionais fortemente dependentes de sua morfologia molecular bem como dos cátions e ânions presentes. Deste modo, é de suma importância que se conheçam os efeitos provocados por alterações estruturais sobre as propriedades dos materiais.

Com este intuito, neste projeto de tese de doutorado um estudo sistemático foi realizado, sintetizando-se moléculas contendo um sistema π estendido, um variado número e tamanho de cadeias alifáticas, variado número de cargas positivas (e contra-íons) e posição das cargas, sempre observando as alterações geradas nas propriedades dos materiais. Ao todo, 29 moléculas orgânicas iônicas e não iônicas foram planejadas e sintetizadas.

3.1.1.1 Moléculas padrões

O planejamento das moléculas partiu do pressuposto de que elas apresentassem uma anisometria geométrica alongada (forma calamítica) contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Deveriam conter também algum grupo funcional que pudesse sofrer alquilação, permitindo a implementação de uma ou mais cargas na estrutura. Além disso, as moléculas planejadas deveriam permitir as modificações estruturais citadas acima. Levando em conta todos estes pré-requisitos, sintetizou-se três moléculas padrões (Figura 22) a partir das quais foram realizadas outras modificações estruturais. Estas três moléculas apresentam praticamente o mesmo centro rígido, porém com a carga positiva localizada em diferentes regiões. A molécula **1-10-Br** apresenta duas cadeias alifáticas longas (uma em cada lado), sendo que a carga positiva está localizada ao final do centro rígido. A **1-1-I**, por sua vez, possui

apenas uma cadeia longa e a carga localizada no lado ausente de longas cadeias, de modo que a carga esteja mais exposta, algo bastante similar a um surfactante piridínico. A última molécula (**1-8Im-Br**) apresenta a carga no final de uma longa cadeia alifática.

Os contra-íons destas três moléculas (Br^- e I^-) também foram trocados por nitrato (NO_3^-), tetrafluorborato (BF_4^-), perclorato (ClO_4^-) e dodecilsulfato (DS^-), totalizando quinze compostos contendo diferentes contra-íons. Com estes três grupos foi possível realizar um estudo da influência da posição da carga e dos tipos de contra-íons utilizados sobre as propriedades dos compostos.

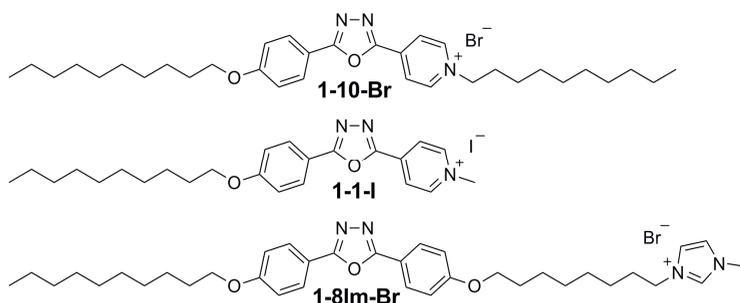


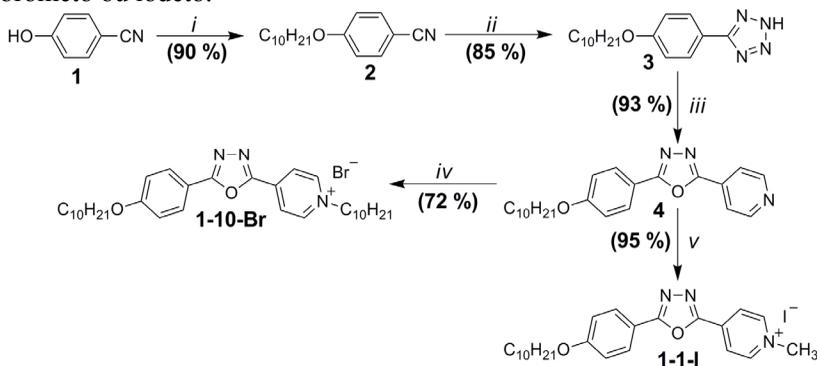
Figura 22. Estrutura padrão dos três grupos de CLI preparados neste trabalho.

Devido ao grande número de moléculas estudadas, optou-se pela utilização de uma nomenclatura sistemática que abrangesse facilmente todas as moléculas contendo uma carga positiva (e um contra-íon aniônico). Esta nomenclatura segue o padrão *n-m-X*, onde: “*n*” é o número de cadeias alcóxi (do lado esquerdo das moléculas apresentadas na Figura 22); “*m*” indica o número de carbonos na cadeia alifática ligada ao grupo piridínio (1 ou 10) ou ainda informa se a carga está localizada no final da cadeia alifática (8Im), junto ao grupo imidazólico; por fim, “*X*” informa qual o contra-íon da molécula iônica.

A preparação das moléculas **1-10-Br** e **1-1-I** foi bastante semelhante e sua rota sintética está apresentada no Esquema 3. Primeiramente, cadeias alifáticas longas foram inseridas através da eterificação de Williamson em fenóis, utilizando carbonato de potássio como base. Em seguida, foi realizada a conversão do grupo nitrila (**2**) no heterociclo tetrazólico (**3**) utilizando azida de amônio (formado pela mistura entre cloreto de amônio e azida de sódio). O intermediário tetrazólico (**3**) foi reagido com o cloreto do ácido isonicotínico recém preparado, formando o intermediário piridínico contendo o heterociclo

Resultados e Discussões

1,3,4-oxadiazol (**4**). A quaternização do nitrogênio da piridina com bromodecano levou ao produto **1-10-Br**, enquanto que a utilização do iodometano levou ao produto **1-1-I**, conforme procedimentos apresentados na literatura para grupos piridínicos.¹⁴²⁻¹⁴⁷ Ambas as reações finais ocorreram sem adição de outros reagentes (exceto o solvente) a fim de evitar a presença de outros contra-íons que não o brometo ou iodeto.



Reagentes: *i*) $C_{10}H_{21}Br$, K_2CO_3 , butanona; *ii*) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; *iii*) cloreto de isonicotinoila, piridina seca; *iv*) $C_{10}H_{21}Br$, acetonitrila; *v*) CH_3I , acetonitrila.

Esquema 3. Síntese dos produtos iônicos **1-10-Br** e **1-1-I**.

A confirmação da quaternização do nitrogênio da piridina, e conseqüente alquilação e formação de um composto orgânico iônico, foi realizada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), conforme exemplificado na Figura 23 para o produto **1-10-Br**. No espectro, observa-se a ocorrência de um grande deslocamento dos picos (dobletes) referentes aos hidrogênios da piridina de 7,9 e 8,8 ppm para 8,7 e 9,7 ppm, respectivamente. Isto pode ser atribuído à desblindagem provocada no anel piridínico pela formação da carga positiva. Este efeito não parece afetar o anel benzênico, visto que os picos (7,0 e 8,1 ppm) se mantém na mesma posição antes (intermediário **4**) e após a alquilação (**1-10-Br**). Outro indício apontando a alquilação da piridina é o aparecimento de um triplete em 5,1 ppm, o qual é referente aos hidrogênio do carbono alifático ligado diretamente ao anel piridínio. É importante ressaltar que na Figura 23 foram omitidos os picos abaixo de 3,5 ppm, haja vista que a existência das cadeias alifáticas já são confirmadas pelos tripletes em 4,0 e 5,1 ppm, os quais correspondem aos metilenos ligados diretamente ao oxigênio (da cadeia alcoxi) e ao

nitrogênio (da piridina), respectivamente. Este comportamento é análogo no caso do produto **1-1-I**.

A alquilação da piridina pode ser ratificada não apenas por análises de RMN, como também através da grande alteração das propriedades térmicas, fotofísicas e organizacionais, conforme será apresentado mais a frente na discussão desta tese.

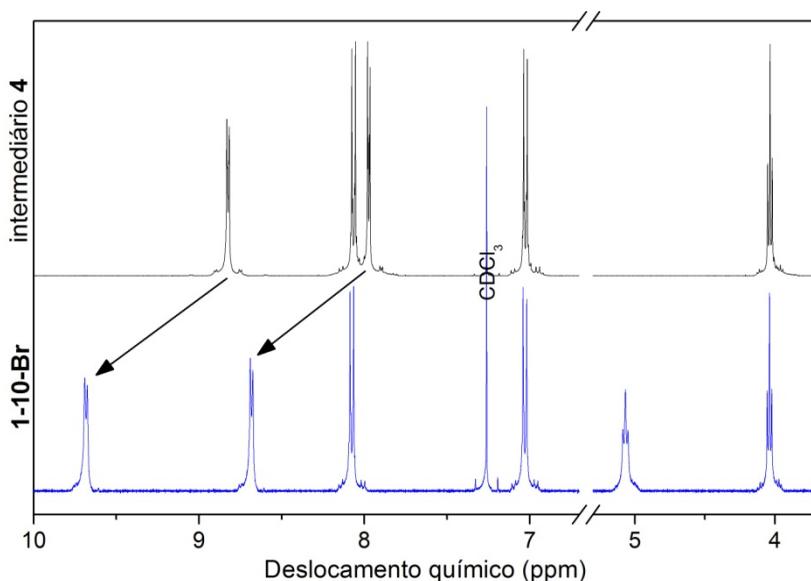
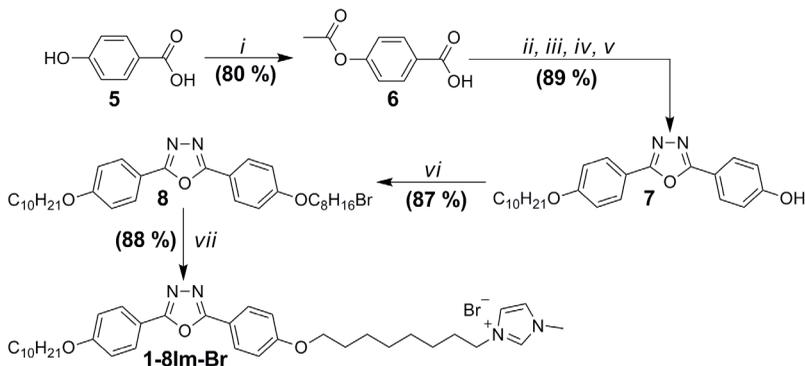


Figura 23. Espectro comparativo de RMN-¹H confirmando a alquilação da piridina. Observa-se o deslocamento dos picos dos hidrogênios da piridina, bem como o aparecimento de um triplete (5,1 ppm) da nova cadeia alifática.

O terceiro produto exibido na Figura 22 (**1-8Im-Br**) apresenta uma síntese ligeiramente mais laboriosa, conforme apresentado no Esquema 4. Inicialmente fez-se necessário a proteção do grupo fenólico do ácido 4-hidroxibenzoico (**5**) através de uma acilação utilizando anidrido acético e piridina. O ácido resultante (**6**) foi convertido em cloreto de ácido e reagido com o tetrazol **3**, cuja síntese foi apresentada no Esquema 3. O produto formado não foi isolado, sofrendo uma hidrólise *in-situ* após adição de KOH. Após acidificação do meio utilizando uma solução aquosa de HCl, obteve-se o intermediário fenólico **7**. Este teve seu grupo fenólico alquilado utilizando K₂CO₃ como base e excesso (3 equivalentes) de 1,8-dibromooctano a fim de evitar a formação de dímeros. Por fim, o intermediário **8** foi reagido com

Resultados e Discussões

1-metilimidazol utilizando microondas, gerando o produto contendo a carga positiva no final da cadeia alifática (**1-8Im-Br**) com alto rendimento (88 %).

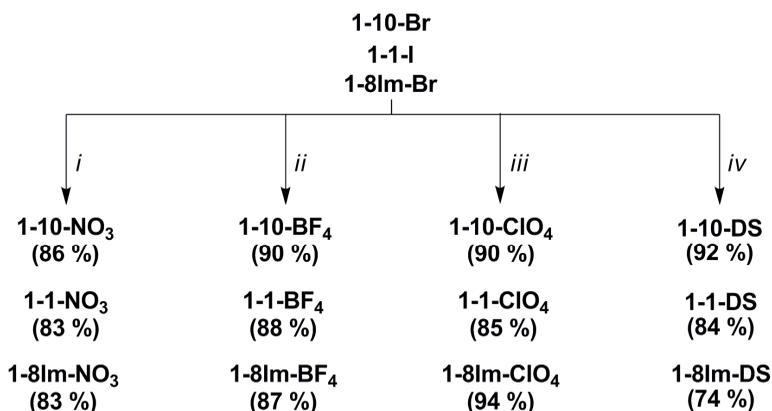


Reagentes: *i*) Piridina, anidrido acético; *ii*) SOCl_2 ; *iii*) tetrazol **3**, piridina seca; *iv*) KOH , MeOH , H_2O ; *v*) HCl ; *vi*) $\text{BrC}_8\text{H}_{16}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona; *vii*) 1-metilimidazol.

Esquema 4. Síntese do produto iônico **1-8Im-Br**.

3.1.1.2 Troca de contra-íons

A troca de contra-íons dos compostos **1-10-Br**, **1-1-I** e **1-8Im-Br** foi conduzida através da utilização de sais de prata, conforme apresentado no Esquema 5.



Reagentes: *i*) AgNO_3 , MeOH ; *ii*) AgBF_4 , MeOH ; *iii*) AgClO_4 , MeOH ; *iv*) AgDS , MeOH .

Esquema 5. Troca de contra-íons dos compostos **1-10-Br**, **1-1-I** e **1-8Im-Br**.

Este método permite forçar uma troca iônica rápida e de maneira eficiente, gerando baixa quantidade de impurezas e co-produtos. Neste, uma solução metanólica contendo o produto orgânico e outra contendo o sal de prata (AgNO_3 , AgBF_4 , AgClO_4 ou AgDS) são misturadas. Rapidamente ocorre a precipitação do sal de AgBr ou AgI , os quais são extremamente insolúveis. Estes precipitados são então removidos por filtração, restando o produto com o ânion (contra-íon) trocado.

Conforme observado na Figura 24, a mudança dos contra-íons afeta o deslocamento químico de alguns hidrogênios das moléculas do grupo **1-10-X**. Os valores de deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento para os sinais dos hidrogênios identificados na Figura 24, estão devidamente apresentados na Tabela 1.

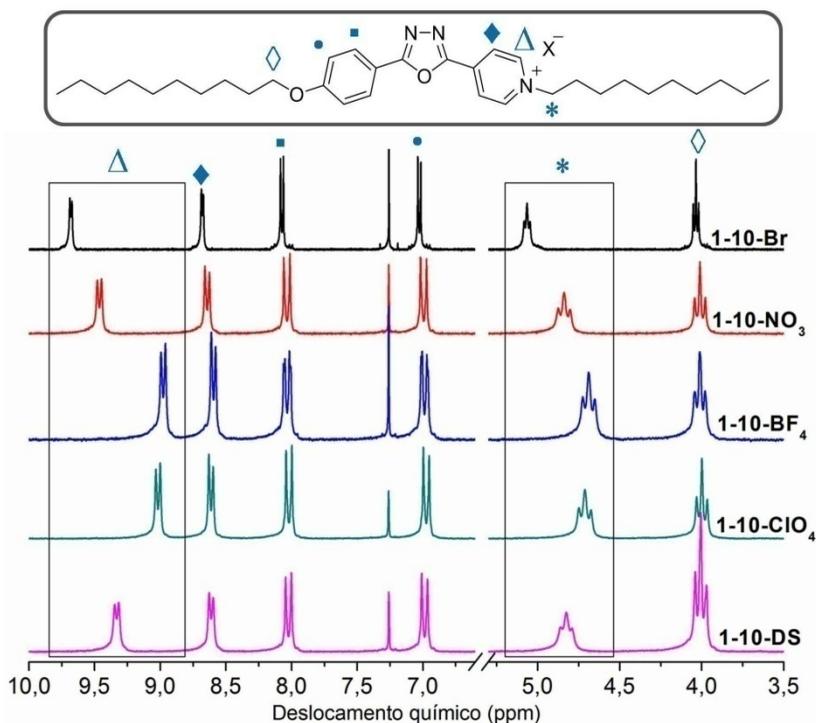


Figura 24. Espectros de RMN- ^1H das moléculas do grupo **1-10-X**, mostrando o deslocamento de alguns picos devido à presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl_3).

Conforme observado na Figura 24 e na Tabela 1, a maior variação nos deslocamentos é observada para os hidrogênios piridínicos

Resultados e Discussões

(Δ e \blacklozenge) e para os hidrogênios alifáticos $-\text{CH}_2\text{Pir}$ (*), os quais são deslocados para a região de maiores deslocamentos químicos na seqüência $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{DS}^- < \text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^-$. Os hidrogênios fenilênico (\blacksquare e \bullet) e alifáticos $-\text{CH}_2\text{O}-$ (\diamond) sofrem pouca influência da alteração dos contra-íons. Este efeito já foi observado por outros pesquisadores.^{97,148-150} O deslocamento dos picos também pode ser observado no espectro de RMN-¹³C.

Observa-se na Figura 24 uma aparente mudança na constante de acoplamento nos dubletes e tripletes quando comparamos o espectro do composto **1-10-Br** com os outros do grupo **1-10-X**. Isto é causado pela diferença de resolução dos espectros, visto que o primeiro foi realizado em um espectrômetro de 400 MHz, enquanto os outros foram realizados em 200 MHz. Portanto, conforme apresentado na Tabela 1, os valores das constantes de acoplamento (J) são praticamente iguais, não variando significativamente com a potência do aparelho de RMN. Observa-se também uma pequena variação na constante de acoplamento com a variação de contra-íons, sendo ela evidente praticamente apenas para os hidrogênios piridínicos (Δ e \blacklozenge).

Tabela 1. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo **1-10-X**.

Composto	H Δ δ (J)	H \blacklozenge δ (J)	H \blacksquare δ (J)	H \bullet δ (J)	H * δ (J)	H \diamond δ (J)
1-10-Br	9,70	8,69	8,08	7,04	5,08	4,05
	(6,1)	(6,1)	(8,8)	(8,8)	(7,3)	(6,5)
1-10-NO₃	9,49	8,64	8,04	6,99	4,84	4,01
	(6,4)	(6,4)	(8,8)	(8,8)	(7,4)	(6,5)
1-10-BF₄	8,98	8,59	8,03	6,99	4,69	4,01
	(6,4)	(6,4)	(8,9) ^a	(8,9) ^a	(7,4)	(6,4)
1-10-ClO₄	9,02	8,61	8,02	6,97	4,73	4,03
	(6,6)	(6,6)	(8,8)	(8,8)	(7,4)	(6,4)
1-10-DS	9,33	8,61	8,02	6,99	4,82	4,03
	(6,2)	(6,2)	(8,8)	(8,8)	(7,1)	(6,4) ^b

Deslocamentos químicos (δ) estão em ppm e as constantes de acoplamentos (J) em Hz; ^a O pico é um duplo dublete (dd). Apresentado apenas valor de maior J; ^b Valor estimado devido a sobreposição com triplete do DS⁻.

As moléculas do grupo **1-1-X** apresentam o mesmo efeito de deslocamento químico que o exibido para grupo **1-10-X**, sendo inclusive na mesma seqüência, conforme observado na Figura 25. Um diferencial observado para esta molécula é a presença de um singlete (*) em vez de

tripleto na região em torno de 4,6 - 4,7 ppm, proveniente do grupo metil ligado ao N-piridínio. Nos espectros das moléculas **1-1-BF₄** e **1-1-ClO₄** observa-se a presença de picos satélites do CDCl₃ (6,7 e 7,8 ppm), os quais estão bastante visíveis devido a baixa solubilidade dos compostos no solvente deuterado em questão.

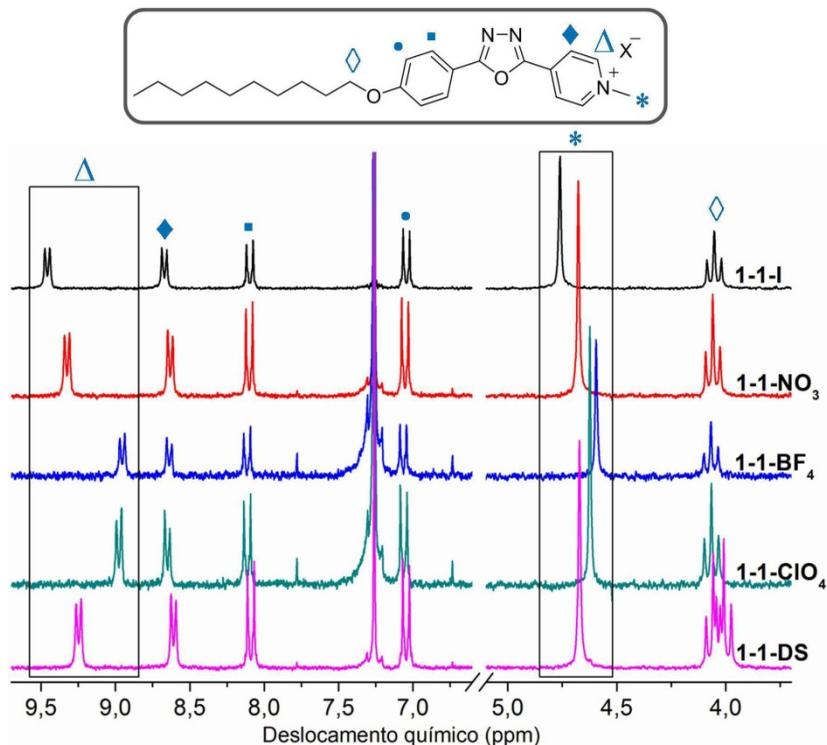


Figura 25. Espectros de RMN-¹H (200 MHz) das moléculas do grupo **1-1-X**, mostrando o deslocamento de alguns picos devido a presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl₃).

Conforme observado na Figura 25 e descrito na Tabela 2, o composto **1-1-DS** apresenta um comportamento anômalo. Embora os picos com maior variação de deslocamento químico (Δ e *) sigam a mesma ordem apresentada pelos compostos **1-10-X**, os outros hidrogênios parecem fugir a essa regra. Diferentemente do observado para as moléculas do grupo **1-10-X**, não houve variação significativa na constante de acoplamento dos picos.

Resultados e Discussões

Tabela 2. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo **1-1-X**.

Composto	H Δ δ (J)	H \blacklozenge δ (J)	H \blacksquare δ (J)	H \bullet δ (J)	H $*$ δ^a	H \diamond δ (J)
1-1-I	9,46 (6,7)	8,67 (6,7)	8,10 (8,9)	7,05 (8,9)	4,76	4,05 (6,4)
1-1-NO₃	9,33 (6,7)	8,63 (6,7)	8,10 (8,9)	7,05 (8,9)	4,68	4,06 (6,5)
1-1-BF₄	8,95 (6,7)	8,64 (6,7)	8,12 (8,9)	7,07 (8,9)	4,59	4,07 (6,4)
1-1-ClO₄	8,98 (6,7)	8,65 (6,7)	8,12 (8,9)	7,06 (8,9)	4,62	4,07 (6,5)
1-1-DS	9,25 (6,7)	8,81 (6,7)	8,09 (8,9)	7,05 (8,9)	4,67	4,06 (6,5)

Deslocamentos químicos (δ) estão em ppm e as constantes de acoplamentos (J) em Hz; ^a Não apresenta J por se tratar de um singlete.

Ainda na Figura 25, pode-se observar muito nitidamente a presença de uma segunda cadeia alifática longa para o composto **1-1-DS**, a qual é oriunda dos hidrogênios metilênicos (-CH₂OSO₃) do contra-íon dodecilsulfato. No espectro, a cadeia está visível na região em 4,0 ppm, sob a forma de um segundo triplete parcialmente sobreposto ao triplete dos hidrogênios metilênicos (-CH₂O-) da cadeia alcoxi (também presente para as outras moléculas).

Tabela 3. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para alguns hidrogênios das moléculas do grupo **1-8Im-X**.

Composto	H Δ δ^a	H \blacksquare δ (J)	H \blacktriangle δ (J)	H \blacktriangledown δ (J)	H \bullet δ (J)	H $*$ δ (J)	H $\#$ δ^a
1-8Im-Br	10,26	8,02 (8,8)	7,52 (1,7)	7,42 (1,7)	7,00 (8,8)	4,34 (7,4)	4,12
1-8Im-NO₃	9,74	8,01 (8,8)	7,42 (1,7)	7,36 (1,7)	7,00 (8,8)	4,23 (7,4)	4,00
1-8Im-BF₄	8,83	8,02 (8,8)	7,36 (1,7)	7,32 (1,7)	6,99 (8,8)	4,17 (7,4)	3,95
1-8Im-ClO₄	8,90	8,01 (8,8)	7,38 (1,7)	7,35 (1,7)	6,99 (8,8)	4,19 (7,4)	3,98
1-8Im-DS	9,65	8,03 (8,8)	7,37 (1,7)	7,29 (1,7)	7,00 (8,8)	4,25 (7,4)	4,00

Deslocamentos químicos (δ) estão em ppm e as constantes de acoplamentos (J) em Hz; ^a Não apresenta J por ser um singlete.

Apesar de possuir um sistema ligeiramente diferente, ou seja, imidazólico ao invés de piridínico, o grupo **1-8Im-X** (Figura 26) também apresenta o deslocamento químico de certos hidrogênios dependentes dos contra-íons presente. É interessante notar que a seqüência de deslocamentos segue a mesma ordem da apresentada pelos grupos anteriores (**1-10-X** e **1-1-X**), ou seja, $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{DS}^- < \text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^-$.

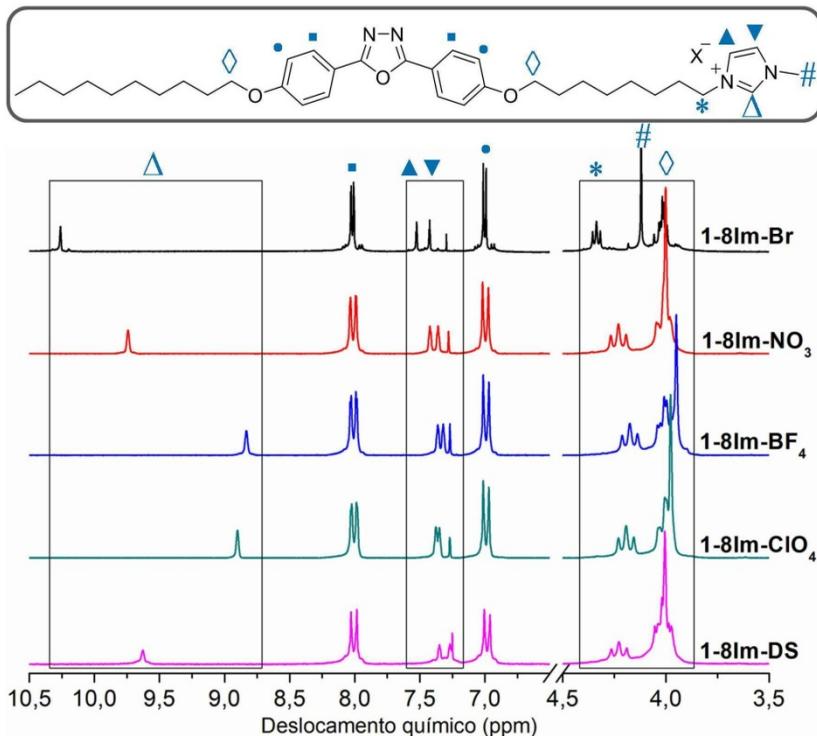


Figura 26. Espectros de RMN-¹H das moléculas do grupo **1-8Im-X**, mostrando o deslocamento de alguns picos devido a presença de diferentes contra-íons. O pico em 7,26 ppm é referente ao solvente deuterado utilizado (CDCl_3).

Na verdade, semelhantemente ao ocorrido no grupo **1-1-X**, aqui também se observa um efeito anômalo para o contra-íon DS^- . Conforme exibido na Figura 26 e detalhado na Tabela 3, os hidrogênios imidazólicos (▼ e ▲) e metilênicos (*) da molécula **1-8Im-DS** não sofrem o deslocamento esperado, apresentando um comportamento diferente do exibido pelos outros hidrogênios do mesmo composto. Por

outro lado, de modo análogo ao grupo **1-1-X**, não foi observada uma variação nas constantes de acoplamento com a variação dos contra-íons do grupo **1-8Im-X**.

3.1.1.3 Moléculas com duas cadeias alcóxi

Estando as moléculas padrões sintetizadas e caracterizadas e a troca de contra-íons concluída, partiu-se para a preparação de moléculas com outras modificações estruturais. Deste modo, a fim de se conhecer a influência do número de cadeias alifáticas longas, adicionou-se uma cadeia alcóxi às moléculas **1-10-Br**, **1-1-I** e **1-8Im-Br**, resultando nas estruturas apresentadas na Figura 27.

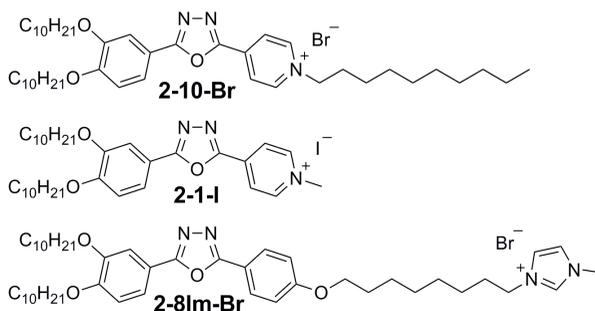


Figura 27. Estrutura dos três CLI contendo uma cadeia alcóxi adicional.

A rota sintética das moléculas **2-10-Br**, **2-1-I** e **2-8Im-Br** é bastante semelhante a apresentada para as moléculas **1-10-Br** e **1-1-I** (Esquema 3) e **1-8Im-Br** (Esquema 4). Neste caso, porém, foi utilizado o reagente 3,4-dihidroxibenzonitrila ao invés do 4-hidroxibenzonitrila (**1**).

3.1.1.4 Moléculas isogeométricas ausentes de contra-íons

A próxima modificação estrutural planejada neste projeto trata do número de cargas positivas e, conseqüentemente, do número de contra-íons presentes nas moléculas. Com este intuito, quatro moléculas isogeométricas neutras, ou seja, ausentes de cargas positivas e com variado número de cadeias alifáticas longas foram planejadas, as quais estão apresentadas na Figura 28.

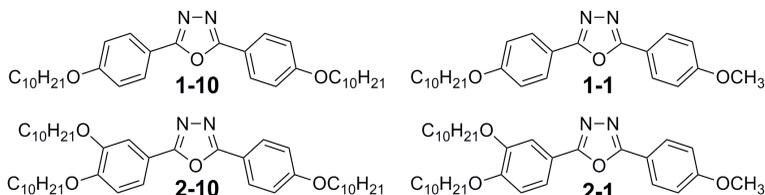
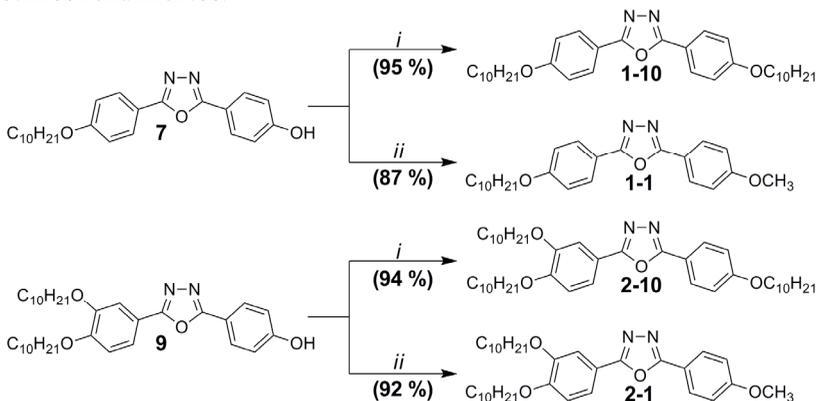


Figura 28. Estrutura das moléculas isogeométricas ausentes de contra-íons.

A síntese dessas quatro moléculas isogeométricas neutras parte de intermediários já preparados anteriormente, cuja síntese está apresentada no Esquema 6. Portanto, uma simples reação de alquilação dos intermediários **7** e **9** utilizando K_2CO_3 e o respectivo haleto de alquila (bromodecano ou iodometano) gerou os produtos finais neutros com ótimos rendimentos.



Reagentes: *i*) $C_{10}H_{21}Br$, K_2CO_3 , butanona; *ii*) CH_3I , K_2CO_3 , acetona.

Esquema 6. Rota sintética das moléculas isogeométricas ausentes de carga (**1-10**, **1-1**, **2-10** e **2-1**).

3.1.1.5 Moléculas contendo duas cargas positivas

Para um estudo mais minucioso, além das moléculas contendo uma carga positiva e moléculas isogeométricas ausentes de cargas, faz-se também necessária a síntese de moléculas iônicas contendo duas cargas positivas. Além disso, para possibilitar um estudo sistemático mais acurado, a posição das cargas deve estar de acordo com as moléculas preparadas até o momento, ou seja, devem estar localizadas no final de centro rígido como também devem estar localizadas no final da cadeia alifática. Deste modo, três moléculas contendo duas cargas

Resultados e Discussões

positivas (e dois contra-íons aniônicos) foram planejadas, as quais são apresentadas na Figura 29.

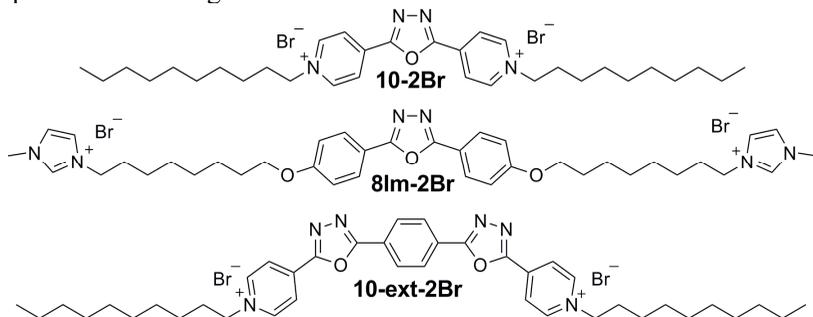
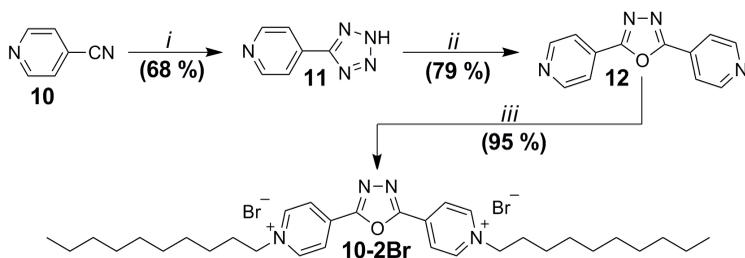


Figura 29. Estrutura das moléculas contendo duas cargas positivas.

A molécula **10-2Br** é similar a **1-10-Br**, porém um grupo alcóxido foi substituído por um piridínio alquilado, totalizando duas cargas positivas na posição mais central da molécula. De modo análogo, a molécula **8Im-2Br** é semelhante a **1-8Im-Br**, porém com um grupo imidazolio ao final da cadeia alifática, totalizando duas cargas nas periferias das cadeias alifáticas. Um leve aumento no centro rígido também foi avaliado, de modo que a molécula **10-ext-2Br** é similar a **10-2Br** apresentando, porém, um centro rígido ligeiramente mais alongado pela adição de um anel benzênico e de um heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

A rota sintética do primeiro produto final contendo duas cargas positivas (**10-2Br**) é simples e curta e está apresentada no Esquema 7.



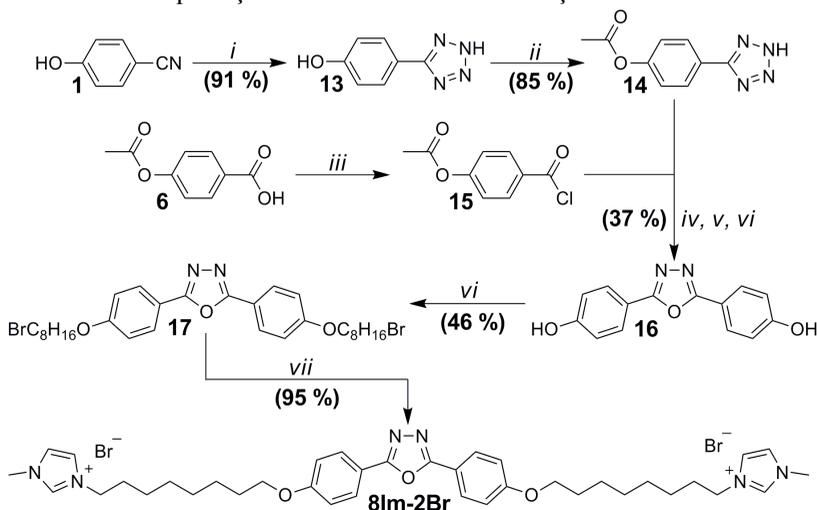
Reagentes: i) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; ii) cloreto de isonicotinoila, piridina seca; iii) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, DMF.

Esquema 7. Síntese do produto final **10-2Br**.

Inicialmente a nitrila do 4-cianopiridina (**10**) é convertida no heterociclo tetrazol e em seguida reage com o cloreto do ácido

isonicotínico, formando o intermediário contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e 2 grupos piridínicos (**12**). Este intermediário sofre uma alquilação dupla, formando o produto final **10-2Br** com alto rendimento.

A rota sintética do segundo produto final contendo duas cargas positivas (**8Im-2Br**) é mais laboriosa e com baixo rendimento em algumas etapas, conforme apresentado no Esquema 8. A síntese inicia-se com a conversão do reagente 4-cianofenol em seu respectivo tetrazol (**13**), seguido da proteção do grupo fenol através de acilação utilizando anidrido acético em meio aquoso básico, conforme procedimento já apresentado na literatura.^{151,152} É importante ressaltar que a formação do tetrazol deve ser realizada anteriormente ao processo de proteção por acilação, visto que o grupo acil é sensível à azida, o que poderia acarretar na desproteção do fenol durante a formação do tetrazol.



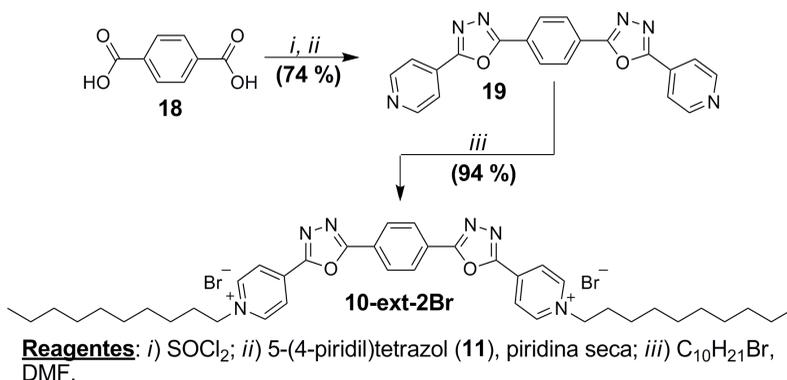
Reagentes: i) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; ii) anidrido acético, NaOH, H_2O ; iii) SOCl_2 ; iv) piridina seca; v) KOH, MeOH, H_2O ; vi) HCl; vii) $\text{BrC}_8\text{H}_{16}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona; viii) 1-metilimidazol.

Esquema 8. Síntese do produto final **8Im-2Br**.

O intermediário resultante da etapa de acilação (**14**) é reagido com o cloreto do ácido acetoxibenzóico (**15**) recém preparado, formando o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. O produto formado teve os grupos acila hidrolizados *in situ* pela adição de KOH, gerando o intermediário difenólico **16** após a acidificação do meio e resultando em um rendimento de 37 % após as três etapas. Ambos os grupos fenólicos foram alquilados utilizando um grande excesso (6 equivalentes) do 1,8-

dibromooctano a fim de evitar formação de dímeros ou outros produtos laterais. Por fim, o intermediário **17** foi reagido com 1-metilimidazol utilizando micro-ondas, gerando o produto contendo uma carga positiva no final de cada cadeia alifática (**8Im-2Br**) com alto rendimento (95 %).

O produto iônico contendo o centro rígido estendido também apresenta uma rota sintética curta e de altos rendimentos (Esquema 9). Inicialmente o ácido tereftálico é convertido ao seu dicloreto de ácido utilizando SOCl_2 , seguido da reação com o 5-(4-piridil)tetrazol (**11**) em piridina seca, resultando no intermediário **19**. Este intermediário apresenta dois átomos de nitrogênios piridínicos livres, os quais são alquilados na última etapa, resultando no produto iônico com duas cargas positivas **10-ext-2Br**.



Esquema 9. Síntese do produto final **10-ext-2Br**.

3.1.1.6 Moléculas contendo ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$

Neste projeto também foi avaliada a influência do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, bem como a curvatura por ele gerada, nas propriedades térmicas, fotofísicas e líquido-cristalinas. Com este intuito, foram também planejadas e sintetizadas algumas moléculas onde o heterociclo em questão foi substituído por ligações triplas do tipo $\text{C}\equiv\text{C}$, as quais estão apresentadas na Figura 30. Devido ao grande número de compostos preparados até o momento, nem todos tiveram o grupo oxadiazol substituído. Deste modo, foram escolhidos apenas os compostos com uma cadeia alcóxi e que fossem neutros ou contendo uma carga positiva. Apesar de apresentado na Figura 30, o composto **CC-10** não foi preparado neste trabalho, sendo suas propriedades retiradas de dados encontrados na literatura.¹⁵³⁻¹⁵⁵

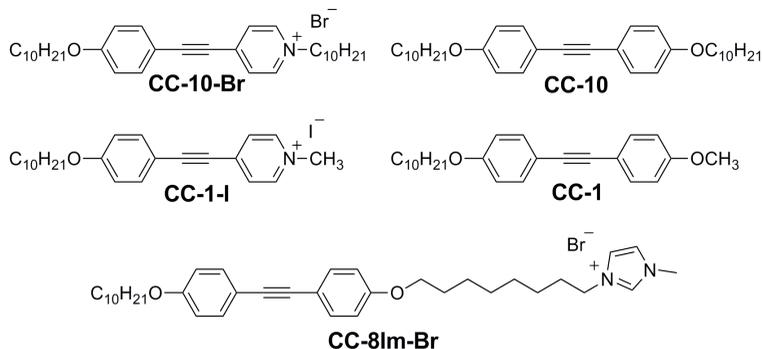
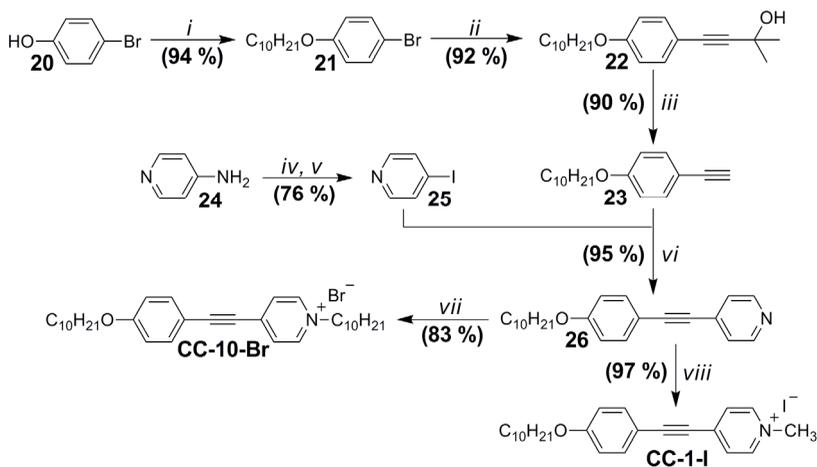


Figura 30. Estrutura das moléculas contendo uma ligação tripla ($C\equiv C$) no lugar no heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Iniciaremos aqui apresentando a síntese das moléculas **CC-10-Br** e **CC-1-I**, as quais são similares aos compostos **1-10-Br** e **1-1-I**, porém ausentes do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (Figura 22). Conforme observado no Esquema 10, a rota sintética dessas moléculas é mais longa e conta com um rol mais variado de reações químicas.



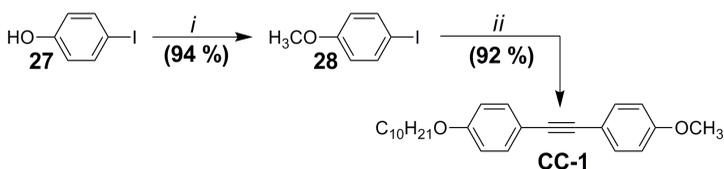
Reagentes: *i*) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona; *ii*) 2-metil-3-butino-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , TEA seco; *iii*) NaOH , tolueno; *iv*) HBF_4 , NaNO_2 , H_2O ; *v*) KI , acetona, H_2O ; *vi*) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , TEA seco, THF seco; *vii*) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, acetonitrila; *viii*) CH_3I , acetonitrila.

Esquema 10. Rota sintética dos compostos piridínicos contendo uma ligação tripla ($C\equiv C$) no lugar do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Resultados e Discussões

A síntese inicia-se com a alquilação do reagente 4-bromofenol (**20**) pela eterificação de Williamson utilizando K_2CO_3 como base. O intermediário obtido (**21**) é reagido com 2-metil-3-buten-2-ol através de uma reação de Sonogashira¹⁵⁶ utilizando $PdCl_2(PPh_3)_2$ como catalisador, formando o alcino **22** com alto rendimento (92 %). Este sofre uma desproteção em meio básico, gerando um alcino terminal que será utilizado posteriormente. Em paralelo, preparou-se o sal de diazônio da 4-aminopiridina (**24**) utilizando uma solução aquosa de HBF_4 e $NaNO_2$, formando um sal bastante estável que pôde ser caracterizado por RMN e ponto de fusão. O sal de diazônio foi então reagido pela metodologia de Sandmeyer, utilizando KI e gerando o intermediário 4-iodopiridina (**25**). Este foi, por sua vez, acoplado com o alcino terminal (**23**) utilizando novamente a reação de Sonogashira, resultando no composto piridínico **26** com alto rendimento (95 %). O intermediário **26** foi empregado na preparação dos dois produtos final desejados (**CC-10-Br** e **CC-1-I**), conforme apresentado no Esquema 10 e de acordo com metodologias previamente apresentadas nesta tese.

Tendo em mãos o catalisador e os intermediários preparados no Esquema 10, a rota sintética do composto neutro **CC-1** se tornou bastante simples e reduzida, conforme apresentado no Esquema 11. A síntese iniciou-se pela alquilação do reagente 4-iodofenol (**27**) com um grupo metila, formando o intermediário 1-iodo-4-metoxibenzeno (**28**). Este foi acoplado com o 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**23**) pela reação de Sonogashira, gerando o produto **CC-1** com alto rendimento (92 %).

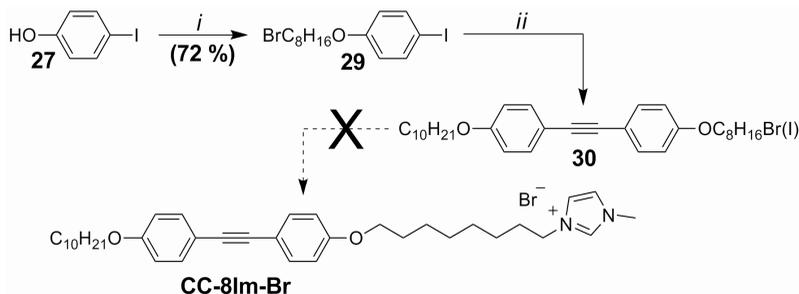


Reagentes: *i*) CH_3I , K_2CO_3 , acetona; *ii*) 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**23**), $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , TEA seca.

Esquema 11. Rota sintética dos compostos contendo uma ligação tripla ($C\equiv C$) e ausente de cargas.

A síntese do produto iônico contendo a ligação tripla e a carga no final da cadeia alifática (**CC-8Im-Br**) foi inicialmente planejada conforme apresentada no Esquema 12. Nesta, o reagente 4-iodofenol (**27**) foi alquilado utilizando excesso de 1,8-dibromooctano, conforme metodologias já utilizadas neste trabalho. Em seguida, o intermediário

foi acoplado com o alcino terminal **23**, utilizando reação de Sonogashira. Neste momento, porém, algo bastante inusitado ocorreu.



Reagentes: *i*) $\text{BrC}_8\text{H}_{16}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona; *ii*) 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**23**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , TEA seca, THF seco.

Esquema 12. Rota sintética inicial do produto **CC-8Im-Br**.

Ao caracterizar-se o intermediário **30** pela técnica de RMN- ^1H , observou-se algo bastante estranho, conforme espectro apresentado na Figura 31. Na região compreendida entre 3,1 e 3,5 ppm era esperada a presença de apenas um triplete, cuja integração seria de dois hidrogênios e atribuída ao grupo metileno vizinho ao átomo de bromo. Houve, porém, o aparecimento de dois tripletes com integrações fracionadas. A hipótese inicial foi a presença de impurezas. Esta, porém, foi rapidamente descartada ao se analisar os resultados de CCD (Cromatografia de Camada Delgada) e ponto de fusão. Além disso, não houve o aparecimento de outros picos no espectro de RMN. A segunda hipótese descartada foi a formação de algum homoacoplamento na reação de Sonogashira ou algum tipo de dímero. Isso porque a integração dos outros picos está de acordo com a estrutura do intermediário **30**, com o aparecimento de dois dubletes na região dos hidrogênios aromáticos (cada um com integração 4) e de um triplete em 0,89 ppm com integração 3, o que indica a presença de apenas um grupo metil terminal.

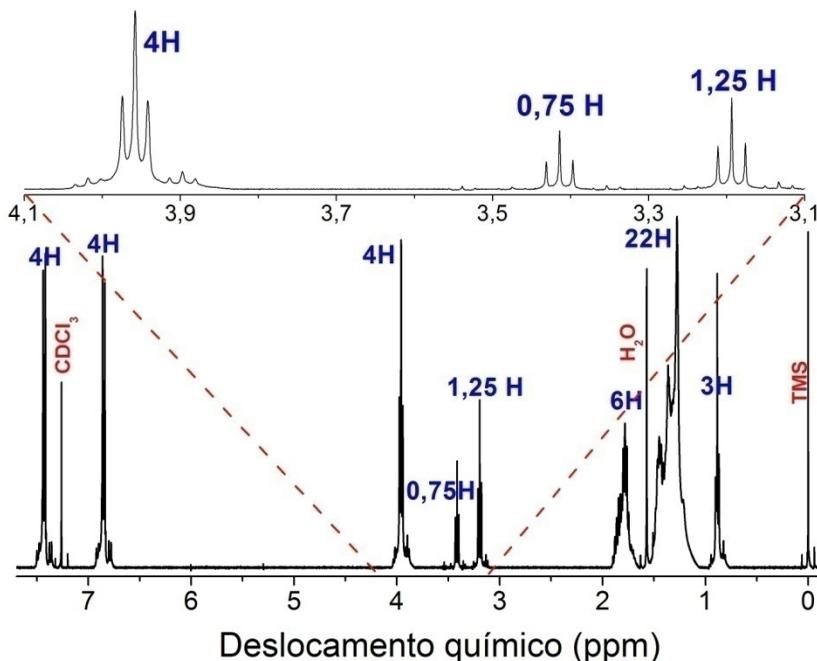
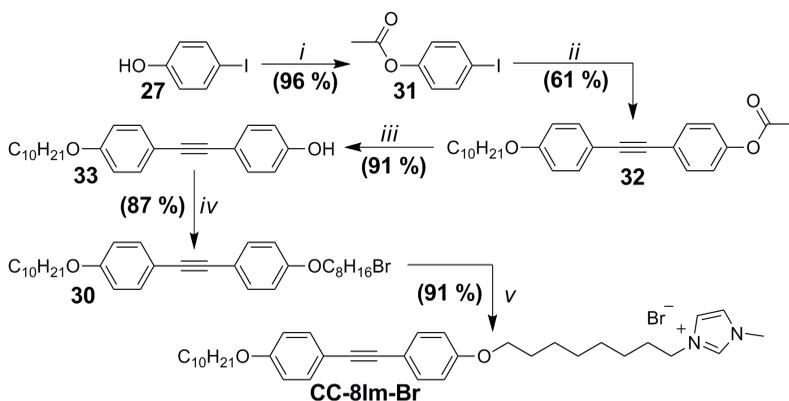


Figura 31. Caracterização do intermediário **30** através da técnica de RMN-¹H. Na parte superior da figura está apresentada a ampliação dos picos situados na região entre 3,1 e 4,1 ppm.

Analisando o espectro da Figura 31, observou-se que a soma das integrações fracionadas dos tripletes em 3,2 e 3,4 ppm totaliza 2. Isto indica que houve parcialmente a substituição do átomo de bromo por outro grupo através de uma substituição nucleofílica (S_N2). Após uma intensa busca de informações na literatura, chegou-se a conclusão que durante a reação de formação do intermediário **30**, parte dos átomos de bromo foram substituídos por iodo proveniente do iodeto de cobre (CuI) e/ou do iodeto de arila (**29**) utilizado na reação de Sonogashira. Esta hipótese concorda com todos os dados apresentados pelo espectro de RMN-¹H (Figura 31), como o correto número de picos, sua degenerescência e integração. Realizando uma comparação dos tripletes em 3,2 e 3,4 ppm com espectros de brometos e iodetos de alquila encontrados nesta tese e na literatura, podemos inferir que o triplete em 3,4 ppm é referente aos hidrogênios metilênicos do brometo **30**,¹⁵⁷⁻¹⁶¹ enquanto o triplete em 3,2 ppm é atribuído aos hidrogênios metilênicos do iodeto formado na substituição.¹⁵⁸⁻¹⁶¹

Em geral, uma mistura de brometo e iodeto de alquila não interfere significativamente no desenrolar de várias reações bem como no produto formado. Porém, no caso específico do produto almejado, esta mistura não pôde ser utilizada. O motivo principal seria a mistura de contra-íons, o que impossibilitaria a comparação de diferentes estruturas moleculares mantendo o contra-íon constante. Portanto, a mistura de compostos obtida teve que ser descartada e uma nova rota sintética para o produto **CC-8Im-Br** planejada, a qual deve permitir a pureza de contra-íon.

A nova rota sintética está apresentada no Esquema 13 e inicia pela acilação do reagente 4-iodofenol (**27**), formando o intermediário **31**, o qual foi acoplado com o 1-deciloxi-4-etinilbenzene (**23**) através da reação de Sonogashira, gerando o intermediário **32**. Este, por sua vez, teve o grupo acila hidrolisado, produzindo um fenol livre (**33**). O fenol resultante foi alquilado utilizando K_2CO_3 como base e excesso (3 equivalentes) de 1,8-dibromooctano, conforme metodologia já descrita anteriormente. O espectro de RMN- 1H do intermediário **30** formado através desta nova metodologia apresenta apenas um triplete situado em 3,4 ppm. Isto ratifica a atribuição de picos feita anteriormente e também a ausência de iodeto ou outras impurezas. Por fim, o intermediário **30** foi reagido com 1-metilimidazol utilizando microondas, gerando o produto contendo tripla ligação e a carga positiva no final da cadeia alifática (**CC-8Im-Br**) com alto rendimento.



Reagentes: *i*) Piridina, anidrido acético; *ii*) 1-deciloxi-4-etinilbenzene (**23**), $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , TEA seca; *iii*) KOH , THF, MeOH, H_2O ; *iv*) $BrC_8H_{16}Br$, K_2CO_3 , butanona; *v*) 1-metilimidazol.

Esquema 13. Nova rota sintética planejada para o produto **CC-8Im-Br**.

Após síntese, purificação e devida caracterização da estrutura e pureza dos materiais planejados, passou-se à segunda fase deste projeto a qual trata do estudo térmico, fotofísico e das propriedades líquido-cristalinas dos compostos. Estes estudos serão tratados nas seções que se seguem.

3.1.2 Estudo das propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos cristais líquidos iônicos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol ou a ligação tripla ($C\equiv C$) foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia de luz plano polarizada com temperatura variável (MOLP) e os resultados obtidos estão resumidamente apresentados na Tabela 4 e Tabela 5. Os compostos que apresentaram comportamento líquido-cristalino tiveram suas mesofases caracterizadas por difratometria de raios-X com temperatura variada (XRD).

A fim de investigar sistematicamente a influência da variação de cada parâmetro estrutural, a discussão foi segregada em diferentes tópicos, cada qual contendo a variação de um parâmetro em particular.

3.1.2.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica foi medida por TGA como sendo o início da perda de massa. É importante ressaltar que diferentemente do que é normalmente utilizado nos artigos científicos, não foi utilizado o valor do “*onset*” de decomposição (temperatura mais alta) para descrever a estabilidade térmica, mas sim o início da perda de massa. A razão principal desta escolha é que neste projeto, muitos compostos apresentaram um mesomorfismo no exato momento em que o produto inicia a sua decomposição. Portanto, se fosse utilizado o valor do “*onset*” muitos compostos teriam de ser descritos como líquido-cristalinos. Isto não estaria plenamente correto sob o nosso ponto de vista, já que nestes casos o mesomorfismo pode ser um resultado de interações com impurezas trazidas pelo processo de decomposição e não devido ao próprio composto.

Tabela 4. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos sintetizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Composto	Transições ^{a,b} – T ^o C[ΔH/kJ mol ⁻¹]	T _{dec} /°C ^c
1-10-Br	Cr – 181,9 [21,2] – SmA	193
1-10-NO₃	Cr – 126,2 [16,0] – SmA	171
1-10-BF₄	Cr – 153,1 [18,8] – SmA – 212,7 [4,2] – Iso	254
1-10-ClO₄	Cr – 167,2 [21,0] – SmA – 217,0 [4,0] – Iso	254
1-10-DS	Cr – 134,9 [25,2] – SmA – 172,0 [2,6] – Iso	205
1-1-I	Cr – dec	192
1-1-NO₃	Cr – dec	194
1-1-BF₄	Cr – 192,8 [28,8] – SmA	256
1-1-ClO₄	Cr – 202,2 [23,3] – SmA	257
1-1-DS	Cr – 122,3 [8,5] – SmA	208
1-8Im-Br	Cr – 144,2 [58,9] – SmA – 225,7 [1,8] – Iso	251
1-8Im-NO₃	Cr – 123,2 [53,2] – SmA – 213,0 [1,9] – Iso	252
1-8Im-BF₄	Cr – 125,0 [47,1] – SmA – 195,1 [2,3] – Iso	259
1-8Im-ClO₄	Cr – 124,4 [48,7] – SmA – 179,5 [2,2] – Iso	255
1-8Im-DS	Cr – 92,3 [46,8] – Iso	207
2-10-Br	Cr – 148,1 [11,3] – SmA	194
2-10-I	Cr – dec	185
2-8Im-Br	Cr – 67,3 [48,7] – Col – 118,9 [0,4] – SmA – 227,1 [0,3] – Iso	245
10-2Br	Cr – dec	194
8Im-2Br	Cr – 143,1 [55,8] – Iso	251
10-ext-2Br	Cr – dec	254
1-10	Cr – 129,5 [71,1] – Iso	284
1-1	Cr – 99,7 [31,7] – Iso	258
2-10	Cr – 77,4 [73,3] – Iso	283
2-1	Cr – 82,0 [57,3] – Iso	261

^a transições Cr-Cr foram omitidas para uma melhor visualização. A tabela completa pode ser encontrada anexa. Cr = fase cristalina; Col = mesofase colunar; SmA = mesofase esmética A; Iso = líquido isotrópico; dec = decomposição;

^b Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹;

^c Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição.

Resultados e Discussões

Tabela 5. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos sintetizados contendo ligação tripla (C≡C).

Composto	Transições ^{a,b} – T/°C[ΔH/kJ mol ⁻¹]	T _{dec} /°C ^c
CC-10-Br	Cr – 174,2 [14,7] – SmA	192
CC-1-I	Cr – 138,3 [5,3] – SmA	193
CC-8Im-Br	Cr – 109,4 [10,4] – SmC – 145,5 [0,9] – SmA	229
CC-10^d	Cr – 86,5 [52,3] – SmC – 89,1 [2,9] – SmA – 95,5 [3,6] – N – 101,1 [3,3] – Iso	--- ^e
CC-1	Cr – 86,1 [47,2] – Iso	259

^a Cr = fase cristalina; SmC = mesofase esmética C; SmA = mesofase esmética A; N = mesofase nemática; Iso = líquido isotrópico; dec = decomposição;

^b Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹;

^c Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição;

^d Temperaturas de transição e entalpias associadas obtidas na literatura¹⁵³⁻¹⁵⁵;

^e Valor não determinado.

Conforme observado na Tabela 4, os cristais líquidos iônicos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol não apresentam uma estabilidade térmica alta, como geralmente observado para outros cristais líquidos contendo este heterociclo.^{74,151,162-164} Todavia, quando comparados com os compostos ausentes de carga preparados neste trabalho (**1-1**, **1-10**, **2-1** e **2-10**), percebeu-se que a diferença na estabilidade térmica não é tão significativa como inicialmente imaginou-se. Em alguns casos, como quando comparamos os compostos **1-1-BF₄** e **1-1**, nota-se que os CLI são tão estáveis quando as moléculas “neutras”. Os compostos contendo a ligação tripla (C≡C) apresentam estabilidade térmica bastante similar aos compostos contendo o heterociclo. A exceção é o composto **CC-8Im-Br**, que inicia sua decomposição 22 °C antes que o análogo **1-8Im-Br**.

Ao examinar a perda de massa obtida pela análise termogravimétrica (TGA) para as moléculas sintetizadas, notou-se um padrão, onde os compostos sem cargas positivas perdem a massa praticamente em uma única etapa, isto é, a primeira derivada da perda de massa apresenta apenas um único processo (Figura 32). Por outro lado, para os compostos iônicos, uma ou duas regiões de degradação visivelmente distintas foram identificadas (ver Figura 33 e Figura 34).

Curvas de perda de massa com dois processos visíveis foram mais comumente observados.

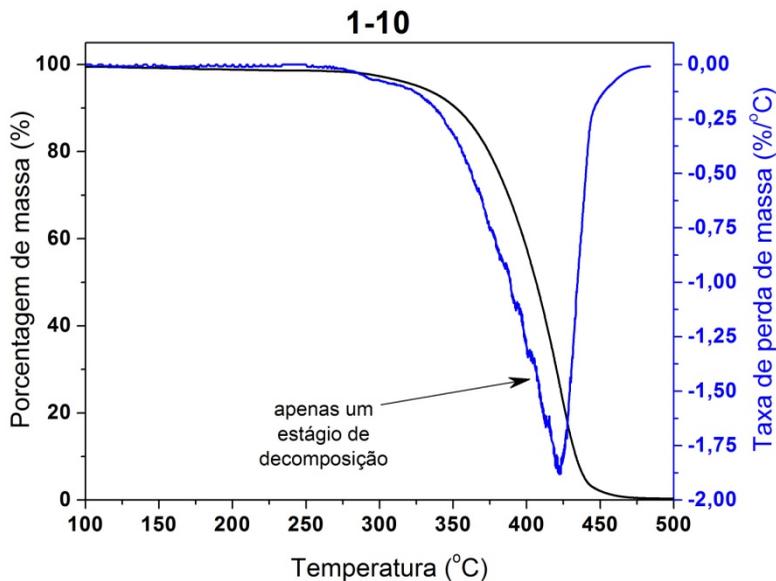


Figura 32. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto 1-10.

Nos compostos iônicos piridínicos contendo uma carga positiva e um contra-íon (grupos **1-10-X** e **1-1-X** e compostos **2-10-Br**, **2-1-I**, **CC-10-Br** e **CC-1-I**), o primeiro estágio de decomposição (mais baixa temperatura) está associado a perda da respectiva cadeia alifática, bem como do contra-íon presente. Esta afirmação foi baseada em dois indícios. O primeiro, é que diferentes compostos contendo o mesmo contra-íon apresentam o primeiro estágio de perda de massa em temperaturas bastantes próximas. Por exemplo, para os compostos **1-10-ClO₄** e **1-1-ClO₄** o processo de perda de massa inicia por volta de 255 °C, enquanto que o produto **1-10-Br** decompõem em 193 °C, quase a mesma temperatura que os compostos **2-10-Br** e **CC-10-Br**.

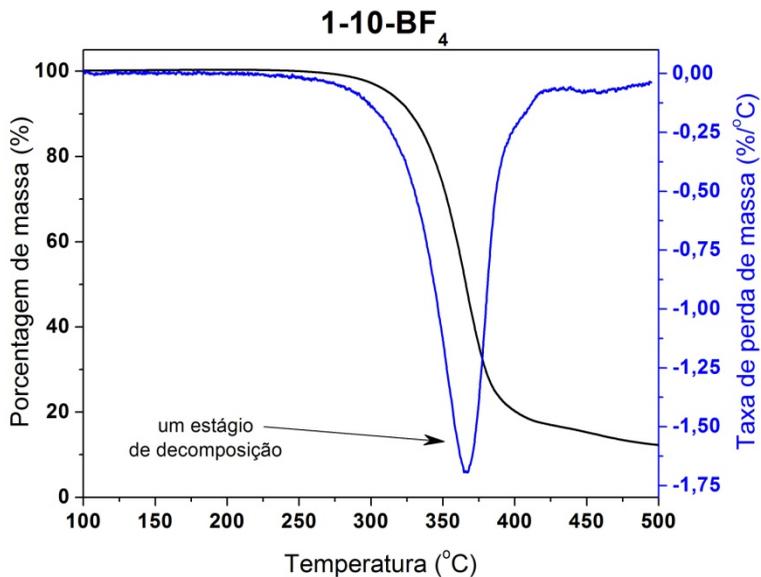


Figura 33. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto **1-10-BF₄**.

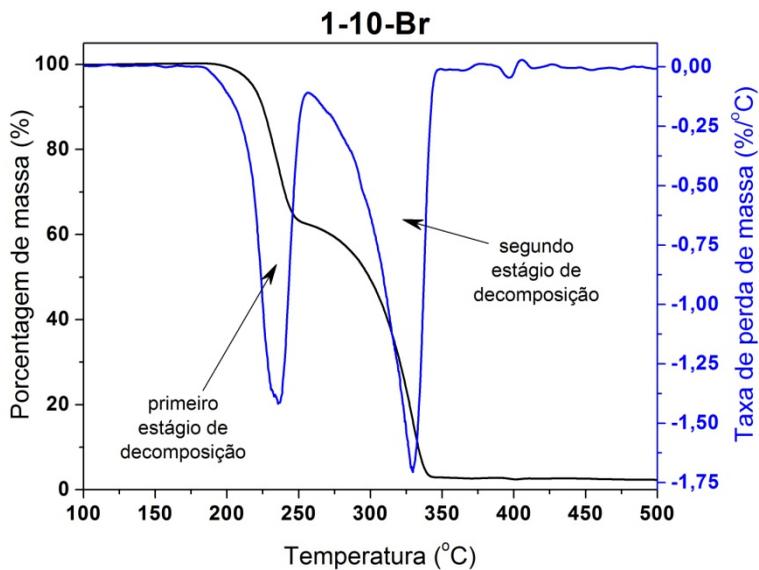


Figura 34. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto **1-10-Br**.

O segundo indicio é que a porcentagem de perda de massa relacionada ao primeiro estágio de decomposição corresponde

aproximadamente à soma das massas da cadeia alifática (decil ou metil) mais a massa do contra-íon, isto é, no primeiro estágio, os compostos **1-10-ClO₄**, **1-1-ClO₄**, **1-10-Br** e **CC-10-Br** perdem a porcentagem relativa a C₁₀H₂₁ClO₄, CH₃ClO₄, C₁₀H₂₁Br e C₁₀H₂₁Br, respectivamente. O grupo **n-8Im-X** e as moléculas contendo dois contra-íons não seguem estritamente esta regra, o que indica que algum outro processo mais complexo de perda de massa está ocorrendo.

O segundo processo de perda de massa está relacionado a uma degradação quase completa do material e, para os compostos do grupo **1-10-X** e **1-1-X** está situada em torno de 340 °C. Isto é bastante compreensível, visto que após a perda da cadeia alifática e do contra-íon (C₁₀H₂₁X ou CH₃X), o material resultante é igual para todos, ou seja, o intermediário **4** (ver Esquema 3). De modo análogo, para as moléculas **2-10-Br** e **2-1-I** o segundo processo de decomposição está centrado em torno de 380 °C. Os compostos **CC-10-Br** e **CC-1-I** também apresentam este comportamento, sendo que a molécula resultante após a primeira perda de massa é o intermediário **26** (Esquema 10) e o segundo estágio de perda de massa ocorre em torno de 295 °C.

Assim, sendo que o segundo processo de decomposição ocorre aproximadamente na mesma temperatura para a mesma classe de compostos, concluiu-se que a proximidade dos dois estágios de decomposição depende do contra-íon presente. Ou seja, os contra-íons que promovem uma decomposição em temperaturas mais baixas como, por exemplo, o brometo (Figura 34), apresentam as duas regiões bem visíveis. Por outro lado, os contra-íons que geram compostos mais estáveis termicamente, como o dodecilsulfato (Figura 35), causam uma sobreposição dessas regiões de decomposição, dificultando levemente a sua visualização, sendo necessária uma análise mais minuciosa da primeira derivada de perda de massa. Casos extremos geram a completa sobreposição dos estágios de decomposição, como exemplificado para o composto **1-10-BF₄** (Figura 33). É importante salientar que apesar de apenas uma região visível de perda de massa, provavelmente dois processos estão ocorrendo, semelhantemente ao ocorrido com os outros produtos. Deste modo, caso se deseje estudar mais a fundo o processo de degradação térmica, um estudo de deconvolução da primeira derivada de perda de massa se faz necessário.

Conforme observado na Tabela 4 e na Tabela 5, as moléculas iônicas contendo o grupo imidazólio no final da cadeia da cadeia alifática apresentam, em geral, uma estabilidade térmica maior que os piridínios, não havendo uma forte influência do contra-íon. Para a maioria dos compostos imidazólio, o início da degradação térmica

Resultados e Discussões

ocorre entre 240 e 260 °C, com exceção da molécula contendo o contra-íon dodecilsulfato (DS), a qual degrada em 207 °C. Entretanto, o contra-íon DS⁻ afeta similarmente os outros compostos que o possuem em sua estrutura molecular, como é o caso do **1-10-DS** e **1-1-DS**, os quais degradam em 205 e 208 °C, respectivamente.

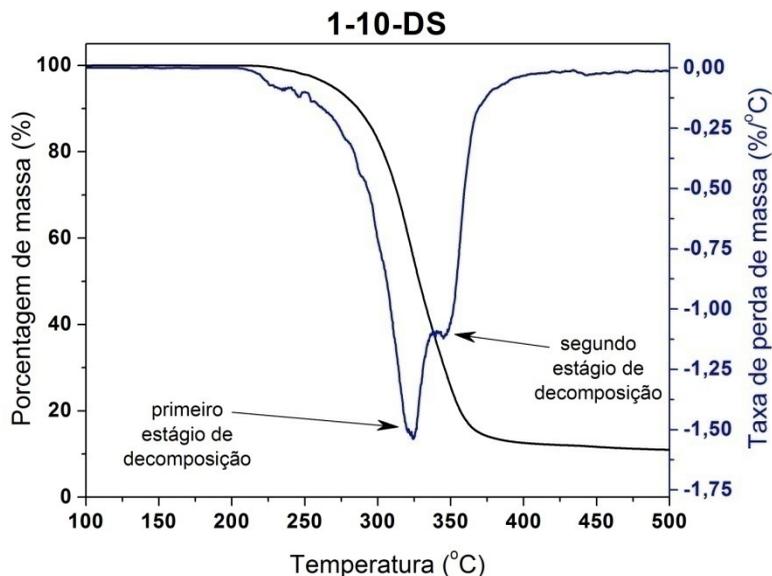


Figura 35. Curva de perda de massa e sua derivada para o composto **1-10-DS**.

Diferentemente dos produtos contendo o grupo imidazólio (com exceção do **1-8Im-DS**) e conforme já apresentado anteriormente, os compostos iônicos piridínicos sofrem uma grande influência do contra-íon na estabilidade térmica do material, chegando a uma variação de até 83 °C. É também interessante observar como compostos diferentes contendo o mesmo contra-íon apresentam temperaturas de decomposição tão próximas como, por exemplo, os produtos **1-10-Br**, **2-10-Br**, **10-2Br** e **CC-10-Br** (193 °C, 194 °C, 194 °C e 192 °C, respectivamente). Isto demonstra que nestes casos, o contra-íon é o fator limitante da estabilidade térmica dos compostos. Algumas exceções existem como, por exemplo, o composto **10-ext-2Br**, que apesar de possuir dois grupos piridínicos e brometos de contra-íons começa a decompor apenas em 254 °C. Ou ainda, a molécula **1-10-NO₃** que apesar de possuir um nitrato de contra-íon, apresenta uma estabilidade térmica em torno de 20 °C menor que o seu análogo **1-1-NO₃**.

De modo similar aos compostos iônicos, moléculas ausentes de cargas positivas não apresentam uma mudança significativa na estabilidade térmica pelo acréscimo de uma nova cadeia alcóxi. Entretanto, o encurtamento da cadeia alifática de 10 para 1 carbono (no lado iônico) gera um decréscimo na estabilidade térmica de pouco mais de 20 °C, o que não foi geralmente observado nas moléculas iônicas.

3.1.2.2 Transições térmicas e propriedades líquido-cristalinas

Conforme já apresentado anteriormente, a discussão das transições térmicas e das propriedades líquido-cristalinas foi segregada em tópicos, cada um contendo a variação de um componente estrutural. Isso visou facilitar a discussão e compreensão dos efeitos de cada parâmetro.

3.1.2.2.1 Número de contra-íons

De acordo com os dados encontrados na Tabela 4, nota-se uma forte influência do número de cargas positivas (e do número de contra-íons) nas propriedades térmicas e líquido-cristalinas dos compostos sintetizados neste trabalho. Este resultado era de certo modo esperado conforme já observado em trabalhos publicados previamente na literatura.^{88,100,165,166} De qualquer modo, é interessante notar que moléculas ausentes de cargas (**1-1**, **1-10**, **2-1** e **2-10**) não exibiram qualquer característica líquido-cristalina, fundindo diretamente do estado cristalino para o líquido isotrópico (Cr-Iso). Isto ocorre provavelmente devido ao pequeno centro rígido dos compostos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, a qual aliada a leve curvatura gerada pelo mesmo acarreta numa anisometria geométrica não muito pronunciada.

Compostos contendo dois contra-íons também não apresentaram características líquido-cristalinas. O composto **8Im-2Br**, cujas cargas positivas se localizam ao final da cadeia alifática, apresentou apenas a transição Cr-Iso. Esta transição, situada em 143,1 °C, encontra-se levemente acima da apresentada pelo composto **1-10**, seu análogo ausente de contra-íons (129,5 °C). As moléculas **10-2Br** e **10-ext-2Br** também não são cristais líquidos. A presença das duas cargas positivas nas extremidades do centro rígido promove uma alta estabilidade da fase cristalina. Deste modo, durante o processo de aquecimento, as amostras iniciaram o processo de decomposição antes de qualquer transição para uma mesofase ou para o líquido isotrópico.

Conforme discutido anteriormente, as moléculas ausentes de cargas e as moléculas contendo duas cargas positivas em sua estrutura, não apresentaram características líquido-cristalinas. Diferentemente, o grupo de moléculas contendo apenas uma carga positiva apresentou um comportamento térmico bastante variado e interessante. Uma pequena parte destes compostos não apresentou qualquer comportamento líquido-cristalino, decompondo antes de qualquer transição térmica. Outras moléculas apresentaram uma mesofase esméctica A (SmA) degradando-se, porém, antes de transitar para o estado líquido. O último caso, e também o mais observado para moléculas contendo um contra-íon, os compostos fundem para uma mesofase e transitam para o estado líquido isotrópico com o posterior aquecimento, sem que ocorra qualquer degradação do material. De modo geral, é interessante observar que apesar do pequeno e curvado centro rígido, a presença de cargas explícitas e de contra-íons favoreceu fortemente a formação de uma organização líquido-cristalina, o que é explicado essencialmente devido a interações iônicas entre os cátions e ânions.⁹⁶

Apesar de uma grande relação de moléculas com variadas modificações estruturais, observou-se uma predominância da mesofase SmA com o aparecimento de texturas típicas de SmA¹², as quais estão apresentadas na Figura 36. Durante o aquecimento das amostras prensadas entre uma lâmina de vidro e uma lamínula e observadas em microscópio óptico equipado com luz polarizada (MOLP), após a transição da organização cristalina para a líquido-cristalina predominantemente observou-se o aparecimento de uma textura do tipo *oily streaks* (Figura 36c). Para os compostos que permitem o aquecimento até a completa fusão para o estado líquido isotrópico, durante o resfriamento observou-se, ou o crescimento de *bâtonnets* (Figura 36a) os quais freqüentemente coalescem resultando em uma textura *fan-shaped* (Figura 36b), ou o aparecimento de pequenos domínios com textura cercados por largas áreas de alinhamento homeotrópico (Figura 36d).

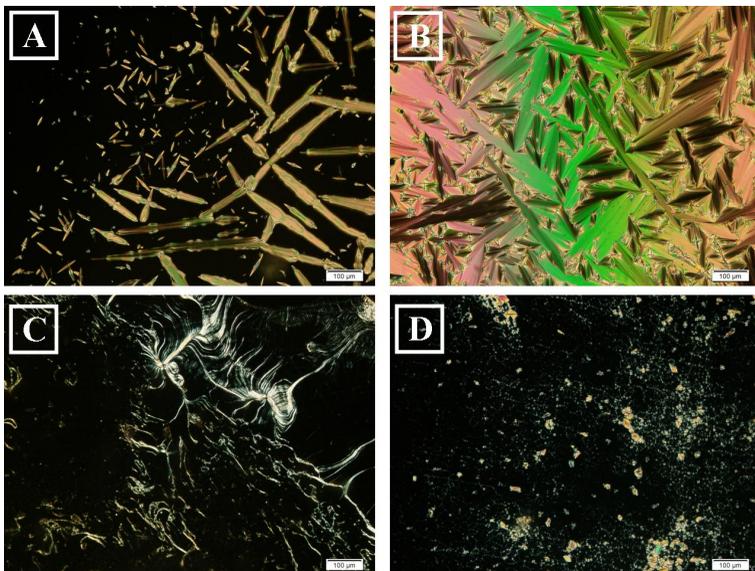


Figura 36. Texturas típicas de SmA observadas em MOLP para os compostos iônicos sintetizados: (a) *bâtonnets* – **1-10-BF₄** a 211 °C (resfriamento a partir do líquido isotrópico); (b) *fan-shaped* – **1-10-BF₄** a 207 °C (resfriamento); (c) *oily streaks* – **1-10-Br** a 188 °C (aquecimento); (d) alinhamento homeotrópico com pequenos domínios de textura *fan-shaped* – **1-10-DS** a 150 °C (resfriamento).

A fim de realizar um estudo mais detalhado, para alguns compostos a mesofase SmA foi analisada por medidas de XRD ratificando os dados obtidos por MOLP, conforme exemplificado na Figura 37 para o produto **1-10-Br**. Na região de ângulos mais baixos observa-se a presença de dois picos de reflexão (d_1 e d_2) cuja razão matemática d_1/d_2 é aproximadamente 2. Este resultado ratifica uma organização em camadas, ou seja, uma organização esméctica. Além disso, ao comparar o primeiro pico de difração (d_1), o qual é atribuído ao tamanho das camadas, com o tamanho de uma molécula de **1-10-Br** na sua forma mais estendida (L)* obtém-se uma razão d_1/L em torno 0,8. Isto indica que as cadeias alifáticas não estão na sua forma mais estendida e/ou que uma interdigitação intermolecular das cadeias alifáticas está ocorrendo^{87,148,167,168}, apresentando uma organização molecular conforme esquematicamente ilustrada na Figura 38a.

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

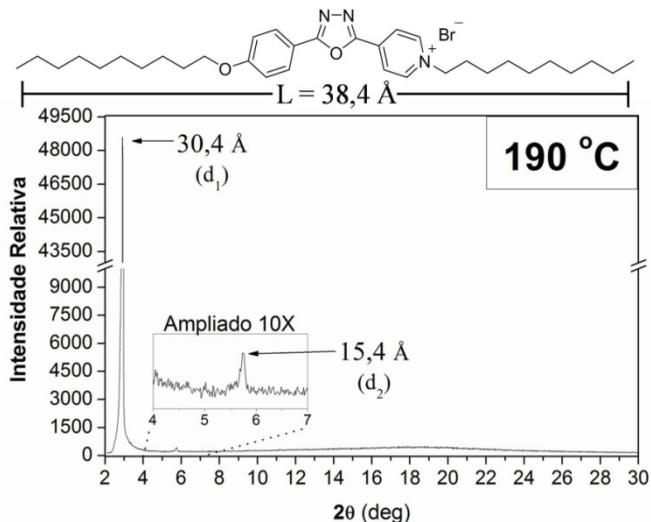


Figura 37. Difratoograma do composto 1-10-Br a 190 °C. No detalhe acima está apresentada o comprimento da molécula na conformação mais estendida.

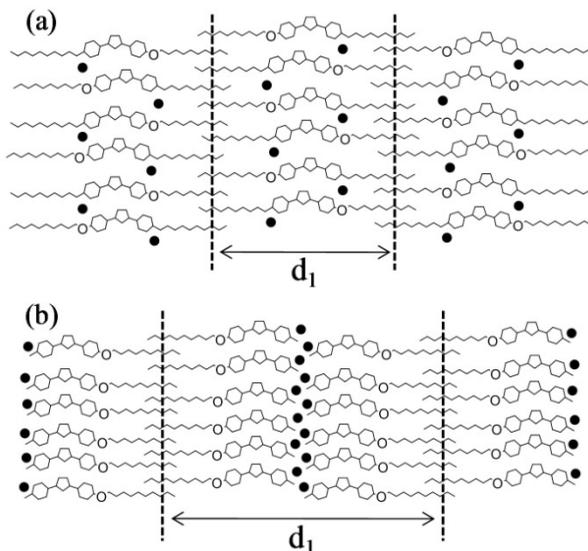


Figura 38. Ilustração esquematizando o processo de interdigitação das cadeias alifáticas bem como a diferença de organização molecular apresentadas por uma mesofase SmA normal (a) e bicamada (b). O valor de d₁ é atribuído ao espaçamento das camadas observado nas medidas de XRD. O símbolo “●” é a representação dos contra-íons.

3.1.2.2.2 Número de cadeias alcóxi

Embora o composto **2-1-I** não apresente propriedades líquido-cristalinas, decompondo-se antes de atingir o estado líquido isotrópico, o aumento do número de cadeias alcóxi tem um efeito interessante nas propriedades das moléculas quando comparadas às moléculas análogas contendo apenas uma cadeia. Por exemplo, apesar de possuir uma massa molecular significativamente maior, o composto **2-10-Br** apresenta um ponto de fusão (148,1 °C) menor do que o **1-10-Br** (181,9 °C). De qualquer modo, nenhuma transição para o estado líquido é observada.

O efeito mais interessante é observado para os derivados do imidazoil. Enquanto o **1-8Im-Br** apresenta apenas a mesofase SmA, observa-se um polimorfismo para o composto **2-8Im-Br**. As mesofases deste último foram investigadas por MOLP (Figura 39) e por XRD (difratograma não apresentado aqui) e os resultados comparados com o comprimento molecular na versão mais estendida ($L = 42,1 \text{ \AA}$)*. Devido a alta viscosidade do material, durante o aquecimento não foi possível analisar as texturas por MOLP e identificar as mesofases com exatidão, com exceção da mesofase a temperaturas mais elevadas. Nesta observa-se uma grande fluidez do material com aparecimento de uma textura do tipo *oily streaks* (Figura 39a), indicando uma mesofase esméctica A.

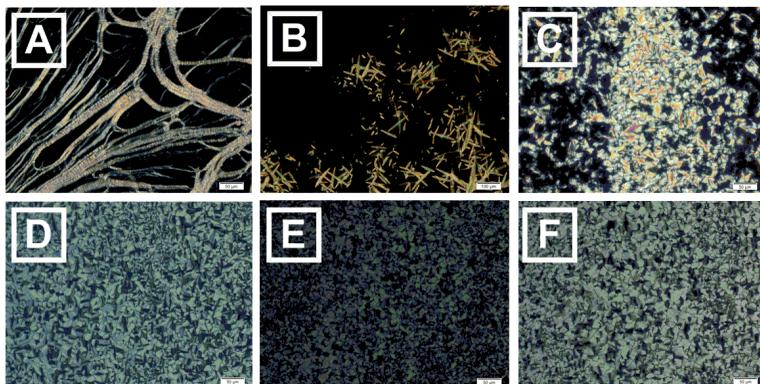


Figura 39. Texturas observadas em MOLP para o composto **2-8Im-Br**: no aquecimento (a) *oily streaks* a 130 °C; no resfriamento (b) *bâtonnets* a 226 °C, (c) regiões de textura *fan-shaped* a 150 °C, (d) textura *focal cônica* a 90 °C, (e) perda de brilho a 40 °C, (f) aumento de brilho a 25 °C.

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

Em 226,8 °C (resfriando do estado líquido) ocorre o crescimento de *bâtonnets* (Figura 39b), os quais desaparecem quase completamente resultando num alinhamento homeotrópico, sugerindo novamente uma fase SmA com alta organização onde as moléculas estão orientadas perpendicularmente às lamínas de vidro. Em alguns pontos, uma textura *fan-shaped* (Figura 39c) ainda pôde ser vista. Na análise de XRD para esta mesofase, foram observados dois picos de reflexão (28,5 e 19,1 Å), cuja razão matemática é aproximadamente 1,5 e não permite realizar nenhuma atribuição. Uma vez que as texturas observadas por MOLP (no aquecimento e resfriamento) são típicas de uma fase SmA, acredita-se que os mesógenos estão organizados de modo a formarem uma bicamada. Isto resultaria na segregação das regiões carregadas, dos anéis aromáticos e das cadeias alifáticas, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 38b. Conseqüentemente, o primeiro pico de difração (d_1) estaria localizado em ângulos menores, fora da região analisada, e os picos no difratograma seriam uma razão inteira deste, ou seja, os picos d_2 (razão 2) e d_3 (razão 3).¹⁰¹

Continuando o resfriamento do composto **2-8Im-Br** (117 °C) ocorreu um aumento significativo na viscosidade da amostra e a textura mudou para uma *focal cônica* (Figura 39d) com regiões de *fan-shaped*, indicando fortemente a formação de uma mesofase colunar (Col). Esta também foi analisada por XRD onde foram observados três picos (33,4, 31,0 e 21,8 Å). Nenhuma indexação para uma fase hexagonal colunar pôde ser feita, visto que, neste caso, a razão dos picos deveria seguir a relação d_1 ; $d_1/\sqrt{3}$; $d_1/\sqrt{4}$; $d_1/\sqrt{7}$; etc.³² Deste modo acredita-se que os mesógenos estejam organizados de modo a formarem algum tipo de fase retangular, porém nenhuma atribuição precisa pode ser feita. No DSC, bem como no MOLP, uma terceira transição pode ser observada durante o resfriamento (em torno de 57 °C). Nesta transição, a textura permaneceu igual, ocorrendo apenas uma perda no brilho, conforme pode ser observado na Figura 39e. No XRD nenhuma mudança significativa pode ser observada, impossibilitando uma explicação para o ocorrido. Por volta de 30 °C (no MOLP) o brilho voltou a aumentar (Figura 39f) e alguns picos nas regiões de mais alto ângulo do XRD começaram a aparecer, indicando um processo de cristalização do material.

3.1.2.2.3 Morfologia molecular e variação de contra-ions

Nesta seção serão discutidas as diferenças nas propriedades entre os três grupos de moléculas contendo uma carga positiva (**1-10-X**, **1-1-X** e **1-8Im-X**) além da influência do contra-íon dentro de cada grupo e de modo geral. Para facilitar essa discussão, os dados apresentados anteriormente da Tabela 4 estão exibidos em forma de um gráfico de barras na Figura 40.

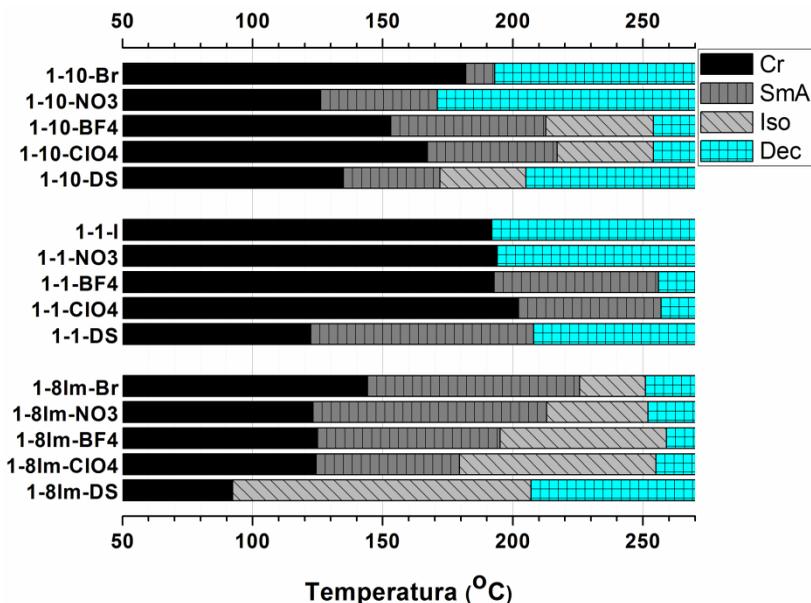


Figura 40. Comparação das temperaturas de transições de fase entre as moléculas dos grupos **1-10-X**, **1-1-X** e **1-8Im-X**.

Dentre os três grupos, o **1-8Im-X** apresenta os melhores resultados. Quatro de cinco moléculas apresentando mesofase SmA, as quais estão entre os compostos com a melhor estabilidade de mesofase, ou seja, maior faixa de temperatura. Além disso, os compostos deste grupo possuem uma relativa alta estabilidade térmica, transitando para o líquido isotrópico sem sofrer qualquer decomposição térmica. Observa-se também que o tipo do contra-íon não afeta significativamente a temperatura de fusão (Cr-SmA) do material nem a estabilidade térmica (dec), conforme já discutido anteriormente. Entretanto, o contra-íon possui uma grande influência sobre a estabilidade da mesofase. Embora

Resultados e Discussões

o composto **1-8Im-Br** possui uma transição SmA-I em uma temperatura maior que o **1-8Im-NO₃**, o último apresenta uma maior faixa de mesofase. Conforme observado na Figura 40, a molécula **1-8Im-DS** não possui características líquido-cristalinas, fundindo diretamente ao estado líquido. Provavelmente a longa cadeia alifática presente no contra-íon DS⁻ promove algum efeito estéreo, dificultando a auto-organização molecular e abaixando a temperatura de fusão. Portanto, neste grupo, a estabilidade térmica segue a seqüência NO₃ > Br > BF₄ > ClO₄ > DS⁻.

Para o grupo **1-1-X**, algo bastante interessante foi observado. Devido à ausência de uma cadeia alifática longa no lado iônico da molécula, as temperaturas de fusão são maiores dentre os três grupos, tão altas que os compostos **1-1-I** e **1-1-NO₃** iniciam o processo de decomposição antes mesmo de sofrerem qualquer outra transição térmica. O produto **1-1-DS**, por sua vez, apresenta um comportamento térmico bastante diferenciado quando comparado com as demais moléculas do grupo, possuindo um ponto de fusão em torno de 70 °C, próximo à molécula **1-10-DS**. Algumas pistas para determinar a razão desta discrepância de comportamento térmico foram obtidas por XRD. Inicialmente foi analisado o composto **1-1-ClO₄** para obter informações acerca da organização dos mesógenos na mesofase. Comparando-se o comprimento molecular na versão mais estendida ($L = 28,8 \text{ \AA}$)* com o primeiro pico de difração ($d_1 = 40,1 \text{ \AA}$) do difratograma obtido na mesofase SmA, encontrou-se uma razão matemática d_1/L de aproximadamente 1,5, indicando uma organização em bicamada (Figura 38b) com interdigitação das cadeias alquílicas^{87,150}. Por outro lado, o composto **1-1-DS** apresenta o dodecilsulfato (DS⁻) como contra-íon, o qual adiciona uma longa cadeia alifática no lado iônico da molécula^{148,169}, resultando numa molécula com uma longa cadeia em cada lado e em um comprimento molecular (L) de $44,1 \text{ \AA}$ *. Através das medidas de XRD, obteve-se um valor de $40,8 \text{ \AA}$ para o espaçamento periódico das camadas (d_1) do composto **1-1-DS**, resultando uma razão d_1/L em torno de 0,9. Isto sugere que as moléculas do composto **1-1-DS** estão organizadas em uma mesofase SmA normal (Figura 38a) com apenas uma fraca interdigitação e/ou contração das cadeias alifáticas.⁸⁷ Portanto, uma organização dos mesógenos em SmA normal, em vez de bicamada, e um comprimento molecular similar a molécula **1-10-DS** (devido a presença do mesmo contra-íon), pode explicar o porquê de o produto **1-1-DS** apresentar uma maior similaridade com o **1-10-DS** do

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

que com as outras moléculas do grupo **1-1-X**. Comportamento similar também está reportado na literatura por Swager.¹⁴⁸

Conforme observado na Figura 40, todas as moléculas do grupo **1-10-X** apresentam mesofase SmA, não importando o contra-íon presente. Além disso, neste grupo, as propriedades térmicas (ponto de fusão, extensão da mesofase e transição para estado líquido ou decomposição) são mais sensíveis à troca de contra-íons, em especial o ponto de fusão. O composto **1-10-Br** apresenta o maior ponto de fusão e também a menor faixa de mesofase, iniciando a decomposição 11 °C após a transição Cr-SmA. Conforme já discutido anteriormente (seção 3.1.2.2.1), a partir dos resultados observados no difratograma da Figura 37, é possível deduzir que as moléculas de **1-10-Br** estão orientadas de forma perpendicular ao plano das camadas da fase SmA e de modo alternado, resultando na mesofase SmA apresentada na Figura 38a. Devido à presença de longas cadeias alifáticas em cada lado do mesógeno aliado ao fato de que a carga positiva (e o contra-íon) está localizada no grupo piridínio (quase no centro geométrico), este tipo de organização da fase SmA é esperado ocorrer também para as outras moléculas do grupo **1-10-X**. O composto **1-10-NO₃** possui o menor ponto de fusão do grupo, porém degrada antes de atingir o estado líquido. Isto não ocorre para os outros compostos do grupo (**1-10-BF₄**, **1-10-CIO₄** e **1-10-DS**), os quais apresentam a mesofase SmA e a transição para o líquido isotrópico ocorre pelo menos 30 °C abaixo do início do processo de decomposição.

Considerando os resultados apresentados nesta seção, é difícil de fazer uma relação simultânea da influência dos contra-íons na estabilidade térmica da mesofase nos diferentes grupos, visto que em muitos casos é desconhecida a real faixa de mesofase já que várias amostras acabam se decompondo antes de atingir o estado líquido-cristalino ou o líquido isotrópico.

3.1.2.2.4 Efeito do heterociclo 1,3,4-oxadiazol

O efeito do heterociclo 1,3,4-oxadiazol para algumas moléculas foi estudado através da substituição do respectivo heterociclo por uma ligação do tipo tripla C≡C, e os resultados das análises térmicas para estes compostos estão apresentados na Tabela 5. Para que esta relação fizesse sentido, compararam-se apenas as moléculas semelhantes de cada grupo, ou seja: **CC-10-Br** e **1-10-Br**; **CC-1-I** e **1-1-I**; **CC-8Im-Br** e **1-8Im-Br**; **CC-10** e **1-10**; e **CC-1** e **1-1**.

De modo geral, a linearidade e/ou ausência de um forte dipolo lateral advinda da presença da ligação $C\equiv C$ promoveu uma leve diminuição das temperaturas de fusão e o favorecimento do aparecimento de mesofases. Todos os compostos tiveram o seu ponto de fusão diminuído em relação às moléculas contendo o heterociclo oxadiazol. Além disso, para o composto **CC-1-I** houve a formação de uma mesofase SmA em 138 °C durante o aquecimento, o que não foi observado para o análogo **1-1-I**, o qual degrada antes de sofrer qualquer transição de fase. O composto **CC-8Im-Br**, além da mesofase SmA (também existente no produto **1-8Im-Br**) apresenta a fase SmC, sendo este o único exemplo de molécula iônica contendo esta mesofase dentre os produtos sintetizadas neste trabalho de tese.

A molécula neutra contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol **1-10** não apresentou características líquido-cristalinas, fundindo diretamente ao estado líquido em 129,5 °C. Em contrapartida, a molécula **CC-10** apresentou um largo polimorfismo, com a presença das mesofases SmC, SmA e N, transitando ao estado líquido em 101,1 °C, temperatura esta menor do que a apresentado pelo **1-10**. A molécula neutra com apenas uma longa cadeia alifática (**CC-1**) não apresentou mesomorfismo, fato semelhante ao apresentado por **1-1**.

3.1.3 Estudo das propriedades fotofísicas

3.1.3.1 Absorbância e fluorescência

Os espectros de absorção na região do UV-vis e de fluorescência para os compostos iônicos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (com 1 e 2 cargas positivas, neutros) foram medidos em solução de diclorometano e os dados espectroscópicos estão descritos na Tabela 6. O produto **10-ext-2Br** foi medido em solução metanólica devido a baixa solubilidade em diclorometano. Além desses compostos, também foram realizados os estudos fotofísicos para o intermediário piridínico **4**. Deste modo, pode-se avaliar o efeito das cargas sobre o material. Devido ao largo número de compostos estudados, na Figura 41 e na Figura 42 são apresentados apenas alguns espectros de absorção e fluorescência, basicamente um exemplo por grupo. Escolheu-se trabalhar deste modo para facilitar a visualização do comportamento fotofísico dos diferentes compostos, pois a diferença apresentada não foi significativa para as outras moléculas da mesma classe, especialmente nos casos onde é realizada apenas a troca de contra-íons (ver Tabela 6).

Tabela 6. Propriedades fotofísicas em solução dos compostos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e do intermediário 4

Composto	Absorção ^a λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4$) ^b	Emissão ^c λ_{\max}/nm	Deslocamento de Stokes ^d /nm	Φ_F ^e
1-10-Br	269 (2,1) 385 (1,5)	532	147	0,055*
1-10-NO₃	270 (2,0) 384 (1,4)	534	150	0,081*
1-10-BF₄	272 (2,4) 390 (1,7)	534	144	0,141*
1-10-CIO₄	270 (2,3) 392 (1,4)	535	143	0,148*
1-10-DS	270 (2,3) 380 (1,7)	535	155	0,105*
1-1-I	250 (2,0) 270 (2,0) 386 (1,5)	535	149	0,047*
1-1-NO₃	269 (1,9) 382 (1,4)	536	154	0,065*
1-1-BF₄	272 (1,9) 388 (1,3)	537	149	0,118*
1-1-CIO₄	271 (2,1) 390 (1,6)	537	147	0,122*
1-1-DS	269 (1,9) 380 (1,4)	537	157	0,078*
1-8Im-Br	257 (1,1) 304 (3,1)	357	53	0,804 [#]
1-8Im-NO₃	257 (1,0) 304 (3,0)	357	53	0,823 [#]
1-8Im-BF₄	257 (1,1) 305 (3,1)	357	53	0,882 [#]
1-8Im-CIO₄	257 (1,1) 304 (3,3)	357	53	0,908 [#]
1-8Im-DS	257 (1,1) 304 (3,3)	357	53	0,849 [#]
2-10-Br	266 (1,3) 292 (1,4) 399 (1,0)	432	33	0,004*
2-10-I	264 (1,5) 292 (1,7) 400 (1,2)	433	33	0,001*

Resultados e Discussões

2-8Im-Br	259 (1,4)	367	54	0,768 [#]
	313 (3,1)			
10-2Br	304 (1,8)	356	52	0,045 [#]
8Im-2Br	257 (1,0)	357	53	0,729 [#]
	304 (2,8)			
10-ext-2Br^f	339 (4,0) ^f	444 ^f	105 ^f	0,507 ^{f.#}
1-10	257 (1,1)	357	53	0,906 [#]
	304 (3,2)			
1-1	256 (1,3)	355	52	0,893 [#]
	303 (3,3)			
2-10	260 (1,2)	365	53	0,867 [#]
	312 (2,7)			
2-1	259 (1,5)	366	54	0,862 [#]
	312 (2,9)			
Intermediário 4	304 (1,4)	386	82	0,736 [#]

^a Determinada em solução de CH₂Cl₂ (1x10⁻⁵);

^b Unidade = L mol⁻¹ cm⁻¹;

^c Excitado no máximo de absorção (bandas em torno de 305 ou 390 nm) em solução de CH₂Cl₂. Utilizada a mesma solução empregada na determinação do rendimento quântico e espectro de excitação ($\approx 10^{-6}$ M);

^d Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de maior comprimento de onda do espectro de absorção;

^e Rendimento quântico de fluorescência em solução utilizando (*) sulfato de quinina em solução aquosa 1N de H₂SO₄ ($\Phi_F = 0,546$) ou (#) PBD em CHCl₃ ($\Phi_F = 0,83$) como padrão;

^f Medida realizada utilizando MeOH como solvente.

De acordo com os dados espectroscópicos observados na Tabela 6, os compostos podem ser segregados em dois grupos, de acordo com seu comportamento fotofísico. O primeiro grupo é constituído por moléculas neutras, derivados de imidazoil e moléculas contendo duas cargas positivas, enquanto o segundo grupo é composto pelos compostos contendo o grupo piridínio (**n-10-X** e **n-1-X**).

De modo geral, os compostos do primeiro grupo apresentam duas bandas de absorção, uma menos intensa, em aproximadamente 260 nm, e outra em maiores comprimentos de onda (≈ 305 nm) e de intensidades mais elevadas (ver compostos **1-8Im-Br**, **8Im-2Br** e **1-10** na Figura 41). Além disso, estes compostos exibem uma forte banda de fluorescência em torno de 360 nm e um deslocamento de Stokes de aproximadamente 53 nm. As exceções são o intermediário **4**, que fluoresce em 386 nm e possui um maior deslocamento de Stokes (82 nm), e o composto **10-ext-**

2Br, o qual apresenta apenas uma banda de absorção localizada em 339 nm, fluoresce em 444 nm e possui um elevado deslocamento de Stokes (105 nm). A discrepância nas propriedades fotofísicas do **10-ext-2Br** quando comparadas com os outros compostos do primeiro grupo são, em partes, advindas dos diferentes solventes utilizados, como já observado na literatura para outros compostos iônicos.¹⁷⁰⁻¹⁷³ De qualquer modo, conforme será observado mais a frente nesta discussão, apesar de apresentar grupos piridínicos, as propriedades do produto **10-ext-2Br** são mais similares às do primeiro grupo do que às do segundo. O espectro de excitação para as moléculas do primeiro grupo também foram analisados. Estes foram obtidos através da medição dos máximos de emissão (≈ 360 nm), estando em perfeita conformidade com os respectivos espectros de absorção para todas as moléculas do grupo.

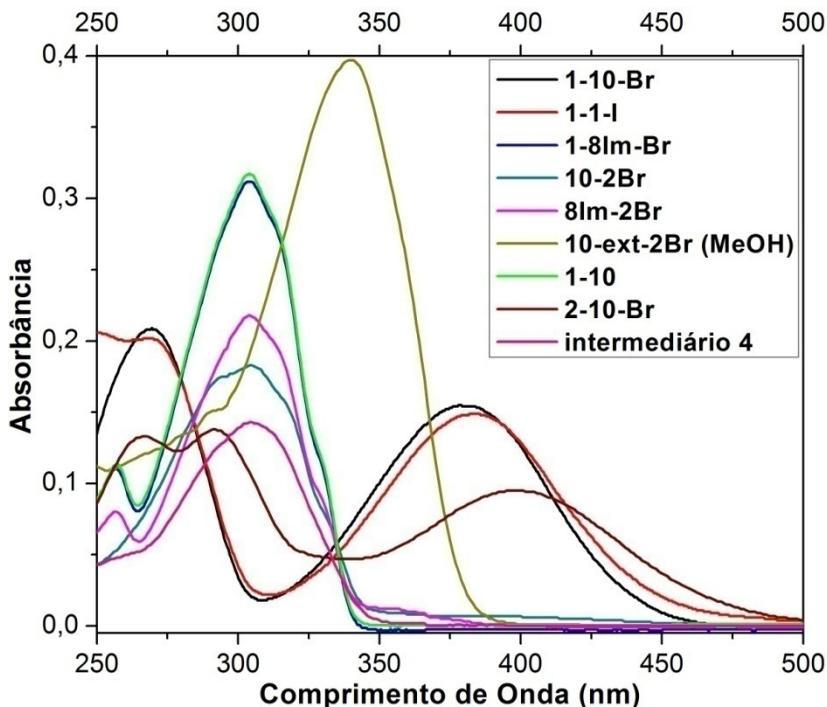


Figura 41. Espectro de absorção no UV-vis em solução de diclorometano (1×10^{-5} mol L⁻¹). O espectro do produto **10-ext-2Br** foi medido em metanol devido a problemas de insolubilidade.

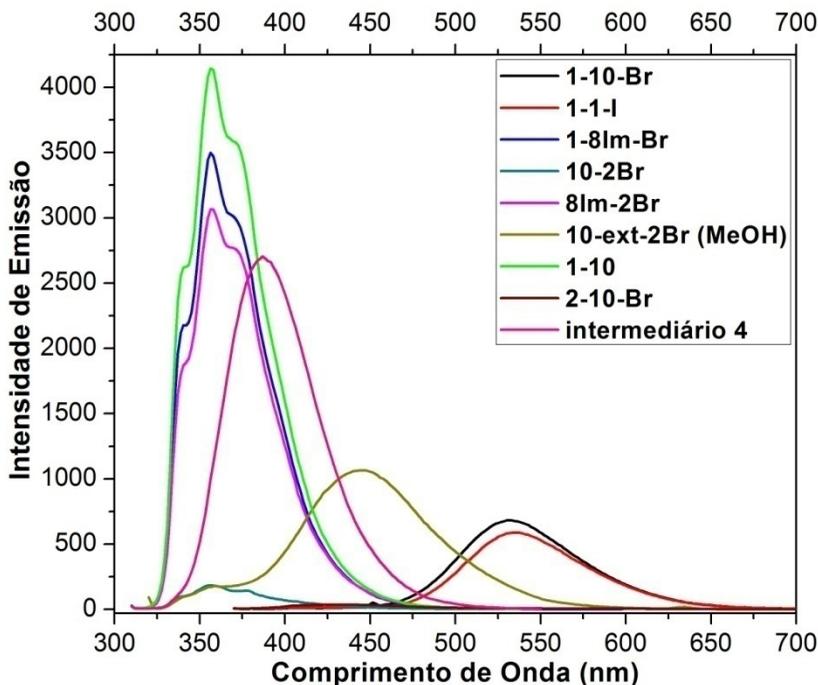


Figura 42. Espectro de emissão de compostos selecionados com excitação no máximo da banda de maior comprimento de onda. Os espectros foram obtidos utilizando a mesma solução diluída empregada para as medidas de rendimento quântico. O espectro do composto **2-10-Br** está próximo da linha base devido ao baixo rendimento quântico.

Comparando as moléculas ausentes de cargas positivas (grupos **n-10** e **n-1**) observou-se que a troca de um grupo metóxi por uma cadeia decilóxi não parece afetar significativamente a posição e a intensidade das bandas de absorção nem da banda de emissão. Similarmente, a mudança dos contra-íons no grupo **1-8Im-X** não resulta em deslocamento das bandas de absorção nem de emissão. Embora os grupos **n-10**, **n-1** e **1-8Im-X** tenham o mesmo comportamento, a razão para isso são diferentes. No primeiro caso, conforme já esperado, o aumento da cadeia alifática^{37,170,174,175} (de 1 para 10 átomos de carbono, por exemplo) não provoca uma mudança eletrônica significativa no grupo cromóforo quando em solução. Enquanto isso, no segundo caso, embora a mudança de contra-íons afete o anel imidazólio eletronicamente (ver Figura 26), esta não afeta o grupo cromóforo devido ao efeito isolante da cadeia alifática que separa as

duas partes. O mesmo efeito é observado para o composto **8Im-2Br**, o qual apesar de possuir duas unidades imidazólio e dois contra-ions, apresenta qualitativamente o mesmo espectro de absorção e de emissão do grupo **1-8Im-X**.

O aumento no número de cadeias alcóxi de 1 para 2 nos grupos **n-8Im-Br**, **n-10** e **n-1** gera um leve deslocamento batocrômico da banda de absorção em 257 nm (≈ 2 nm) e um efeito mais pronunciado na banda em 304 nm (≈ 9 nm). De modo análogo, a banda de emissão também sofre um deslocamento batocrômico (≈ 10 nm) mantendo assim praticamente constante o deslocamento de Stokes quando comparado com as respectivas moléculas contendo apenas uma cadeia alcóxi.

A molécula contendo duas cargas positivas **10-2Br**, apesar de possuir duas unidades piridínio, se encaixa no primeiro grupo devido a grande similaridade nas suas propriedades fotofísicas. Para este composto observa-se uma banda de absorção centrada em 304 nm e uma de fluorescência em 356 nm, resultando em um deslocamento de Stokes de 52 nm. Por outro lado, a molécula similar, mas com o centro rígido estendido (**10-ext-2Br**), apresenta uma banda de absorção em 340 nm e uma de emissão em 444 nm, com deslocamento de Stokes de 105 nm. O espectro de excitação destes compostos foi medido e está em perfeita concordância com os respectivos espectros de absorção. Conforme já comentado anteriormente, embora o último tenha um comportamento diferenciado nos espectros de absorção e emissão, ele ainda se encaixa no primeiro grupo, visto que suas propriedades são mais semelhantes às do primeiro do que do segundo grupo, conforme apresentado no parágrafo a seguir.

O segundo grupo, o qual é formado pelos compostos piridínicos contendo uma carga positiva (**n-10-X** e **n-1-X**) apresentam um comportamento fotofísico bastante diferente quando comparado ao primeiro grupo. Estes compostos piridínicos possuem duas bandas de absorção, a primeira em torno de 270 nm e a segunda por volta de 385 nm (a molécula **1-1-I** possui ainda uma terceira banda centrada em 250 nm). Conforme já publicado para uma molécula bastante similar a **1-10-Br**¹⁷⁰, a banda de absorção situada em comprimentos de onda maiores apresenta um pequeno solvatocromismo negativo, ou seja, um deslocamento batocrômico gerado pelo decréscimo da constante dielétrica do solvente. É importante ressaltar que apesar da molécula estudada na literatura apresentar um tamanho maior de cadeia alifática, acredita-se que o aumento de apenas dois carbonos não afetaria as propriedades fotofísicas em solução. Esta nova molécula será nomeada aqui por **1-12-Br**.

Resultados e Discussões

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, observou-se que as bandas de absorção e de emissão são praticamente iguais quando são comparadas as moléculas com grupos metila (**n-1-X**) ou decila (**n-10-X**). Isto foi observado anteriormente para as moléculas ausentes de carga do primeiro grupo com a variação do tamanho das cadeias alcóxi. A Tabela 6 mostra também uma leve sensibilidade das bandas de absorção e emissão com respeito ao contra-íon presente, sendo isto um pouco mais evidente para a banda de absorção em torno de 385 nm. O deslocamento batocrômico da banda de absorção de acordo com o contra-íon presente é o mesmo para os grupos **1-10-X** e **1-1-X**, obedecendo a seqüência $DS < NO_3 < Br (I) < BF_4 < ClO_4$. Por outro lado, a banda de emissão permanece praticamente constante e localizada em torno de 535 nm.

As moléculas do segundo grupo apresentam um comportamento fotofísico bastante complexo, conforme exemplificado na Figura 43 para o composto **1-10-Br**. Pode-se observar que a molécula **1-10-Br** apresenta duas bandas no espectro de absorção. Excitando-se a banda de menor comprimento de onda (269 nm) resulta em um espectro de emissão contendo duas bandas (386 e 532 nm – curva tracejada vermelha). Entretanto, apenas a segunda banda de emissão é obtida (532 nm – curva tracejada azul) pela excitação da banda em comprimento de onda maior (385 nm). Ao medir o espectro de excitação do composto através da banda de emissão em 532 nm, observou-se o aparecimento de duas bandas (270 e 402 nm – curva verde). A primeira (270 nm) é muito similar à respectiva banda do espectro de absorção, enquanto a segunda (402 nm) se encontra deslocada 17 nm para a região do vermelho. O espectro de excitação obtido através da banda de emissão em 386 nm apresenta apenas uma banda, a qual está centrada em 305 nm (curva cinza). É interessante notar que ao excitar a banda em 270 nm obtém-se uma emissão em 386 nm, cujo espectro de excitação resulta numa banda em 305 nm, sendo estes dois últimos valores bastante próximos aos espectros do intermediário piridínico **4** ($\lambda_{abs} = 304$ nm; $\lambda_{em} = 386$ nm).

Este comportamento, aliados aos resultados de decaimento bi-exponencial obtidos para o produto **1-12-Br**¹⁷⁰, indicam que as moléculas do segundo grupo exibem a propriedade de dupla emissão em solução. Este comportamento é similar ao encontrado na literatura para outros compostos piridínicos contendo um sistema DOADOR (alcóxi ou dialquilamino) - ACCEPTOR (piridínicos)^{172,173,176}, onde os autores sugerem a presença de uma transição por transferência intramolecular de carga (ICT) do grupo alcóxi para o piridínio. Esta possibilidade é reforçada por cálculos teóricos realizados para o composto **1-12-Br**.¹⁷⁰

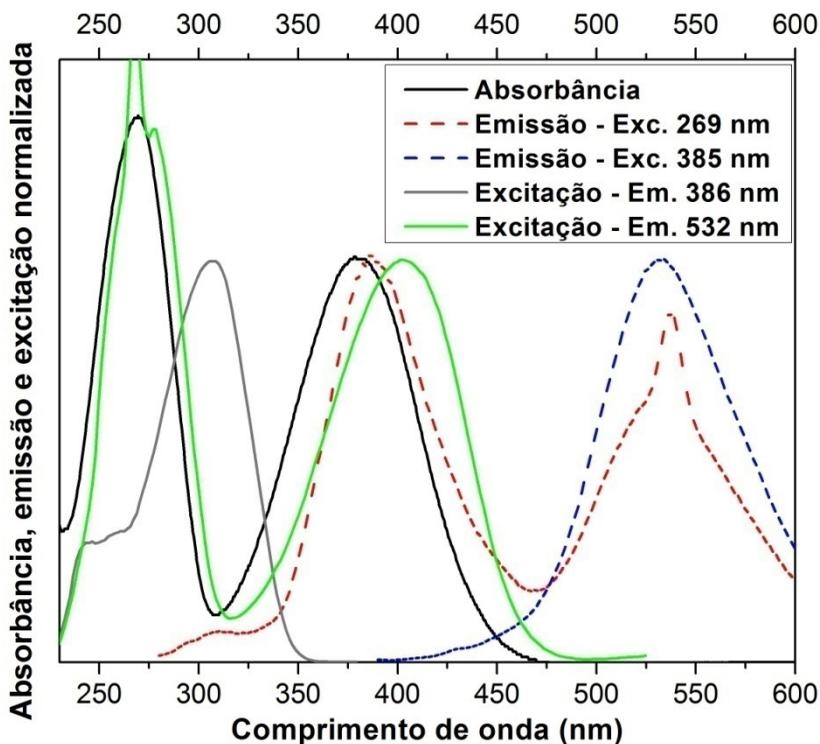


Figura 43. Sobreposição dos espectros de absorção, emissão e excitação para o composto **1-10-Br**, mostrando a complexidade do seu comportamento fotofísico. Os pequenos picos em 270 nm (curva Excitação – Em. 532 nm) e em 540 nm (curva Emissão – Exc. 269 nm) são interferências advindas do equipamento de fluorescência.

Este comportamento complexo também foi observado para os compostos **2-10-Br** e **2-1-I**. As moléculas **10-2Br** e **10-ext-2Br**, porém, apesar de possuírem dois grupos piridínicos, não apresentam este comportamento complexo observado para o segundo grupo, de modo que o espectro de excitação corresponde exatamente ao espectro de absorção, conforme já comentado anteriormente. Isto pode ser devido a ausência de um sistema doador-aceptor efetivo como o apresentado pelas moléculas **n-10-X** e **n-1-X**.

3.1.3.2 Rendimento quântico

Os produtos iônicos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, além do intermediário piridínico **4**, tiveram o seu rendimento quântico relativo determinado, utilizando para isso uma metodologia apresentada na literatura.¹⁷⁷ Para tal, inicialmente escolheu-se um padrão, o qual deveria obrigatoriamente absorver fótons na mesma região que os compostos estudados, luminescer aproximadamente na mesma região e ter seu rendimento quântico conhecido. Devido à grande diferença nas propriedades fotofísicas dos grupos discutidos na seção anterior, optou-se pela utilização de dois padrões de fluorescência diferentes. Para o primeiro grupo (moléculas neutras, derivados de imidazol e moléculas contendo duas cargas positivas) utilizou-se PBD* ($\Phi_F = 0,83$)¹⁷⁸ em clorofórmio, enquanto a melhor escolha para o segundo grupo (**n-10-X** e **n-1-X**) foi o sulfato de quinina em solução aquosa 1N de H₂SO₄ ($\Phi_F = 0,546$)¹⁷⁹.

Posteriormente, os espectros de absorção dos compostos foram comparados com o espectro dos respectivos padrões e foi escolhido um comprimento de onda onde todas as curvas tivessem a possibilidade de se cruzar. Foram então preparadas as soluções do padrão e dos compostos a serem estudados e, em seguida, realizadas sucessivas diluições até que todos os compostos apresentem simultaneamente, no comprimento de onda escolhido, a mesma absorbância que o padrão. Idealmente os compostos deveriam apresentar uma absorbância em torno de 0,05 e 0,04 para assim evitar desvios da lei de Lambert-Beer ou interferências de impurezas do próprio meio ou do próprio aparelho.¹⁷⁷ De qualquer modo, muitos espectrofotômetros não apresentam uma sensibilidade suficiente para medidas acuradas com tamanha diluição.

Deste modo, optou-se pela preparação de soluções cuja absorbância no comprimento de onda pré-escolhido fossem o mais próximo possível de 0,5. O resultado obtido está exemplificado na Figura 44 para os compostos **1-10-X**, **2-10-Br** e o **Sulfato de Quinina (SQ)** e na Figura 45 para os compostos **1-8Im-X**, **2-8Im-Br** e **PBD**. A linha reta tracejada em 360 nm (Figura 44) e em 305 nm (Figura 45) indicam os comprimentos de ondas escolhidos para apresentar a absorbância ajustada em 0,5 e, conseqüentemente, serão os comprimentos de onda utilizados para realizar a excitação das amostras para obtenção do espectro de emissão.

* 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol

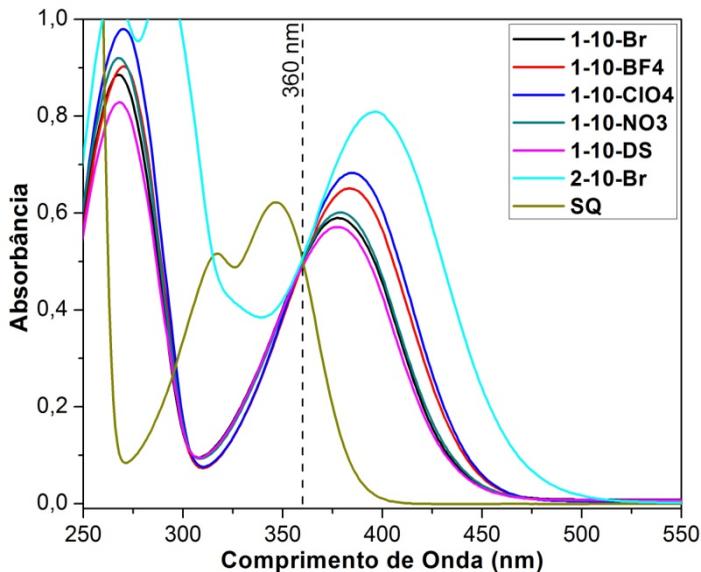


Figura 44. Espectros de absorção para os compostos 1-10-X, 2-10-Br e o Sulfato de Quinina (SQ) com a absorbância ajustada em 0,5 em 360 nm.

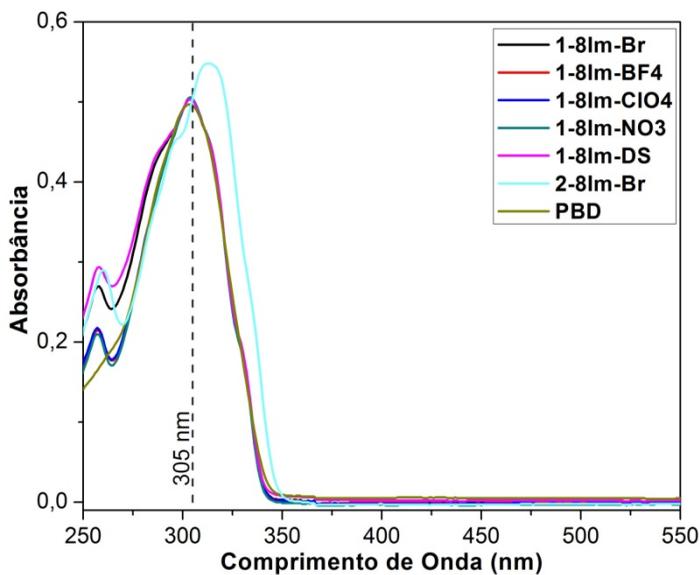


Figura 45. Espectros de absorção para os compostos 1-8Im-X, 2-8Im-Br e PBD com a absorbância ajustada em 0,5 em 305 nm.

Resultados e Discussões

Em seguida, cada amostra sofreu uma diluição de 10 vezes para finalmente chegar a uma absorvância de 0,05. Estas amostras foram então utilizadas para obtenção dos espectros de fluorescência e, posteriormente comparadas para determinação dos rendimentos quânticos.

O resultado do rendimento quântico obtido para cada produto está apresentado na Tabela 6. Comparando-se o intermediário **4** com o produto **1-10-Br**, observou-se uma drástica queda no valor do rendimento quântico (de 0,736 a 0,055) após a quaternização da piridina. Nenhuma explicação satisfatória para este fenômeno foi encontrada até o momento. Para as moléculas neutras, o aumento da cadeia alifática de 1 para 10 carbonos não parece afetar significativamente o rendimento quântico. Para os compostos piridínicos, porém, as moléculas contendo o grupo decil (**1-10-X**) apresentam um rendimento quântico levemente menor do que as moléculas contendo o grupo metil (**1-1-X**), sempre comparando os compostos contendo o mesmo contra-íon. Isto também é observado para os compostos contendo duas cadeias alcóxi. Entretanto, neste último caso, o decréscimo no rendimento quântico pode ser causado pelo aumento da cadeia alifática bem como devido a presença de iodo como contra-íon, o qual apresenta um efeito de supressão de fluorescência maior do que o íon brometo.

Comparando as moléculas **2-10**, **2-1**, **2-8Im-Br**, **2-10-Br** e **2-10-I** com as moléculas similares contendo apenas uma cadeia alcóxi (**1-10**, **1-1**, **1-8Im-Br**, **1-10-Br** e **1-10-I**, respectivamente), observou-se que a adição de uma cadeia alcóxi na posição *meta* relativa ao heterociclo 1,3,4-oxadiazol resulta num decréscimo no rendimento quântico. Efeitos similares já foram observados em outros trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Hugo Gallardo. Além disso, o heterociclo em questão está sendo sistematicamente estudado pelo mesmo grupo de pesquisa a fim encontrar maiores evidências que possam explicar tal comportamento.

Avaliando ainda os resultados exibidos na Tabela 6, observou-se que o rendimento quântico também é afetado pelo tipo de contra-íon presente no composto, indiferente da molécula ser derivada do grupo piridínio ou imidazólio. Observou-se também que o rendimento quântico dos produtos segue a seqüência $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{DS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$ (**I**), sendo esta exatamente a mesma para os três grupos (**1-10-X**, **1-1-X** e **1-8Im-X**). Conseqüentemente, no sistema apresentado pelas moléculas deste trabalho, o efeito supressor de fluorescência dos ânions segue a seqüência $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{DS}^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^-$. Notou-se

também que o efeito supressor dos contra-íons parece ser aditivo, conforme observado através do aumento no número de contra-íons. Comparando os compostos **1-10**, **1-8Im-Br** e **Im-2Br**, parte-se que os três apresentam exatamente o mesmo grupo cromóforo e que as unidades imidazol existentes estão localizadas no final das cadeias alifáticas, não tendo nenhum efeito sob o cromóforo, conforme já discutido na seção anterior. Portanto, sugere-se que a diferença no rendimento quântico dos respectivos compostos (0,906, 0,804 e 0,729) é relativa ao aumento do número de contra-íons brometo e, conseqüentemente, do seu efeito supressor.

O produto **10-2Br**, contendo dois grupos piridínicos, dois contra-íons e ausente de grupos alcóxi, possui um rendimento quântico de 0,045. A molécula similar, porém com centro rígido estendido e um anel oxadiazol adicional (**10-ext-2Br**) apresenta um rendimento quântico de 0,507, ou seja, mais de 10 vezes maior que o do **10-2Br**. Apesar desta grande diferença, é importante notar que nenhuma comparação segura entre ambos compostos pode ser feita, já que diferentes solventes foram utilizados devido a problemas de insolubilidade.

3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS

3.2.1 Síntese e caracterização

Os cristais líquidos discóticos (CLD) fluorescentes, devido a sua característica intrínseca de auto-organização em colunas e relativa facilidade de processamento, apresentam aplicações diversas no que diz respeito a novos materiais eletrônicos e optoeletrônicos baseados em materiais orgânicos. Deste modo, destaca-se a sua aplicabilidade nos condutores unidimensionais, nos OLEDs, nas células fotovoltaicas e nos OFETs (Transistores Orgânicos de Efeito de Campo - *Organic Field-Effect Transistor*).

Para corresponder ao desejo industrial, os CLD fluorescentes devem também apresentar alta estabilidade térmica e química, para isso, a utilização de heterociclos fluoróforos como o 1,3,4-oxadiazol, é de suma importância.

Com este intuito, neste projeto objetivou-se a preparação de moléculas discóticas fluorescentes que apresentassem um comportamento líquido-cristalino colunar a baixas temperaturas. Para tal, partiu-se do pressuposto de que as moléculas deveriam apresentar uma geometria plana em forma de um disco e um número não elevado de anéis aromáticos além da presença do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Ao todo nesta tese, 12 moléculas discóticas inéditas foram planejadas e sintetizadas. As moléculas, conforme pode ser observado na Figura 46, contêm duas unidades do heterociclo 1,3,4-oxadiazol além de um variado número de cadeias alifáticas.

Em geral, optou-se pela utilização de um grupo conector no tipo amida, as quais podem permitir a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, auxiliando na estabilização de um empacotamento discótico. Duas moléculas (**3,4,5-IM-2** e **3,4,5-IM-4**) tiveram o grupo amida substituído por um grupo imina, objetivando-se estudar o efeito do grupo amida nas propriedades térmicas e fotofísicas do material. Sob outro ponto de vista, outros dois exemplares de moléculas (**3,5ram-AMD-2** e **3,5ram-AMD-4**) tiveram as cadeias lineares substituídas por cadeias ramificadas, almejando uma diminuição do ponto de fusão.^{178,180,181} Por fim, estudou-se também o efeito gerado por um leve aumento no centro rígido discótico através da adição de um grupo éster e de um anel benzênico, gerando os produtos **3,4,5-ext-AMD-n**. Os resultados térmicos e fotofísicos obtidos para essas moléculas serão retratados mais adiante nesta tese.

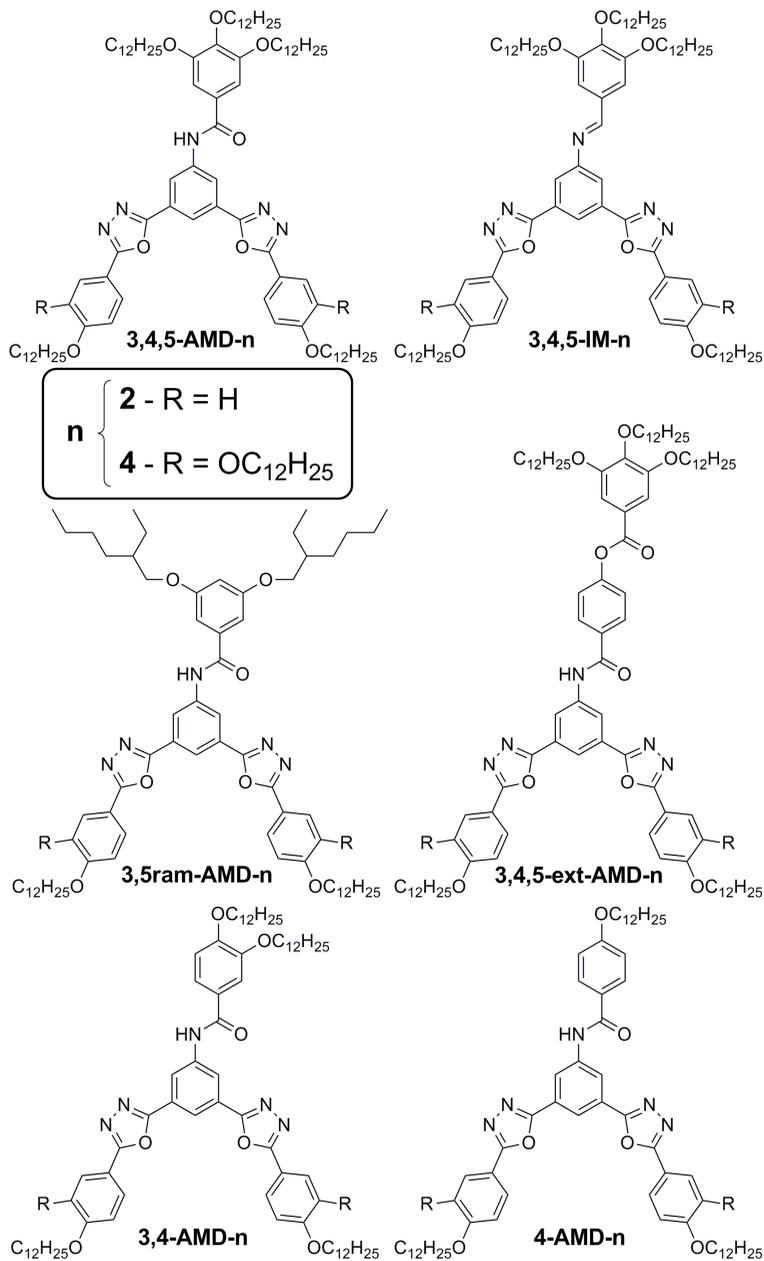


Figura 46. Estrutura química das 12 moléculas discóticas sintetizadas neste trabalho.

Resultados e Discussões

A nomenclatura das moléculas discóticas finais seguem o modelo “cadeias ácido – conector – *n*”, onde: “cadeias ácido” refere-se a posição das cadeias alifáticas provenientes do intermediário ácido (ou aldeído); “conector” informa qual o conector utilizado, ou seja, **AMD** para amida e **IM** para imina; e “*n*” indica o número de cadeias alifáticas advindas do intermediário amina, podendo ser 2 ou 4. Além disso, o índice *ram* indica a presença de cadeias ramificadas, enquanto o índice *ext* informa um leve alongamento no centro rígido. Deste modo, o produto **3,4,5-AMD-4**, por exemplo, possui três cadeias alifáticas (posições 3,4,5) provenientes do intermediário ácido, um grupo amida conector e 4 cadeias alifáticas advindas do intermediário amina.

A síntese dos produtos finais é relativamente simples e dividida em: preparação dos intermediários amina (**NH2-n**; Figura 47), dos intermediários ácido (**34**, **35**, **36**, **37**, **38** e **39**; Figura 47) e dos produtos finais (Figura 46). Os intermediários **38** e **39** não precisaram ser sintetizados, já estando disponíveis para uso. Todos os outros, porém, foram sintetizados e completamente caracterizados, tendo sua rota sintética e procedimento experimental descritos na seção experimental (seção 5.3).

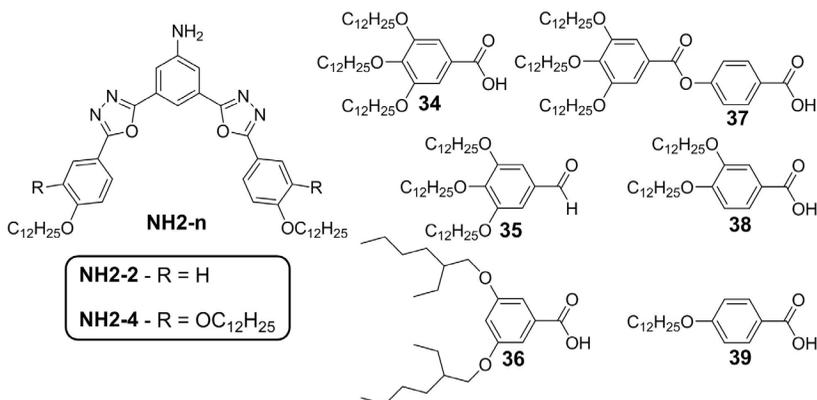
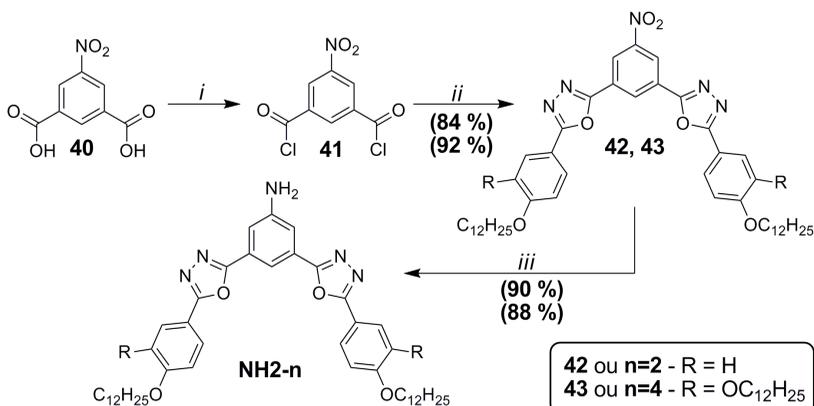


Figura 47. Intermediários chave para a síntese das moléculas discóticas.

A preparação dos intermediários aminas (**NH2-2** e **NH2-4**) está apresentada no Esquema 14 e inicia pela conversão do ácido 5-nitroisoftálico (**40**) em seu respectivo cloreto de ácido (**41**) através da utilização de SOCl_2 e gotas de DMF, o qual funciona como catalisador, auxiliando e acelerando o processo de conversão. O cloreto de ácido recém preparado não foi caracterizado, sendo diretamente utilizado na

formação dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol pela reação com os tetrazóis 5-(4-dodeciloxifenil)tetrazol e 5-(3,4-didodeciloxifenil)tetrazol, gerando os intermediários **42** e **43**, respectivamente. Estes, por fim, tiveram o grupo nitro reduzido para amino através da utilização de cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), formando os intermediários **NH2-2** e **NH2-4**.



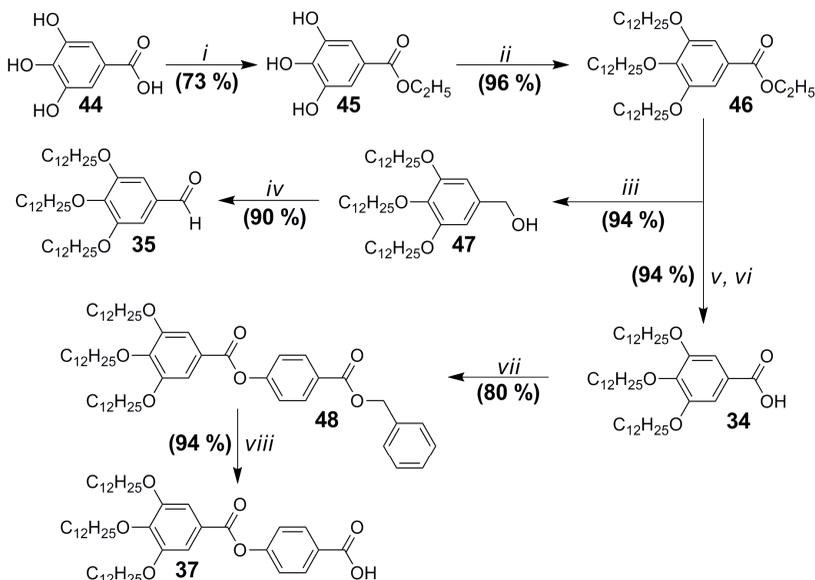
Reagentes: *i*) SOCl_2 , gotas de DMF; *ii*) 5-(4-dodeciloxifenil)tetrazol ou 5-(3,4-didodeciloxifenil)tetrazol, piridina seca; *iii*) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EtOH, THF.

Esquema 14. Rota sintética para obtenção dos intermediários **NH2-2** e **NH2-4**.

Conforme já comentado, foi necessária também a preparação dos intermediários ácidos **34**, **35**, **36** e **37**. A rota sintética dos ácidos **34**, **35** e **37** está apresentada no Esquema 15. Inicialmente o grupo ácido carboxílico do ácido gálico (**44**) foi protegido através de uma esterificação de Fischer com etanol, ácido sulfúrico e tolueno. As hidroxilas livres foram então alquiladas com bromododecano e CaCO_3 em butanona. Foi utilizada também quantidade catalítica de TBAB (brometo de tetrabutilamônio), um catalisador de transferência de fase utilizado para aumentar a velocidade de reação bem como o rendimento.¹⁸² O intermediário formado (**46**) foi utilizado para a obtenção dos ácidos (e aldeído) almeçados. Sendo assim, num primeiro momento, este foi reagido com LiAlH_4 , reduzindo o grupo éster para álcool benzílico (**47**), o qual foi posteriormente oxidado seletivamente para o aldeído **35** com bom rendimento. Num segundo momento, o intermediário **46** teve seu grupo éster hidrolisado, formando o ácido carboxílico **34**, o qual também foi utilizado na obtenção dos produtos finais. Além da utilização na síntese das moléculas discóticas, o ácido

Resultados e Discussões

34 também foi utilizado como intermediário para a preparação do ácido **37**. Para isso, foi inicialmente esterificado com o benzil-4-hidroxibenzoato pela metodologia DCC/DMAP*, formando o intermediário **48**. Este, por fim, sofreu uma hidrogenação catalítica utilizando catalisador de Pd/C (10%), gerando o ácido desejado (**37**).



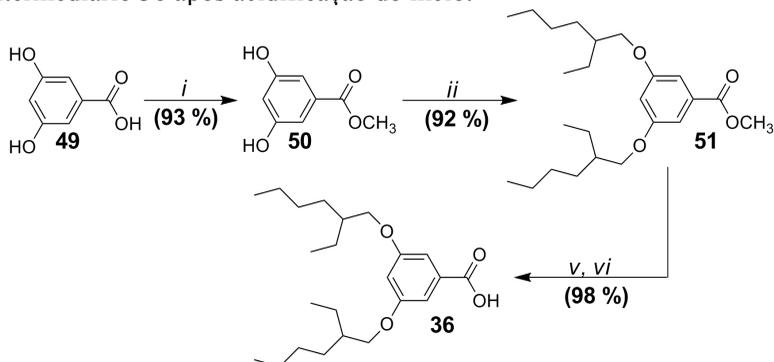
Reagentes: *i*) EtOH, H₂SO₄, tolueno; *ii*) C₁₂H₂₅Br, TBAB, CaCO₃, butanona; *iii*) LiAlH₄, THF seco; *iv*) PCC, CH₂Cl₂; *v*) NaOH, EtOH; *vi*) HCl; *vii*) benzil-4-hidroxibenzoato, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco; *viii*) H₂, Pd/C (10%), THF.

Esquema 15. Rota sintética dos intermediários chave **34**, **35** e **37**.

O intermediário **36** foi sintetizado de modo bastante similar ao intermediário **34**, conforme apresentado no Esquema 16. Inicialmente o ácido 3,5-dihidroxi-benzóico (**49**) teve seu grupo ácido carboxílico protegido através de uma esterificação de Fischer com metanol e ácido sulfúrico. Em seguida, os grupos hidroxila foram alquilados com 2-etilbromohexano, utilizando K₂CO₃, éter coroa e acetonitrila, agregando as cadeias ramificadas no produto da reação (**51**). A utilização do éter coroa foi de suma importância visto que, na sua ausência, a reação foi incompleta e o rendimento máximo obtido foi de 26%, enquanto que, após sua utilização, o rendimento subiu para 92%. Por fim, o

* N,N'-diciclohexilcarbodiimida/4-dimetilaminopiridina (DCC/DMAP)

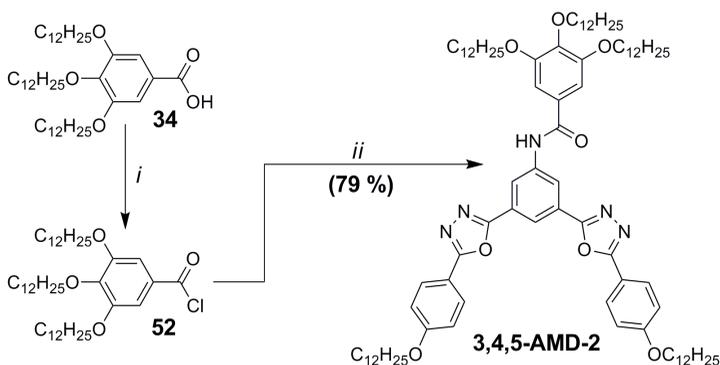
intermediário **51** foi hidrolisado em meio básico, gerando o intermediário **36** após acidificação do meio.



Reagentes: *i)* MeOH, H₂SO₄; *ii)* 2-etilbromohexano, éter coroa (18-crown-6), K₂CO₃, acetonitrila; *iii)* NaOH, MeOH; *vi)* H₂O, HCl.

Esquema 16. Síntese do intermediário chave **36**.

Tendo os intermediários chave em mãos, iniciou-se a preparação das moléculas discóticas apresentadas na Figura 46. A primeira molécula final sintetizada foi a **3,4,5-AMD-2**, seguindo a rota apresentada no Esquema 17. Inicialmente o ácido carboxílico (**34**) foi convertido em seu respectivo cloreto de ácido, utilizando-se o reagente cloreto de oxalila. Em seguida, o cloreto de ácido recém preparado foi reagido com a amina **NH2-2** em meio piridínico, gerando o produto final com um bom rendimento.



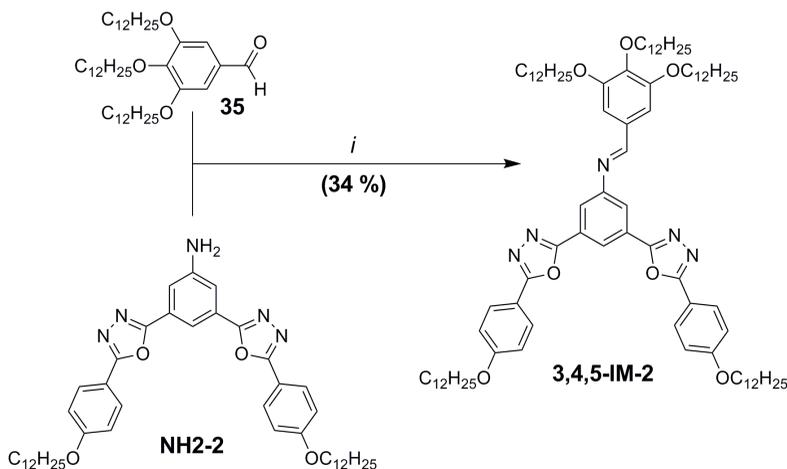
Reagentes: *i)* cloreto de oxalila, 1 gota de DMF, CH₂Cl₂ seco; *ii)* NH₂-2, piridina seca.

Esquema 17. Rota sintética utilizada para a síntese da molécula **3,4,5-AMD-2**.

Resultados e Discussões

Os outros produtos finais contendo um grupo conector do tipo amida foram sintetizados seguindo exatamente a mesma rota sintética apresentada no **Esquema 17**, cada qual partindo do seu respectivo ácido carboxílico (**34**, **35**, **36**, **37**, **38** ou **39**) e utilizando a amina correspondente (**NH2-2** ou **NH2-4**). Os rendimentos obtidos variaram de 38 a 94 %, sendo que para os produtos derivados da amina **NH2-2**, os rendimentos foram sempre maiores (de 79 a 94 %) do que para os derivados da amina **NH2-4** (de 38 a 65 %).

Diferentemente das moléculas contendo o grupo amida, os compostos **3,4,5-IM-2** e **3,4,5-IM-4** foram preparados utilizando outra metodologia, conforme apresentado no Esquema 18 para o produto **3,4,5-IM-2**. O produto **3,4,5-IM-4** foi preparado seguindo o mesmo procedimento.



Reagentes: *i*) ácido acético, peneira molecular (3Å), tolueno seco.

Esquema 18. Síntese do produto discótico **3,4,5-IM-2**.

Nesta metodologia utilizou-se quantidade catalítica de ácido acético, tolueno como solvente e peneiras moleculares, as quais têm o objetivo de retirar a água formada durante a reação e promover a formação do produto. A purificação dos compostos foi uma etapa delicada. Ao utilizar-se sílica-gel para a cromatografia, houve decomposição dos produtos e obtenção dos reagentes de partida. Para evitar tal processo, utilizou-se alumina neutra e 1% de TEA no eluente. Apesar disto, o rendimento obtido foi baixo, tanto para o produto **3,4,5-IM-2** (34 %) como para o **3,4,5-IM-4** (37%). Provavelmente isto se

deve principalmente à instabilidade dos produtos, os quais sofrem decomposição lenta, conforme apresentado na Figura 48.

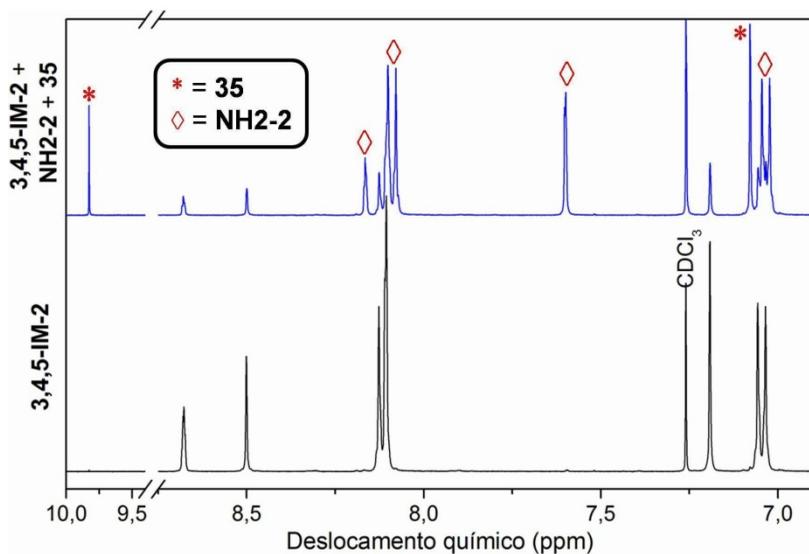


Figura 48. Ilustração apresentando o espectro de RMN- ^1H do produto **3,4,5-IM-2** puro (abaixo) e após um mês (acima), demonstrando a sua decomposição e retorno aos reagentes de partida: aldeído **35** (*) e amina **NH2-2** (◇).

Na Figura 48, observa-se a região do espectro de RMN- ^1H compreendida entre 6,9 e 10 ppm, na qual aparecem os sinais dos hidrogênios aromáticos, hidrogênio de aldeído e o sinal do solvente deuteroado em 7,26 ppm (CDCl_3). Na parte inferior da figura, encontra-se o espectro do produto **3,4,5-IM-2** puro, enquanto que na parte superior observa-se o espectro do mesmo composto após um mês de estocagem. Observa-se claramente a presença de um maior número de picos, os quais são provenientes do aldeído **35** (*) e da amina **NH2-2** (◇), reagentes de partida e produtos de degradação do material. Nota-se ainda que os picos dos produtos de decomposição são maiores do que picos do produto **3,4,5-IM-2**, indicando uma decomposição em estágio avançado. Através das integrações do espectro pôde-se estimar que, após este período, o produto já se encontra 76 % degradado. Deste modo, as propriedades térmicas e fotofísicas dos materiais contendo o grupo conector imina não puderam ser corretamente e devidamente estudadas.

3.2.2 Estudo das propriedades térmicas e líquido-cristalinas

As propriedades térmicas dos cristais líquidos discóticos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram investigadas por TGA, DSC e MOLP, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. Além disso, todos os produtos finais que apresentaram algum comportamento líquido-cristalino tiveram as mesofases caracterizadas por difratometria de raios-X com temperatura variada e com detecção em 2D.

Tabela 7. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos compostos discóticos sintetizados.

Composto	Transições ^{a,b} – T/°C[ΔH/kJ mol ⁻¹]	T _{dec} /°C ^c
3,4,5-AMD-2	Cr – 73,2 [61,6] – Col _{hex} – 142,9 [3,2] – Iso	281
3,4,5-AMD-4	Cr – 87,8 [40,5] – Col _{hex} – 173,1 [9,0] – Iso	290
3,4,5-IM-2	--- ^d	--- ^d
3,4,5-IM-4	--- ^d	--- ^d
3,5ram-AMD-2	Cr – 130,3 [31,4] – Iso	290
3,5ram-AMD-4	Cr – 56,7 [29,5] – Col _{hex} – 76,5 [1,8] – Iso	289
3,4,5-ext-AMD-2	Cr – -23,7 [22,3] ^e – Col _{hex} – 172,6 [5,8] – Iso	261
3,4,5-ext-AMD-4	Cr – 132,6 [20,9] – Col _{hex} – 177,5 [6,3] – Iso	258
3,4-AMD-2	Cr – 88,1 [39,7] – Col _{hex} – 178,4 [8,3] – Iso	280
3,4-AMD-4	Cr – 132,2 [13,6] – Col _{hex} – 193,5 [9,5] – Iso	289
4-AMD-2	Cr – 167,3 [38,1] – Iso	297
4-AMD-4	Cr – 153,9 [32,0] – Col _{hex} – 195,0 [7,4] – Iso	287

^a Cr = fase cristalina; Col_{hex} = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico.

^b Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹;

^c Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição;

^d Valores não determinados devido a degradação prévia dos compostos;

^e Valores aproximados devido ao grande alargamento da banda.

Analisando a estabilidade térmica das moléculas discóticas preparadas (Tabela 7), nota-se certa uniformidade na temperatura de decomposição mesmo variando-se o número de cadeias alifáticas presentes ou substituindo as cadeias lineares por ramificadas. De modo geral, os compostos iniciam o processo de decomposição entre 280 e 297 °C. Uma exceção a esse comportamento é observada para os dois

compostos com o centro rígido discótico levemente alongado (**3,4,5-ext-AMD-2** e **3,4,5-ext-AMD-4**), os quais degradam em 261 e 258 °C, respectivamente. É possível que o grupo éster presente nessas moléculas, e ausente em todas as outras, seja o responsável por sua menor estabilidade térmica.

Com relação ao comportamento térmico, nota-se que a maior parte dos compostos apresentou propriedades líquido-cristalinas, sendo a mesofase colunar hexagonal (Col_{hex}) a única observada.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, existe claramente um número mínimo de cadeias alifáticas para que ocorra uma auto-organização das moléculas e o aparecimento de uma mesofase. A molécula **4-AMD-2**, por exemplo, possui apenas três cadeias alifáticas e, devido a esse número reduzido, acaba fundindo diretamente para o estado líquido em 167,3 °C. De modo análogo, o produto **3,5ram-AMD-2**, que apresenta quatro cadeias alifáticas (duas lineares e duas ramificadas) também não é um cristal líquido, fundindo para o líquido isotrópico em 130,3 °C. Apesar de possuir uma cadeia a mais que o **4-AMD-2**, quatro ainda parece ser um número muito reduzido de cadeias para favorecer qualquer tipo auto-associação. Além disso, cadeias ramificadas tendem a ser mais volumosas, o que pode impedir uma boa aproximação dos discos e dificultar a formação de mesofases.

Todos os outros compostos, possuem um número de cadeias alifáticas entre 5 e 7, apresentando um comportamento líquido - cristalino cuja faixa de mesomorfismo variou entre 19,8 até 196,3 °C. A molécula que apresentou a menor faixa de mesofase foi a **3,5ram-AMD-4**, que por sinal, foi a molécula com um dos mais baixos pontos de fusão apresentados (56,7 °C). Conforme já comentado anteriormente, é provável que ambos resultados sejam provocados pelo mesmo motivo, as cadeias ramificadas¹⁸⁰. Devido ao maior volume ocupado por essas cadeias, elas promovem uma diminuição da temperatura de fusão do material, bem como uma desestabilização da mesofase devido a um impedimento estéreo entre as cadeias. Conseqüentemente isto dificultou uma boa aproximação dos mesógenos e formação de um bom empacotamento molecular.

De acordo com a Tabela 7, as moléculas derivadas da amina **NH2-2**, ou seja, compostos cuja nomenclatura finaliza com “2”, apresentam um ponto de fusão (transição Cr-Col_{hex}) menor do que os compostos análogos derivados da amina **NH2-4**. O mesmo foi observado para a temperatura de transição da mesofase colunar para o líquido isotrópico (Col_{hex}-Iso).

Resultados e Discussões

Sob outro ponto de vista, quanto menor o número de cadeias provenientes do intermediário ácido carboxílico, maior o ponto de fusão do material. O composto **3,4,5-AMD-4**, por exemplo, possuiu três de suas cadeias provenientes do intermediário **34** e funde em 87,8 °C, enquanto o produto **3,4-AMD-4**, com apenas duas cadeias provenientes do ácido (**38**), funde em 132,2 °C, quase 45 °C acima do **3,4,5-AMD-4**. Novamente aqui, o mesmo padrão foi observado para a transição ao isotrópico.

Especial atenção deve ser dada ao composto **3,4,5-ext-AMD-2**. Após ser sintetizado, isolado e purificado, o composto apresentou uma textura de cera e “grudenta”, mesmo após secagem em dessecador aquecido. Análise em MOLP mostrou que o respectivo produto já se apresentava fluido a temperatura ambiente, porém com alta viscosidade. No resfriamento, após completa transição ao estado líquido, observou-se a formação de uma textura típica de mesofases colunares, porém não observou-se qualquer indicio de cristalização do material. Este comportamento atípico foi compreendido após realização do DSC a baixas temperaturas, o qual mostrou apenas duas transições no aquecimento, uma banda alargada centrada em torno de -24 °C e um pico estreito e bem definido em 172,6 °C. A primeira, devido ao alto valor energético envolvido (22,3 kJ mol⁻¹) foi interpretada com sendo a transição Cr-Col_{hex}, enquanto a segunda, a mais alta temperatura e com menor valor energético, foi atribuída a transição Col_{hex}-Iso, concordando com o observado por MOLP. É interessante notar que apesar de possuir um grupo éster e um anel benzênico adicional, este foi o composto que apresentou o menor ponto de fusão dentre todos os discóticos preparados neste trabalho, além de possuir a maior faixa de mesofase (≈ 196 °C). Em contrapartida, o composto análogo com centro rígido estendido e duas cadeias alquílicas adicionais (**3,4,5-ext-AMD-4**) apresenta um comportamento térmico bastante destoante, fundindo apenas em 132,6 °C e passando ao estado líquido em 177,5 °C, resultando numa mesofase com aproximadamente 45 °C de faixa de temperatura.

Ao analisar a curva de DSC, para vários compostos observou-se a ausência de um pico de cristalização durante o processo de resfriamento. Além disso, durante a segunda rampa de aquecimento (realizada logo após o resfriamento) também não foi observado o pico de fusão, o qual estava presente na primeira rampa de aquecimento, conforme exemplificado na Figura 49 para o composto **3,4,5-AMD-2**. Isto também foi observado para os compostos **3,4,5-AMD-2**; **3,4,5-AMD-4**; **3,5-AMD-4**; **3,4-AMD-2** e **3,4-AMD-4** e indica um processo lento de

cristalização. Esta cristalização lenta pode estar relacionada ao elevado número de cadeias alifáticas para um centro rígido discóptico pequeno. Esta hipótese é baseada no fato de que o DSC dos compostos **3,4,5-ext-AMD-4** (maior centro rígido) e **4-AMD-4** (menor número de cadeias alifáticas) apresentam todos os picos de fusão e cristalização nas rampas de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

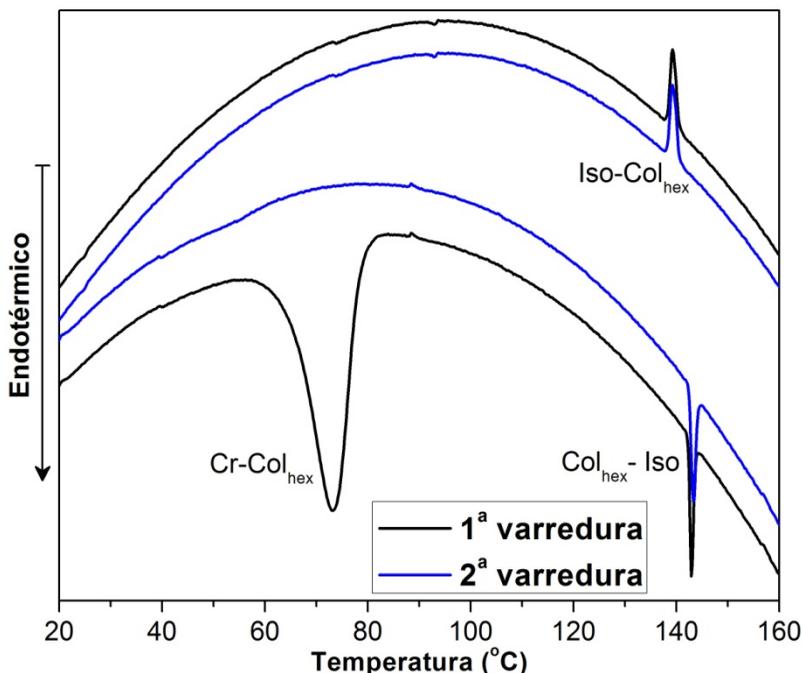


Figura 49. DSC do produto **3,4,5-AMD-2** apresentando a ausência do pico de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento.

A lenta cristalização foi ratificada após fazer outro DSC utilizando exatamente a mesma amostra utilizada para fazer o DSC da Figura 49. O segundo DSC foi realizado pouco mais de um mês após o primeiro e está apresentado na Figura 50. Nesta, observa-se que no primeiro aquecimento, o pico de fusão voltou a aparecer. Porém nos resfriamentos, bem como no segundo aquecimento, ele desaparece novamente, confirmando o lento processo de cristalização.

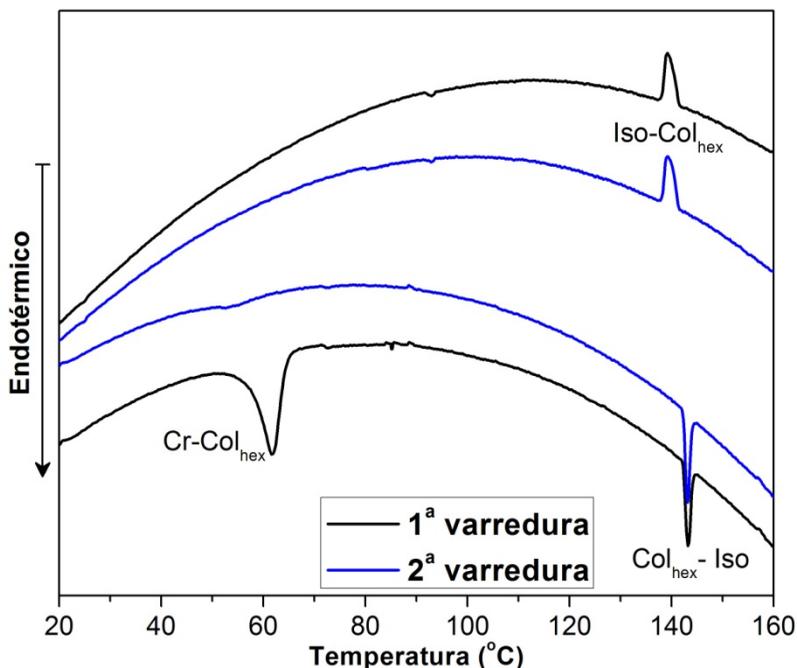


Figura 50. DSC do produto **3,4,5-AMD-2** medido pouco mais de um mês após o DSC da Figura 49, sendo, para isso, utilizada a mesma amostra anterior.

Outro indicativo para o efeito estéreo provocado pelas cadeias alifáticas, o qual dificulta o processo de cristalização, é a histerese apresentada pelo pico da transição $\text{Iso-Col}_{\text{hex}}$. Para os cristais líquidos, transições entre duas mesofases ou entre uma mesofase e o estado líquido ocorrem geralmente com apenas uma pequena diferença de temperatura entre o aquecimento e o resfriamento ($\approx 1 - 2^\circ\text{C}$). Porém, para as moléculas discóticas preparadas neste trabalho, e conforme apresentado para a molécula **3,4,5-AMD-2** (Figura 49 e Figura 50), as temperaturas das transições $\text{Col}_{\text{hex}}\text{-iso}$ e $\text{iso-Col}_{\text{hex}}$ tem apresentado uma diferença em torno de $3\text{-}4^\circ\text{C}$, o que é um valor elevado para compostos líquido-cristalinos. Este efeito é ainda mais evidenciado para o produto **3,5ram-AMD-4** (Figura 51), o qual possui cadeias ramificadas e mais volumosas que as demais. Para este, a diferença de temperatura para a transição $\text{Col}_{\text{hex}}\text{-iso}$ no aquecimento e no resfriamento é de $16,5^\circ\text{C}$. Isto demonstra novamente o forte efeito estéreo provocado pelas cadeias ramificadas, dificultando a aproximação e orientação das moléculas e resultando nesta forte histerese. Na Figura 51 observa-se ainda a

ausência do pico de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento, similarmente ao já apresentado anteriormente.

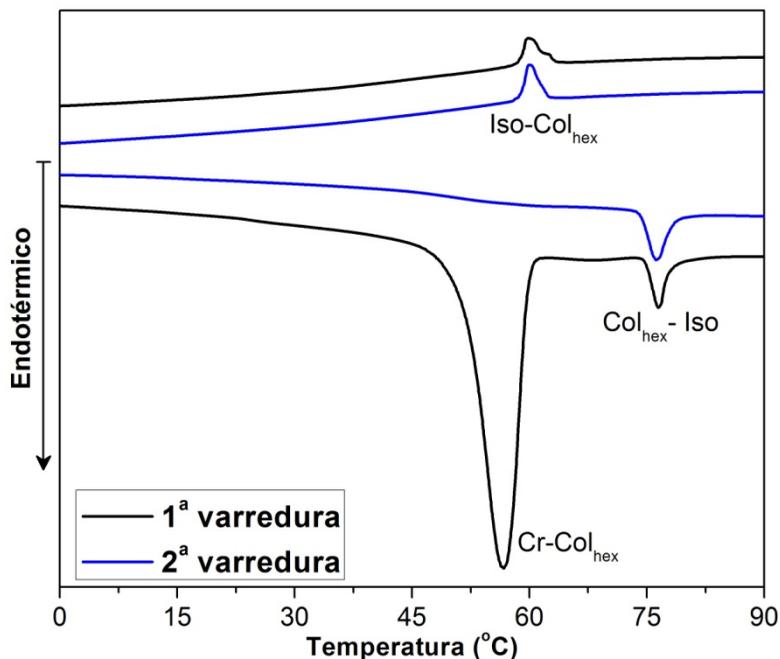


Figura 51. DSC do produto 3,5ram-AMD-4.

A caracterização das mesofases para cada produto final deu-se inicialmente por MOLP. A grande viscosidade das amostras, aliada às texturas observadas para estes compostos no resfriamento a partir do estado líquido (Figura 52) apontavam uma mesofase colunar, indicando ainda um arranjo hexagonal. De um modo geral, as amostras apresentavam uma mistura de texturas, as quais dependiam da região e espessura do filme analisada. Largas regiões de alinhamento homeotrópico (Figura 52c e f) contrastavam com texturas *fan-shaped* (Figura 52a e d), *focal cônica* (Figura 52a, d e g) e de crescimento dendrítico. Amplas regiões contendo defeitos lineares (Figura 52d e f) também foram observadas, as quais são tipicamente exibidas por mesofases colunares hexagonais ordenadas.³² Na Figura 52b, observa-se a textura apresentada pelo composto **3,4,5-AMD-2** após a cristalização do material. Nota-se pouca diferença em relação à textura apresentada na mesofase (Figura 52a), apenas um leve esmaecimento da cor e

Resultados e Discussões

aparecimento de uma granulação. Além disso, nas regiões homeotrópicas houve o aparecimento de uma textura acinzentada e bastante fraca. De modo semelhante ao composto **3,4,5-AMD-2**, o produto **4-AMD-4** também apresentou um esmaecimento da cor e formação de uma granulação, porém de modo bastante acentuado, conforme observada na Figura 52h. Na Figura 52i, está apresentada a textura observada durante a cristalização da molécula **4-AMD-4**, a qual não apresenta um comportamento líquido-cristalino.

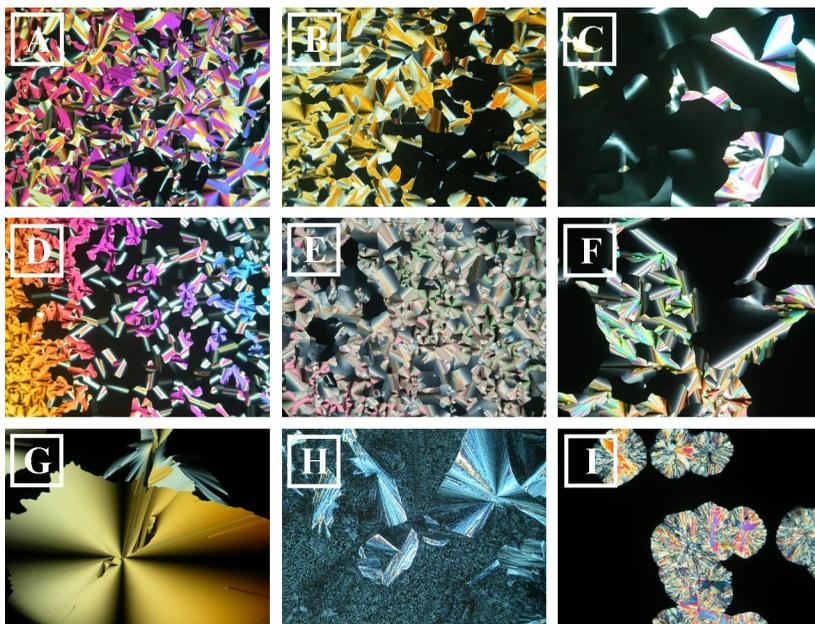


Figura 52. Texturas observadas em MOLP para as mesofases das moléculas discóticas no resfriamento a partir do estado líquido: a) **3,4,5-AMD-2** a 140 °C; b) **3,4,5-AMD-2** a 30 °C (cristal); c) **3,4,5-AMD-4** a 160 °C; d) **3,4,5-ext-AMD-2** a 170 °C; e) **3,4-AMD-2** a 175 °C; f) **3,4-AMD-4** a 190 °C; g) **4-AMD-4** a 190 °C; h) **4-AMD-4** a 80 °C (cristal); i) **4-AMD-2** a 159,2 °C (cristalização).

Para confirmar a organização dos mesógenos em uma fase colunar hexagonal, foram realizadas medidas de difração de raios-X com a utilização de um detector de área (2D). A preparação das amostras foi realizada pelo aquecimento de uma pequena quantidade do composto estudado sobre uma lâmina de vidro, localizada sobre de uma chapa de aquecimento controlado. A amostra foi aquecida até o estado líquido e lentamente resfriada até a temperatura desejada. Devido a um

fenômeno de alinhamento de superfície, em vários casos, mesofases com uma organização quase uniforme (monodomínio) foram obtidas. Os difratogramas obtidos para algumas moléculas estão apresentados na Figura 53.

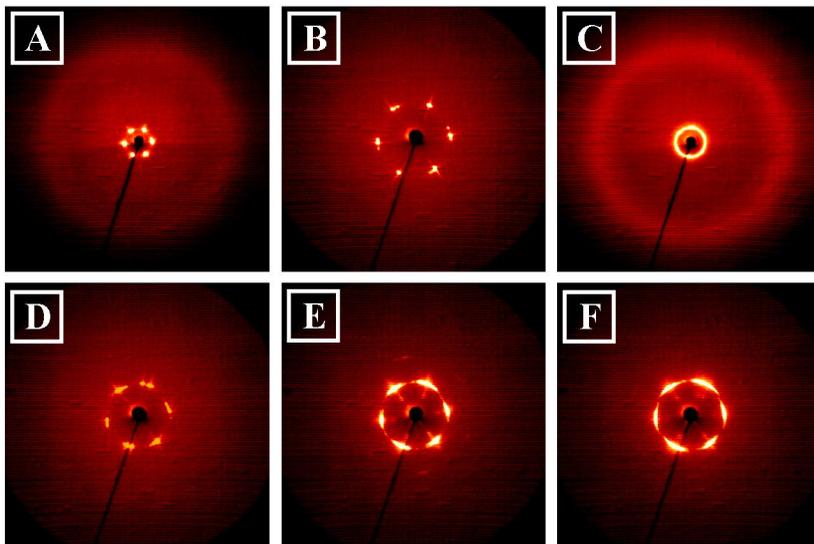


Figura 53. Difratogramas obtido com detector de área para os compostos: a) 3,4,5-AMD-2 a 100 °C (alto ângulo); b) 3,4,5-AMD-2 a 100 °C (baixo ângulo); c) 3,5ram-AMD-4 a 70 °C (alto ângulo); d) 3,4,5-ext-AMD-2 a 140 °C (baixo ângulo); e) 3,4-AMD-4 a 150 °C (baixo ângulo); f) 4-AMD-4 a 170 °C (baixo ângulo).

Conforme observado na Figura 53, para a maior parte dos difratogramas observam-se seis pontos (ou regiões) de reflexão, os quais se encontram imaginariamente nos vértices de um hexágono perfeito. Este padrão de reflexão é característico de mesofases hexagonais colunares^{32,183,184}, ratificando o observado por MOLP. Para a Figura 53c é observado um anel de reflexão em vez dos seis pontos. Isto ocorre devido à ausência de uma orientação uniforme das colunas. De qualquer modo, comparando-se com os resultados observados em MOLP e com os obtidos para os outros compostos discóticos, este anel foi indexado como sendo a reflexão (100) de uma fase hexagonal colunar.

Os itens a e c da Figura 53 apresentam todo o difratograma, no qual se notam as reflexões em baixo ângulo e os halos difusos na região de alto ângulo, os quais referem-se à distância média entre as cadeias

Resultados e Discussões

alifáticas no estado líquido-cristalino. Os outros itens (b, d, e e f) apresentam apenas a região de baixo ângulo, enfatizando as reflexões formando um hexágono. Os dados extraídos dos difratogramas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados de Difração de Raios-X (XRD) para as moléculas discóticas: mesofase, parâmetro de cela (α), volume de cela (V_{cel}), volume molecular (V_{mol}) e números de moléculas por cela unitária (n_{CL}).

Composto	Fase	Parâmetro de cela α /nm (T/°C)	$V_{cel}/$ nm ³	$V_{mol}/$ nm ³	n_{LC}
3,4,5-AMD-2	Col _{hex}	3,47 (100)	4,69	2,12	2,0
3,4,5-AMD-4	Col _{hex}	3,70 (120)	5,34	2,74	1,7
3,5ram-AMD-4	Col _{hex}	3,23 (70)	4,07	2,20	1,7
3,4,5-ext-AMD-2	Col _{hex}	4,01 (140)	6,27	2,26	2,5
3,4,5-ext-AMD-4	Col _{hex}	3,99 (150)	6,20	2,88	2,0
3,4-AMD-2	Col _{hex}	3,58 (150)	4,99	1,82	2,5
3,4-AMD-4	Col _{hex}	3,81 (150)	6,49	2,43	2,5
4-AMD-4	Col _{hex}	3,67 (170)	5,25	2,12	2,2

Através do parâmetro de cela (α) pôde-se calcular o volume de uma cela (V_{cel}), ou seja, de um disco. Para tal, assumiu-se uma distância de 0,45 nm entre os mesógenos (h) e utilizou-se a fórmula matemática para o cálculo de um cilindro.

$$V_{cel} = 2\pi r^2 h = 2\pi \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 h$$

Em seguida determinou-se o volume ocupado por cada mesógeno (V_{mol}) através do método de incremento de volume de cristais desenvolvido por Immirzi e Perini,¹⁸⁵ onde cada átomo apresenta determinado volume, dependendo do grupo funcional em que está localizado. A razão entre o volume de cada mesógeno e o volume da cela, resulta no número de moléculas presentes em cada cela em um estado cristalino (n_C).

$$n_C = \frac{V_{cel}}{V_{mol}}$$

Este cálculo, porém, é referente ao estado cristalino. Para a determinação do número de moléculas no estado líquido-cristalino devemos primeiro calcular para o estado líquido, através da equação

abaixo, onde k_L é o coeficiente de empacotamento médio no estado líquido e k_C o coeficiente de empacotamento médio no estado cristalino.

$$n_L = \frac{k_L}{k_C} \times n_C = \frac{0,55}{0,7} \times n_C$$

Por fim, o número de mesógenos no estado líquido-cristalino pode ser determinado através da relação abaixo, a qual representa uma média aritmética entre os valores n_C e n_L .^{55,87,186}

$$n_{CL} = \frac{n_C + n_L}{2}$$

O número de mesógenos por cela também foi calculado através do método da constante de Avogadro, no qual são empregadas as massas molares (Mm), número de Avogadro (N), parâmetro de cela (α) e distância entre os mesógenos (h), além de se assumir que a densidade dos materiais (ρ) é aproximadamente 1 g cm^{-3} , conforme equação apresentada abaixo.^{184,187-191} Os resultados obtidos são extremamente semelhantes aos obtidos pelo método mostrado anteriormente.

$$n = \frac{\sqrt[2]{3}}{2} \times \frac{\alpha^2 h N \rho}{Mm}$$

De modo geral, observa-se na Tabela 8 que existem em torno de duas moléculas em cada cela, ou seja, cada disco é formado por dois mesógenos, e não um como inicialmente imaginou-se. Deste modo, é possível que as moléculas estejam assumindo uma conformação tal que permita a formação de discos constituídos por dois (ou mais) mesógenos (exemplificado na Figura 54 para o composto **3,4,5-AMD-2**), sem que isso impossibilite o empacotamento em forma de coluna. É importante ressaltar que, devido a sua fluidez, os cristais líquidos são um sistema dinâmico que sempre está em movimento e que pode sofrer alterações dependendo de fatores externos.

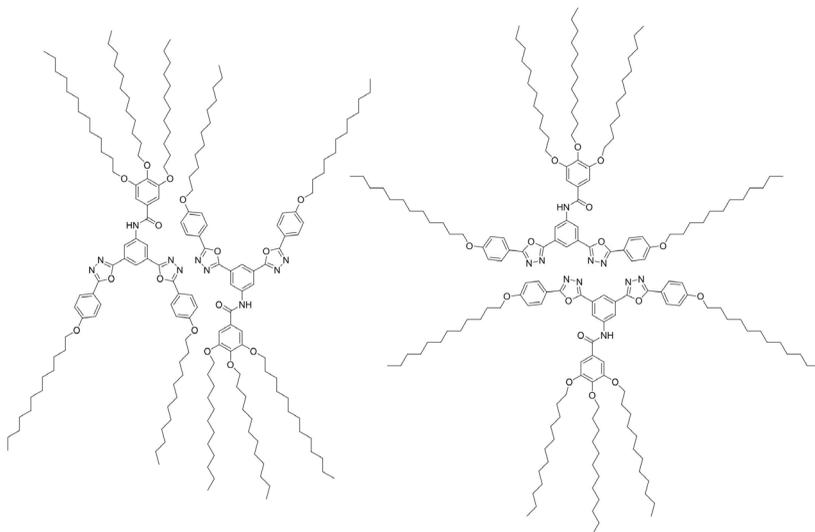


Figura 54. Ilustração exemplificando duas possíveis conformações adotadas pelo mesógeno **3,4,5-AMD-2** possibilitando a formação de discos constituídos por duas moléculas.

3.2.3 Estudo das propriedades fotofísicas

3.2.3.1 Absorbância e fluorescência

Os espectros de absorção na região do UV-vis e de fluorescência para as moléculas discóticas foram realizados em solução de clorofórmio e estão apresentados na Tabela 9. Como pode ser observado, os compostos apresentam elevados valores de absortividade molar (entre 47000 e 73000 L mol⁻¹cm⁻¹) indicando transições do tipo π - π^* .

As moléculas provenientes da amina **NH2-2** apresentam um pico de absorção em torno de 305 nm e emitem na região de 370 nm, resultando em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 65 nm. Por outro lado, os produtos provenientes da amina contendo 4 cadeias alifáticas (**NH2-4**) apresentam em geral mais de uma banda de absorção, sendo que a banda de mais baixa energia está centrada em torno de 315 nm. Além disso, estes compostos apresentam uma banda de fluorescência em torno de 398 nm e, por conseqüência disso, um deslocamento de Stokes de aproximadamente 82 nm.

Tabela 9. Propriedades fotofísicas em solução dos compostos discóticos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Composto	Absorção ^a λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4$) ^b	Emissão ^c λ_{\max}/nm	Deslocamento de Stokes ^d /nm	Φ_F ^e
3,4,5-AMD-2	305 (6,6)	371	66	0,206
3,4,5-AMD-4	316 (5,2) 297 (4,7)	399	83	0,569
3,5ram -AMD-2	305 (6,3)	370	65	0,163
3,5ram-AMD-4	318 (5,1) 296 (4,2) 279 (4,2)	398	80	0,573
3,4,5-ext-AMD-2	303 (6,9)	371	68	0,180
3,4,5-ext-AMD-4	314 (6,6) 284 (6,9)	400	86	0,579
3,4-AMD-2	306 (7,3)	370	64	0,285
3,4-AMD-4	315 (5,6)	397	82	0,584
4-AMD-2	300 (5,4)	370	70	0,325
4-AMD-4	318 (5,8) 288 (6,0)	398	80	0,601

^a Determinada em solução de CHCl_3 (1×10^{-5});

^b Unidade = $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$;

^c Excitado no máximo de absorção da banda de mais baixa energia (≈ 310 nm) em solução de CHCl_3 . Utilizada a mesma solução empregada na determinação do rendimento quântico e espectro de excitação ($\approx 10^{-6}$ M);

^d Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de maior comprimento de onda do espectro de absorção;

^e Rendimento quântico de fluorescência em solução de CHCl_3 e utilizando PBD em CHCl_3 ($\Phi_F = 0,83$) como padrão.

Comparando os dados, observamos claramente que o número de cadeias alcóxi ligadas ao anel aromático próximos ao heterociclo oxadiazol, possui influência sobre as propriedades fotofísicas dos materiais, de modo que os produtos provenientes do **NH2-4** apresentam um deslocamento batocrômico das bandas de absorção e emissão em relação aos derivados do **NH2-2**. Este efeito também é sentido no deslocamento de Stokes, sendo este ligeiramente maior (entre 15 e 20

Resultados e Discussões

nm) para os derivados de **NH2-4**. Na Figura 55 e na Figura 56 estão apresentados os espectros de absorção e emissão para os produtos derivados da amina **NH2-2** e **NH2-4**, respectivamente.

Os espectros de excitação para cada molécula discótica foram medidos através do máximo de emissão, e concordam perfeitamente com os respectivos espectros de absorção.

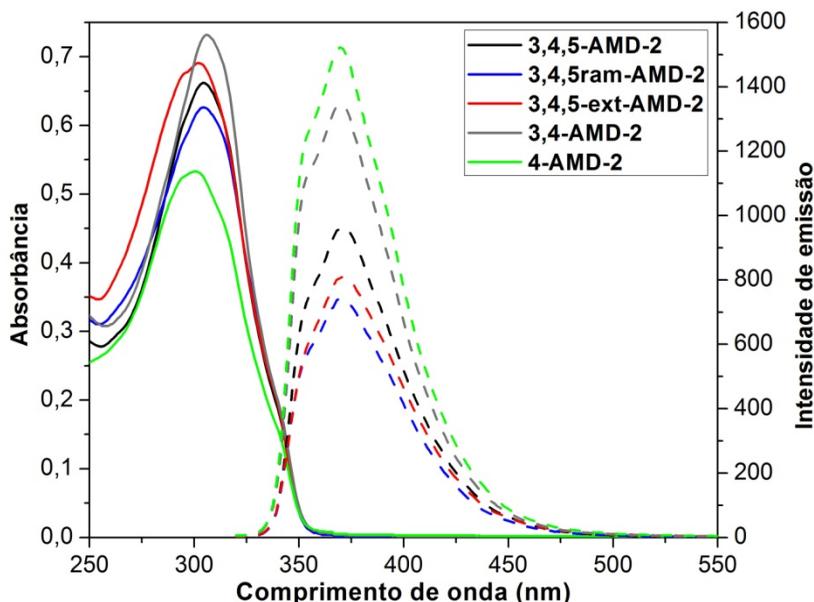


Figura 55. Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos derivados da amina **NH2-2**. A absorção foi realizada utilizando uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para a emissão utilizou-se da solução usada na medida de rendimento quântico ($\approx 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Medidas de fluorescência em filme (estado sólido) foram realizadas para os compostos **3,4,5-AMD-2** e **3,4,5-AMD-4**. Para isso, preparou-se uma solução 10 mg mL^{-1} (em clorofórmio) do composto a ser analisado e algumas gotas dessa solução foram gotejadas sobre uma lâmina de vidro, a qual foi limpa inicialmente com detergente e lavada com água, seguido de banho em ultrassom com acetona e, por fim, com álcool isopropílico. Esperou-se o solvente evaporar completamente e a lâmina, recoberta com um filme do produto, foi colocada em uma chapa de aquecimento com temperatura controlada e iluminada com uma lâmpada UV. O espectro de emissão foi gravado com o auxílio de uma

fibra óptica localizada próxima ao filme. A posição e angulação da fibra óptica foram ajustadas a fim de evitar a incidência direta e a reflexão especular da lâmpada. Os resultados obtidos para o produto **3,4,5-AMD-2** estão apresentados na Figura 57 e na Figura 58.

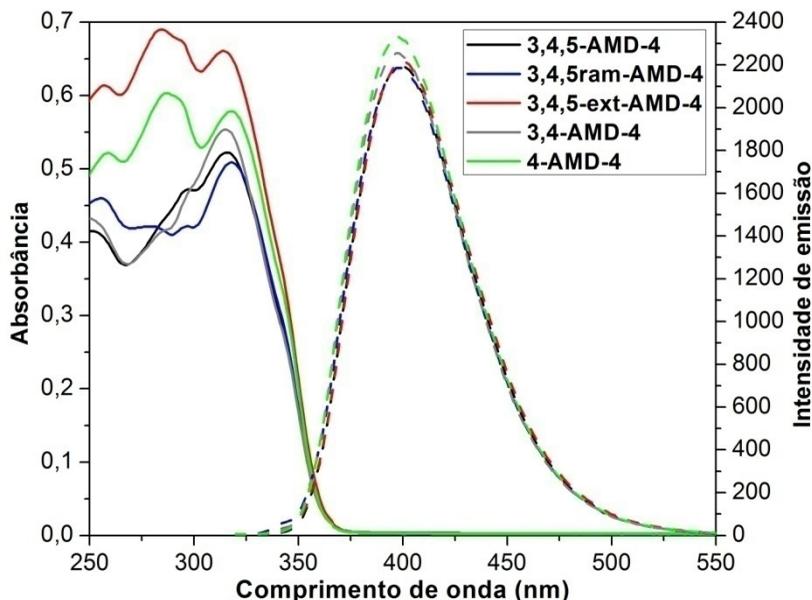


Figura 56. Espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha tracejada) para os produtos derivados da amina **NH2-4**. A absorção foi realizada utilizando uma solução 1×10^{-5} mol L⁻¹, enquanto que para a emissão utilizou-se a mesma solução empregada na medida de rendimento quântico ($\approx 10^{-6}$ mol L⁻¹).

A partir dos espectros apresentados na Figura 57, e mais facilmente observado através da Figura 58, observa-se um acentuado decaimento na intensidade de emissão com o aumento de temperatura do filme. Nota-se ainda que a taxa de decaimento é dependente do estado físico em que a amostra se encontra. Estranhamente, durante o resfriamento da amostra, o aumento da intensidade de emissão não é tão acentuado como a queda observada no aquecimento.

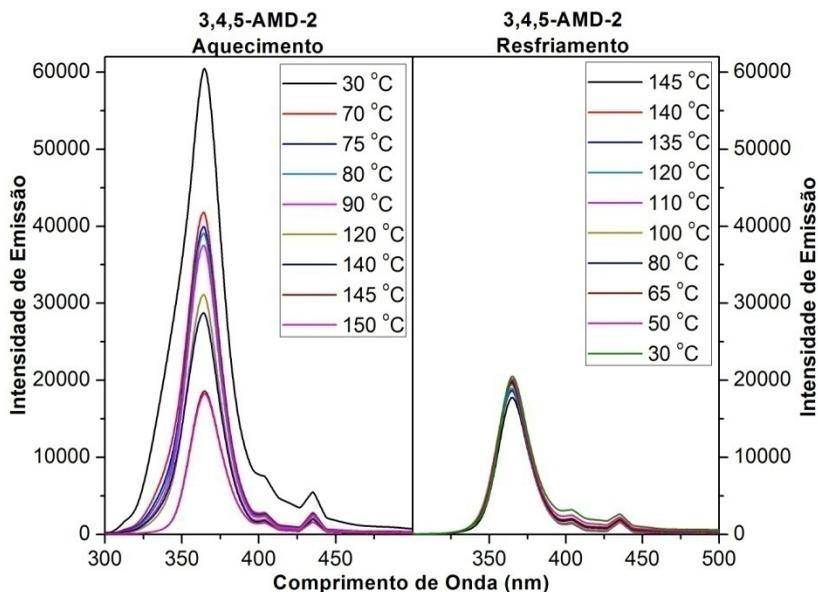


Figura 57. Espectros de emissão do produto 3,4,5-AMD-2 durante o aquecimento e o resfriamento do material na forma de filme.

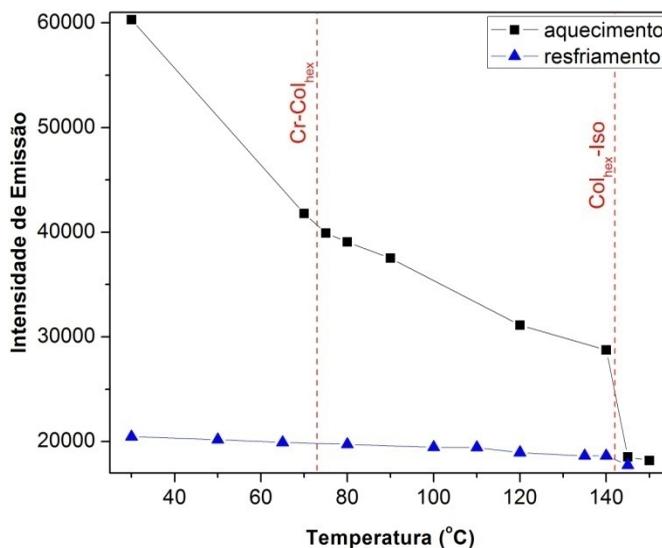


Figura 58. Gráfico da intensidade de emissão com a variação de temperatura no aquecimento e resfriamento do produto 3,4,5-AMD-2 em forma de filme. As linhas tracejadas verticais indicam as transições de fase no aquecimento.

Essa queda na fluorescência foi observada primeiramente por Liao et al.¹⁹² e Yelamagad et al.¹⁹³ enquanto estudavam a dependência da emissão com a variação da temperatura em CLDs. Esta diminuição da intensidade com o aumento de temperatura deve-se, provavelmente e em maior parte, ao aumento nos processos de decaimento não-radioativos ativados termicamente.¹¹⁴

Outro processo de supressão de fluorescência passível de ocorrer, é a formação de agregados decorrentes do empacotamento colunar dos mesógenos em forma de discos. Este, porém, não parece estar ocorrendo, caso contrário um aumento na intensidade de emissão seria percebido após a desagregação das colunas, ou seja, transição ao estado líquido.

A variação da intensidade de emissão durante o aquecimento e resfriamento para o filme do produto **3,4,5-AMD-4** segue o mesmo padrão do produto **3,4,5-AMD-2** (apresentado anteriormente).

3.2.3.2 Rendimento quântico

As moléculas discóticas sintetizadas neste trabalho tiveram o seu rendimento quântico determinado de modo análogo ao realizado para as moléculas iônicas. Todos os compostos foram solubilizados em clorofórmio e tiveram a sua absorbância ajustada em 0,5 na região de 310 nm, resultando no gráfico apresentado na Figura 59. Posteriormente, a solução de cada produto foi diluída dez vezes e os espectros de emissão medidos, os quais estão apresentados na Figura 55 e na Figura 56 (linhas tracejadas). Os resultados dos rendimentos quânticos estão apresentados na Tabela 9.

Claramente observa-se que o número e posição das cadeias alcóxi afeta o rendimento quântico do produto final. Isto pode ser facilmente percebido ao compararem-se os produtos derivados das aminas **NH2-2** e **NH2-4**. Os produtos finais que apresentam a cadeia alcóxi adicional na posição *meta*, ou seja, preparados a partir da amina **NH2-4** apresentam um rendimento quântico bastante superior aos derivados da **NH2-2**, podendo ser até três vezes superior.

Efeito contrário é observado ao se variar o número e posição das cadeias na região da molécula proveniente do ácido carboxílico. Por exemplo, comparando-se as moléculas **3,4,5-AMD-2** e **3,4-AMD-2** nota-se que a remoção de uma cadeia na posição *meta* promoveu o aumento do rendimento quântico de 0,206 para 0,285. A remoção da segunda cadeia na posição *meta* resulta no composto **4-AMD-2**, o qual

Resultados e Discussões

apresenta um rendimento quântico ainda maior (0,325). Este efeito também pode ser observado nas moléculas **3,4,5-AMD-4**; **3,4-AMD-4** e **4-AMD-4** (0,579; 0,584 e 0,601, respectivamente), porém com menor intensidade. De qualquer forma, os compostos que apresentam o maior rendimento quântico são aqueles que são derivados do ácido que contém apenas a cadeia alcóxi na posição 4 (*para*), ou seja, os produtos **4-AMD-2** e **4-AMD-4** (0,325 e 0,601, respectivamente).

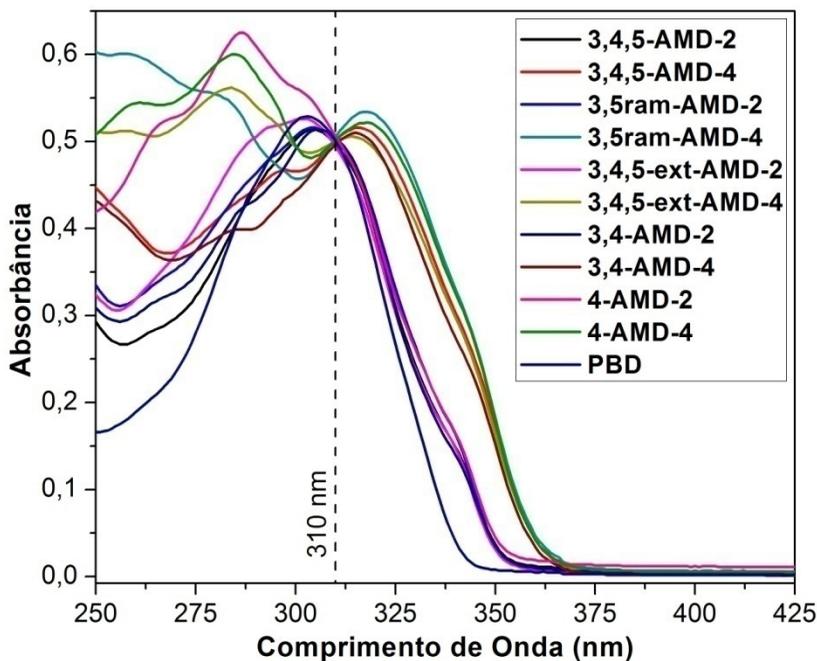


Figura 59. Espectros de absorção para os compostos discóticos e o padrão **PBD**, cujas absorvâncias foram ajustadas em 0,5 na região de 310 nm.

3.3 CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

3.3.1 Síntese e caracterização

Os cristais líquidos nemáticos com a possibilidade de formação de mesofases biaxiais têm chamado atenção desde a sua predição teórica por Freiser em 1970. O grande interesse é o seu rápido tempo de resposta com relação a estímulos externos, o qual pode ser até 100 vezes mais rápido do que as fases nemáticas utilizadas atualmente em displays. Deste modo, este tipo de material é de suma importância para a construção da próxima geração de displays de LCD ou outros dispositivos eletroópticos.

Com este intuito, neste projeto objetivou-se a preparação de moléculas levemente curvadas, as quais foram desenhadas para obter largas fases nemáticas com potencial para formar as mesofases biaxiais nemáticas¹⁹⁴ (espontaneamente ou induzida por um campo elétrico^{57,195}) com baixas temperaturas de transição. Neste caso, cadeias alquílicas relativamente curtas serão utilizadas para promover o surgimento da mesofase nemática. Além disso, ligações triplas ($C\equiv C$) serão incorporadas na estrutura curvada, mais precisamente no final do centro rígido e início da cadeia alifática, conforme apresentado na Figura 60. Ligações triplas foram apenas recentemente utilizadas para moléculas curvadas baseadas em anéis benzênicos 1,3-dissubstituídos.⁵⁴ Os derivados de oxadiazol 2,5-dissubstituídos informados previamente na literatura contendo a ligação $C\equiv C$ são formados por substituintes oligo(fenilenoetilenos), os quais são baseados em outro conceito estrutural.¹⁹⁶ Portanto, estas moléculas também apresentam novas estruturas para o estudo de mesógenos curvados.

A primeira molécula planejada foi a **NB-1** (Figura 60), sendo esta desenhada de forma a seguir os pré-requisitos informados anteriormente, dentre os quais destacam-se: presença do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído, gerando um centro rígido levemente curvado; número reduzido de anéis aromáticos a fim de evitar altos ponto de fusão; cadeias alifáticas relativamente curtas, cujo efeito é promover o aparecimento de fases nemáticas em detrimento de fases esmécticas; e a presença de uma ligação tripla ($C\equiv C$) no início da cadeia alifática (proveniente do reagente ácido 2-octinóico) a fim de estudar o efeito nas propriedades do material.

A partir desta molécula inicial, outras foram desenhadas com várias modificações estruturais. Para estudar o efeito do tamanho da cadeia alifática, preparou-se a **NB-2** com uma cadeia alcóxi contendo 12

Resultados e Discussões

carbonos ao invés de 6. A molécula **NB-3**, por outro lado, possui o grupo 2-octinoiloxi em ambos os lados, gerando uma molécula simétrica e com número reduzido de anéis aromáticos.

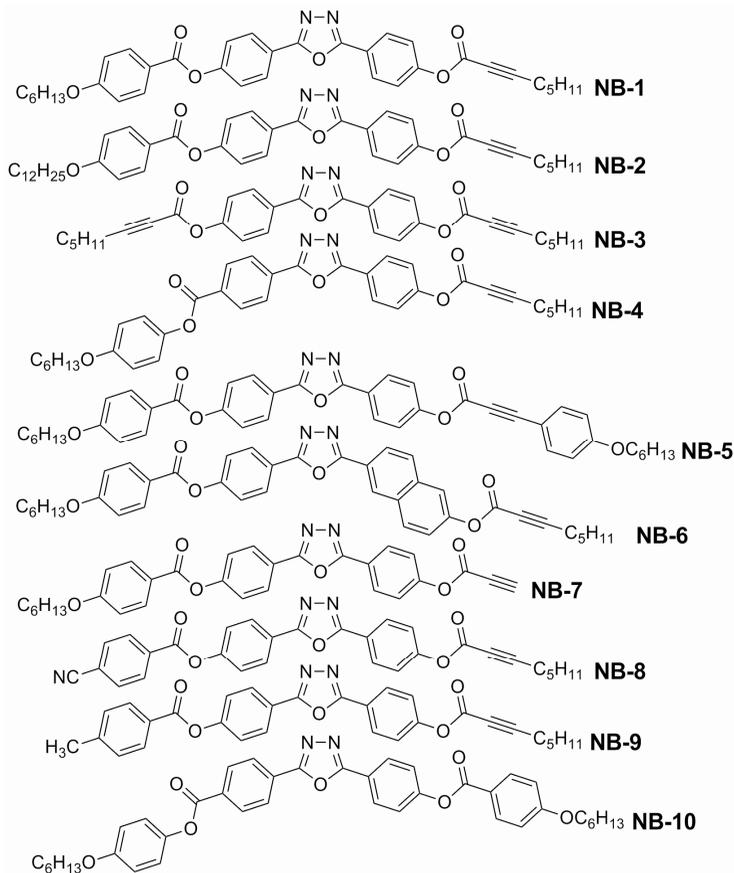


Figura 60. Estrutura das moléculas curvadas planejadas para apresentarem mesofase nemática.

Outras alterações estruturais, como por exemplo, a inversão de um dos grupos ésteres também foi realizada, resultando nos produtos **NB-4** e **NB-10**. O alongamento do centro rígido também foi analisado. Para a molécula **NB-5**, este alongamento foi realizado através da adição de um anel benzênico entre a tripla ligação e a cadeia alifática. Por outro lado, para o produto **NB-6**, o alongamento deu-se através do uso de um grupo naftil. A remoção de uma cadeia alifática foi outra modificação

estrutural planejada. Num primeiro momento, removeu-se apenas a cadeia alifática, resultando em uma ligação tripla terminal (**NB-7**). Em outro momento, manteve-se o grupo 2-octinoíloxi intacto e trocou-se a cadeia alcóxi por uma nitrila (-CN), resultando no produto **NB-8**. A molécula **NB-9**, a qual possui um grupo metila ao invés da nitrila, não foi planejada, sendo obtida acidentalmente conforme será apresentado logo mais adiante.

Por fim, para se conhecer o real efeito da ligação tripla entre o centro rígido e a cadeia alifática, planejou-se a substituição da ligação $C\equiv C$ na molécula **NB-4** por um anel benzênico, resultando no composto **NB-10**. Comparação semelhante foi realizada com as moléculas **NB-11** e **NB-12** (Figura 61), as quais não precisaram ser sintetizadas, visto que os dados das propriedades térmicas já estavam disponíveis na literatura.^{137,197,198}

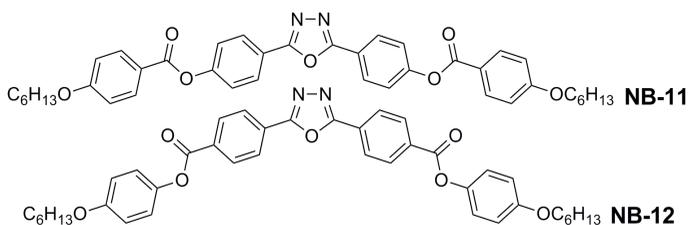
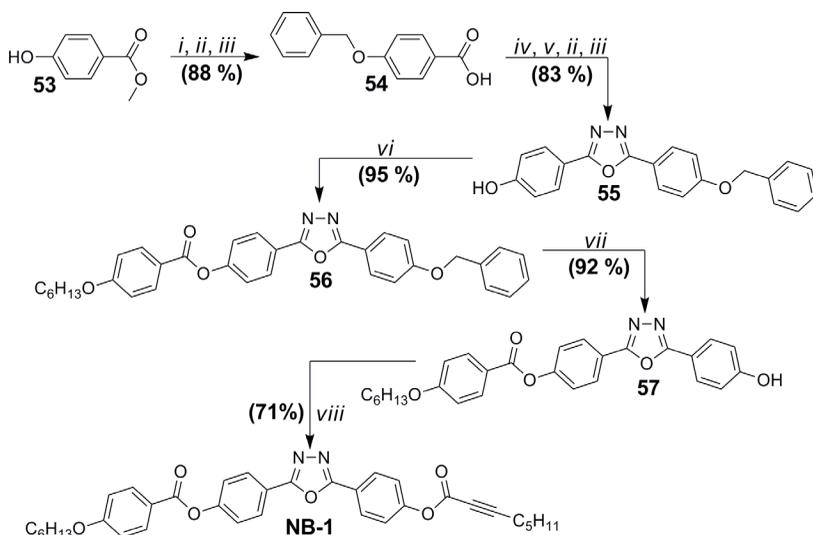


Figura 61. Moléculas ausentes de ligações $C\equiv C$ e cujos dados térmicos foram obtidos na literatura.

A síntese do produto final **NB-1** inicia-se pela preparação do intermediário **57**, o qual também será utilizado na obtenção de outras moléculas finais, conforme apresentado no Esquema 19. Na primeira etapa é realizada a proteção do fenol **53** utilizando cloreto de benzila e K_2CO_3 em butanona, seguida de uma reação de desproteção do grupo ácido carboxílico em meio básico e obtenção do intermediário **54** após acidificação do meio. Na próxima etapa, o ácido **54** foi convertido no seu respectivo cloreto de ácido, reagido com 5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (**14**) em meio piridínico seguida de hidrólise do grupo acila em meio básico, resultando no fenol **55** com bom rendimento (83 %) após acidificação do meio. Este intermediário fenólico foi esterificado com o cloreto do ácido *p*-hexiloxibenzóico recém preparado, formando o composto **56**, o qual é submetido a um processo de hidrogenação catalítica, resultando no intermediário **57**. Por fim, o fenol **57** é esterificado com o ácido 2-octinoíco através do método DCC/DMAP, formando o produto **NB-1** com um bom rendimento.

Resultados e Discussões

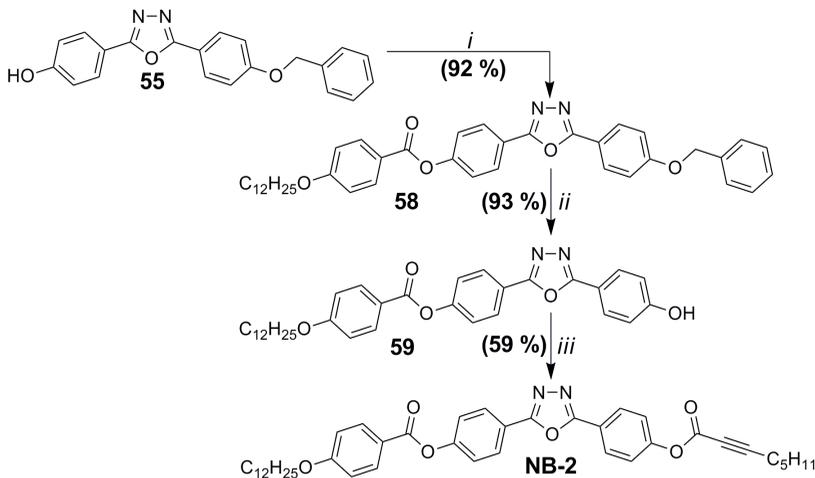


Reagentes: *i)* cloreto de benzila, K_2CO_3 , butanona; *ii)* KOH, MeOH, H_2O ; *iii)* HCl; *iv)* $SOCl_2$; *v)* 5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (**14**), piridina seca; *vi)* cloreto de hexiloxibenzoila, TEA seca, CH_2Cl_2 seco, DMAP; *vii)* H_2 , Pd/C (10%), THF; *viii)* ácido 2-octínico, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco.

Esquema 19. Rota sintética para o intermediário **57** e produto final **NB-1**.

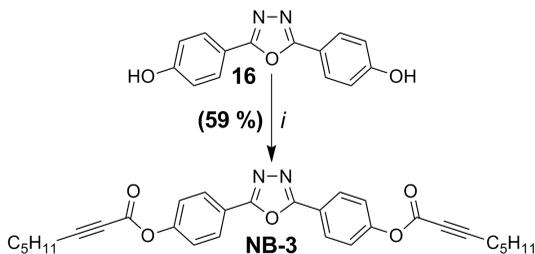
A síntese do produto **NB-2** segue uma rota análoga ao **NB-1**, conforme apresentado no Esquema 20. Partindo-se do intermediário **55**, foi realizada a esterificação do fenol com o cloreto de dodeciloxibenzoila, formando o composto **58**. Este foi então reagido pelo processo de hidrogenação catalítica utilizando um catalizador de paládio suportado em carbono (10%), gerando o fenol **59**. Por fim, uma esterificação utilizando DCC/DMAP formou o produto **NB-2** com rendimento satisfatório (59 %).

A molécula simétrica **NB-3** teve uma síntese bastante simplificada (Esquema 21), visto que o intermediário **16** já havia sido sintetizado anteriormente no projeto dos CL iônicos. Portanto, uma simples esterificação utilizando 2,4 equivalentes do ácido 2-octínico, DCC, DMAP e DMF, gerou o produto **NB-3** com 59 % de rendimento.



Reagentes: *i*) cloreto de dodeciloibenzoila, TEA seca, CH₂Cl₂ seco, DMAP;
ii) H₂, Pd/C (10%), THF; *iii*) ácido 2-octínico, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 20. Rota sintética para o intermediário **59** e produto final **NB-2**.



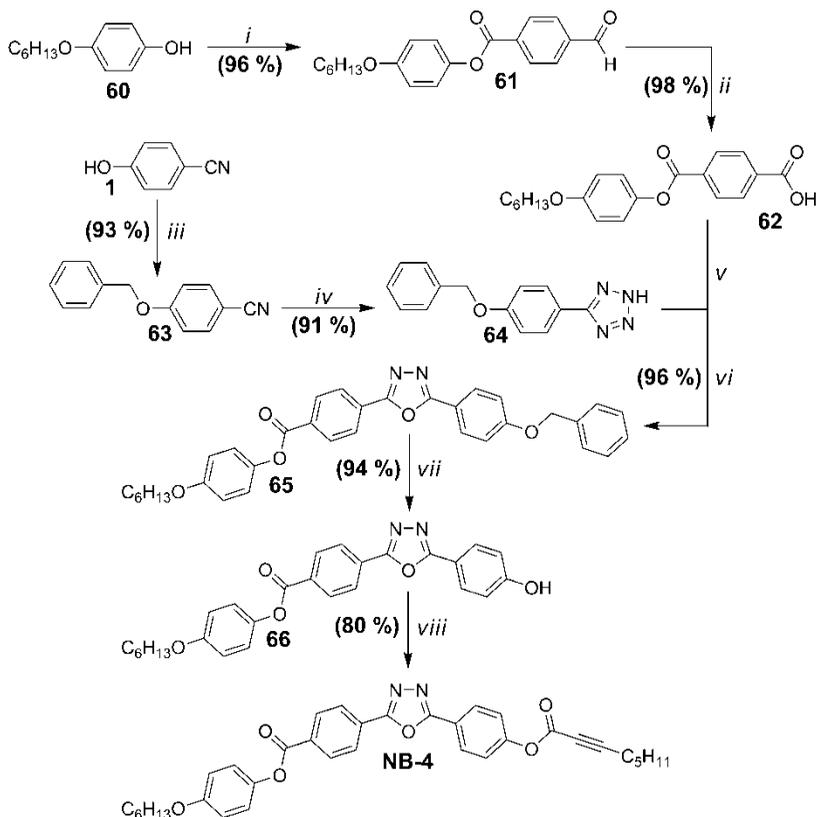
Reagentes: *i*) ácido 2-octínico, DCC, DMAP, DMF seco.

Esquema 21. Síntese do produto final **NB-3**.

A molécula **NB-4**, por ser o primeiro produto final a apresentar uma modificação no centro rígido (mudança na orientação do grupo éster), teve sua rota sintética alongada devido à necessidade de preparação de novos reagentes, conforme apresentado no Esquema 22. Inicialmente esterificou-se o reagente 4-carboxibenzaldeído utilizando DCC, DMAP e o fenol **60**, já disponível para uso no laboratório. O aldeído resultante (**61**) foi oxidado utilizando permanganato de potássio, gerando o ácido carboxílico **62**. Em paralelo, o reagente 4-cianofenol (**1**) teve seu grupo fenol protegido, porém desta vez utilizando um grupo

Resultados e Discussões

benzila. O grupo nitrila do composto resultante (**63**) foi convertido no heterociclo tetrazólico, formando o intermediário **64**.

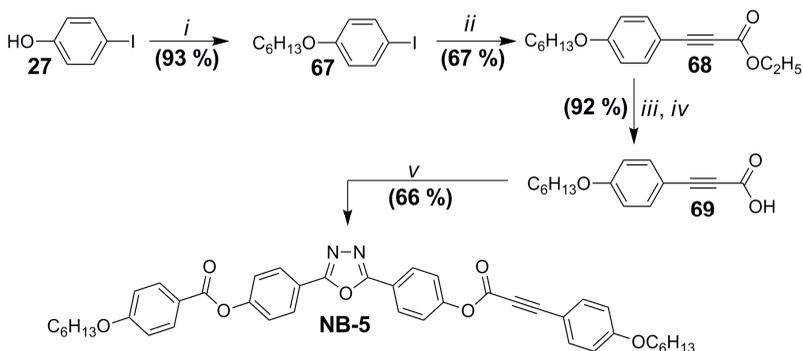


Reagentes: *i*) 4-carboxibenzaldeído, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco; *ii*) KMnO₄, acetona; *iii*) brometo de benzila, K₂CO₃, acetona; *iv*) NaN₃, NH₄Cl, DMF; *v*) SOCl₂, 1 gota de DMF; *vi*) piridina seca; *vii*) H₂, Pd/C (10%), THF; *viii*) ácido 2-octínico, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 22. Rota sintética do produto NB-4.

Em seguida, o ácido **62** foi convertido no seu respectivo cloreto de ácido e reagido com tetrazol **64**, formando o produto contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**65**) com alto rendimento. O intermediário teve seu grupo fenólico desprotegido através de uma hidrogenação catalítica e o fenol produzido (**66**), utilizado na esterificação com o ácido 2-octínico, resultando no produto desejado (**NB-4**).

Em seguida, iniciou-se a síntese das moléculas com centro rígido estendido. Para a obtenção do produto **NB-5**, conforme apresentado no Esquema 23, utilizou-se o fenol **57**, o qual já havia sido preparado anteriormente (Esquema 19). Entretanto, fez-se necessária a preparação do ácido carboxílico contendo a ligação tripla C≡C (**69**). Para tal, iniciou-se pela alquilação do 4-iodofenol (**27**) com bromohexano e K₂CO₃. O iodeto de arila resultante (**67**) foi acoplado com o propiolato de etila através da metodologia de Sonogashira, utilizando o catalisador Pd(PPh₃)₄. O intermediário formado (**68**) teve seu grupo éster hidrolisado em meio básico, gerando o ácido carboxílico desejado (**69**) após acidificação do meio. Por fim, a esterificação com o intermediário **57** através da metodologia com DCC/DMAP produziu o produto **NB-5** com um rendimento satisfatório (66 %).



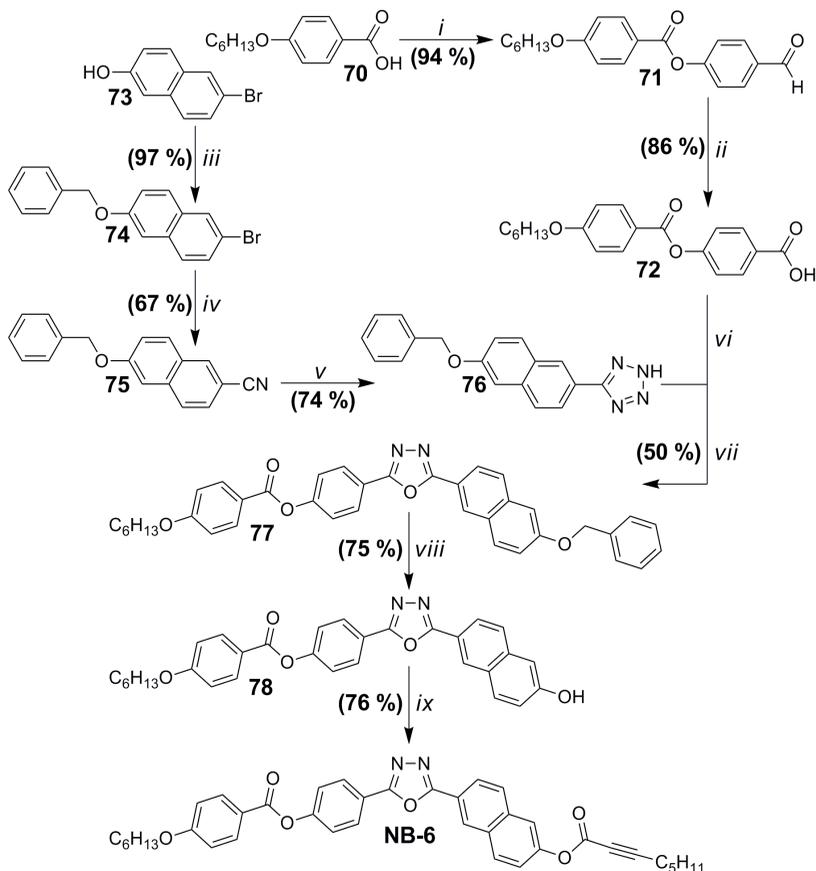
Reagentes: *i)* C₆H₁₃Br, K₂CO₃, butanona; *ii)* propiolato de etila, Pd(PPh₃)₄, CuI, TEA seca; *iii)* KOH, MeOH, H₂O; *iv)* HCl; *v)* fenol **57**, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 23. Rota sintética do produto **NB-5**.

A segunda molécula com o centro estendido, o derivado do grupo naftil **NB-6**, apresentou a rota sintética com maior número de reações deste projeto, conforme demonstrado no Esquema 24. Inicialmente preparou-se o ácido **72** utilizando procedimento semelhante ao apresentado no Esquema 22, com inicial esterificação seguida de oxidação do grupo funcional aldeído. Em paralelo, preparou-se o reagente contendo o grupo naftil. Inicialmente pensou-se em realizar reação de troca do brometo pelo cianeto antes da proteção da hidroxila. Porém, devido ao baixo rendimento da reação aliado a dificuldade de purificação do material, realizou-se uma alteração na ordem das reações. Deste modo, inicialmente foi feita a proteção de grupo fenol através de uma benzilação com brometo de benzila e K₂CO₃. Em seguida,

Resultados e Discussões

utilizando-se CuCN e DMF,¹⁹⁹ obteve-se sucesso na substituição do brometo pelo cianeto com rendimento satisfatório (67 %). Após a purificação da nitrila obtida (**75**), esta foi convertida ao respectivo intermediário tetrazólico (**76**), o qual foi reagido com o cloreto do ácido **72** recém preparado, formando composto contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol com 50 % de rendimento.

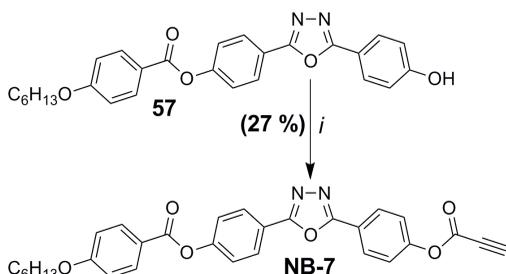


Reagentes: *i*) 4-hidroxibenzaldeído, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco; *ii*) KMnO₄, acetona; *iii*) brometo de benzila, K₂CO₃, butanona; *iv*) CuCN, DMF; *v*) NaN₃, NH₄Cl, DMF; *vi*) SOCl₂, 1 gota de DMF; *vii*) piridina seca; *viii*) H₂, Pd/C (10%), THF; *ix*) ácido 2-octinóico, DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 24. Rota sintética do produto NB-6.

De modo similar ao realizado na rota sintética dos outros produtos finais, o intermediário **77** teve seu grupo fenol desprotegido através de uma hidrogenação catalítica utilizando um catalisador de paládio. Por fim, o fenol livre foi esterificado com o ácido 2-octinóico usando DCC e DMAP, formando o produto **NB-6** com 76 % de rendimento.

A próxima etapa foi o planejamento da rota sintética e síntese das moléculas finais contendo apenas uma cadeia alifática longa (**NB-7**, **NB-8** e **NB-9**). A síntese do produto **NB-7** (Esquema 25) partiu do intermediário fenólico **57**, onde uma simples esterificação utilizando ácido propiólico, DCC e DMAP gerou o produto desejado. Apesar do baixo rendimento, outras metodologias que convertiam o ácido no seu respectivo cloreto de ácido (com SOCl_2 ou cloreto de oxalila) se mostraram menos eficientes neste caso.



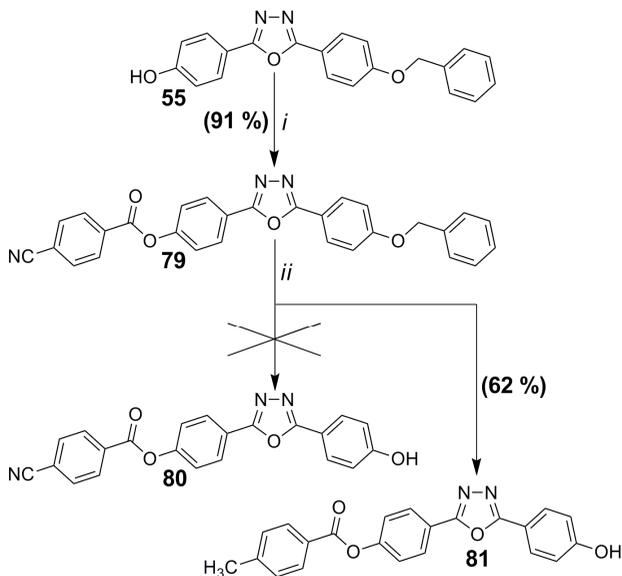
Reagentes: *i*) ácido propiólico, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco.

Esquema 25. Síntese do produto final **NB-7**.

A molécula contendo apenas uma cadeia alifática longa e um grupo ciano na outra extremidade (**NB-8**) teve sua rota sintética planejada partindo-se inicialmente do intermediário **55**, de acordo com o apresentado no Esquema 26. Nesta, o intermediário **55** foi esterificado com o cloreto de 4-cianobenzoíla em meio piridínico, formando o composto **79** sem maiores problemas. Na etapa de desproteção do grupo fenólico, inicialmente utilizou-se um catalisador de Pd/C (10 %), método este já utilizado com sucesso em várias outras rotas sintéticas deste trabalho. Após o período de 24 horas, ainda havia quantidade significativa do reagente de partida (**79**). Então, optou-se pela adição de uma pequena quantidade do catalisador $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (20 %). Após algumas horas, todo o reagente de partida havia sido consumido. O produto foi isolado e purificado, porém a análise de RMN^{-1}H apresentou um singlete adicional em 2,44 ppm (com integração 3) e um pico em

Resultados e Discussões

torno de 21 ppm no RMN-¹³C. Este resultado indicava que o grupo ciano havia sido convertido para um grupo metil (CH₃), o que provocou surpresa, formando o produto **81** e não o **80** conforme planejado. Porém, após uma análise cuidadosa na literatura, percebeu-se que esta reação ocorre facilmente devido ao uso do catalisador Pd(OH)₂/C (20 %).²⁰⁰ Tentou-se repetir a reação utilizando apenas o catalisador Pd/C (10 %) com maiores períodos de reação ou temperaturas maiores, porém houve a formação de uma grande quantidade de subprodutos e análises de RMN mostraram que nada do produto desejado havia sido produzido.



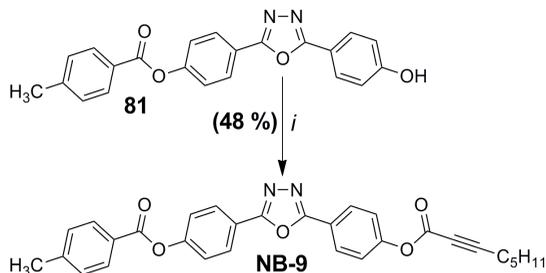
Reagentes: *i*) cloreto de 4-cianobenzoila, piridina seca; *ii*) H₂, Pd/C (10%), Pd(OH)₂/C (20%), THF.

Esquema 26. Tentativa inicial para a síntese do produto **NB-8** e síntese do intermediário **81**.

Deste modo, optou-se por uma mudança na rota sintética do intermediário **80** e conseqüentemente do produto **NB-8**, a qual apresentada no Esquema 27. Nesta nova rota, alterou-se significativamente a metodologia utilizada, descartando-se qualquer intermediário tetrazólico e preferindo-se um intermediário hidrazida. Além disso, esta nova rota permitiu a utilização de um fenol livre, sem a necessidade de sua proteção, evitando-se assim qualquer problema de conversão ou quebra do grupo ciano.

Resultados e Discussões

Aproveitando a obtenção acidental do intermediário **81**, preparou-se também o produto **NB-9**, o qual possui um grupo metil na extremidade do centro rígido ao invés do grupo ciano. Sua síntese foi realizada de modo similar à última etapa de reação dos produtos preparados até o momento, de acordo com o apresentado no Esquema 28.

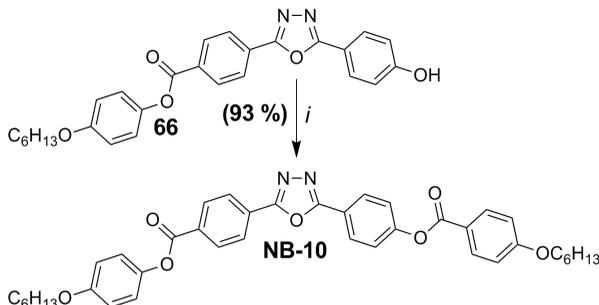


Reagentes: i) ácido propiônico, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco, DMF seco.

Esquema 28. Síntese do produto **NB-9**.

A última molécula preparada neste projeto foi a **NB-10**, a qual não possui ligação tripla do tipo $\text{C}\equiv\text{C}$. Conforme já comentado, esta foi preparada para se conhecer o efeito da substituição do anel benzênico por ligações triplas e inversão dos grupos funcionais ésteres. A sua síntese utiliza-se do intermediário **66**, o qual foi preparado anteriormente, na síntese no produto final **NB-4** (Esquema 22). A preparação do produto **NB-10** se dá conforme apresentado no Esquema 29, onde o fenol **66** é reagido com o cloreto do ácido 4-hexiloxibenzoico recém preparado, utilizando TEA como base, quantidade catalítica de DMAP e CH_2Cl_2 seco como solvente.

É importante salientar que apesar da ausência de uma discussão sobre a caracterização das moléculas aqui preparadas, a estrutura molecular de todos os compostos intermediários e finais desta série são consistentes com os dados espectroscópicos (IV, RMN de ^1H e ^{13}C) e ponto de fusão observados. Além disso, a pureza dos produtos finais foi confirmada com o auxílio de análises elementares. Os respectivos dados experimentais estão apresentados na seção experimental.



Reagentes: *i*) cloreto de 4-hexiloxibenzoíla, TEA seca, DMAP, CH_2Cl_2 seco.

Esquema 29. Síntese do produto sem ligações triplas do tipo $\text{C}\equiv\text{C}$ (**NB-10**).

3.3.2 Estudo das propriedades térmicas e líquido-cristalinas

As propriedades térmicas e organizacionais dos cristais líquidos curvados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e ligações triplas ($\text{C}\equiv\text{C}$) foram investigadas por TGA, DSC e MOLP. Os resultados obtidos estão resumidamente apresentados na Tabela 10. Além disso, os produtos finais que apresentaram algum comportamento líquido-cristalino tiveram as mesofases caracterizadas por difratometria de raios-X com temperatura variada (XRD).

De acordo com o apresentado na Tabela 10, a maioria das moléculas iniciou o processo de degradação térmica entre de 240 e 274 °C. As exceções foram os compostos **NB-3** (anel benzênico entre ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ e cadeia alifática), **NB-6** (grupo naftil) e **NB-10** (ausente de ligações $\text{C}\equiv\text{C}$), os quais começaram a se decompor em 234, 293 e 321 °C, respectivamente.

As transições térmicas das moléculas sintetizadas neste trabalho serão discutidas a partir de agora, iniciando-se pelo composto **NB-1**, o qual servirá de referência para as modificações estruturais apresentadas pelas outras moléculas. No aquecimento, o composto **NB-1** funde para uma mesofase extremamente flúida em 129,7 °C. Prosseguindo com o aquecimento, o produto transita para o estado líquido isotrópico em 159 °C, resultando em uma mesofase com uma faixa de apenas 30 °C. Analisando-se o processo de resfriamento em um MOLP (Figura 62), observa-se a formação de gotículas birrefringentes, as quais coalescem formando uma textura *schlieren* que rapidamente dá lugar a uma textura *mármore* (*marble*).¹² Esta textura se mantém praticamente constante até

Resultados e Discussões

a cristalização do material, ocorrendo apenas pequenas alterações de cor.

Tabela 10. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos mesógenos curvados.

Composto	Transições ^{a,b} – T ^o C[ΔH/kJ mol ⁻¹]	T _{dec} °C ^c
NB-1	Cr – 129,7 [42,9] – N _{cibC} – 159,0 [0,5] – Iso	257
NB-2	Cr – 130,6 [36,6] – N _{cibC} – 145,7 [0,9] – Iso	266
NB-3	Cr – 97,2 [43,9] – Iso	240
NB-4	Cr – 118,9 [21,8] (– SmC – 104,8 [0,4]) – N _{cibC} – 162,2 [0,7] – Iso	268
NB-5	Cr – 142,1 [46,8] (– B1 – 128,0 [5,6]) – N – 219,6 [0,2] – Iso	234
NB-6	Cr – 129,8 [22,9] – N _{cibC} – 187,0 [0,8] – Iso	293
NB-7	Cr – 174,1 [53,6] – N – 196^d – Iso	268
NB-8	Cr – 138,7 [26,1] – SmA – 195,6 [1,2] – N – 217,2 [0,5] – Iso	272
NB-9	Cr – 132,0 [32,3] – N _{cibC} – 151,4 [0,4] – Iso	273
NB-10	Cr – 163,6 [29,5] – SmC – 171,6 [2,4] – N – 258,6 [1,0] – Iso	321
NB-11^e	Cr – 145 – SmX – 160 – N – 248 – Iso	274
NB-12^f	Cr – 220 – SmC – 235 – SmA – 295 – Iso	---

^a transições Cr-Cr foram omitidas para uma melhor visualização. Valores entre parênteses referem-se a uma fase monotrópica. Cr = fase cristalina; SmA = mesofase esmética A; SmC = mesofase esmética C; N = mesofase nemática; N_{cibC} = mesofase nemática composta de clusters cibotáticos do tipo SmC; B1 = mesofase banana do tipo B1; Iso = líquido isotrópico.

^b Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹;

^c Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição;

^d Determinado por MOLP;

^e Valores estimados a partir de gráfico encontrado na literatura¹⁹⁸;

^f Valores obtidos na literatura^{137,197}.

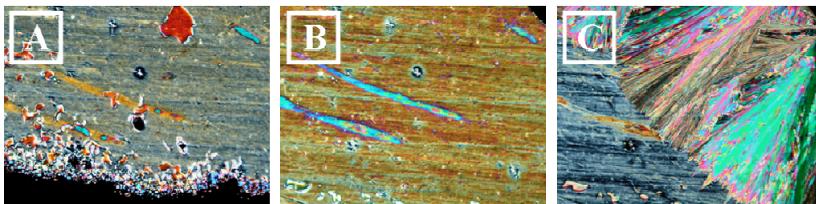


Figura 62. Texturas observadas em MOLP durante o resfriamento do composto **NB-1**. a) textura mármore a 158,5 °C; b) textura mármore a 139,2 °C; c) cristalização a 108,3 °C.

Para ratificar o tipo de mesofase observado por MOLP, medidas de XRD foram realizadas. Para tal, o composto a ser analisado foi inserido em um capilar e aquecido ao estado líquido. Em seguida, um campo magnético ($B \approx 1$ T) foi aplicado perpendicularmente ao sentido do capilar e o material lentamente resfriado ($0,1$ °C min^{-1}), permitindo um alinhamento uniforme dos mesógenos. O resultado obtido para o **NB-1** está apresentado na Figura 63.

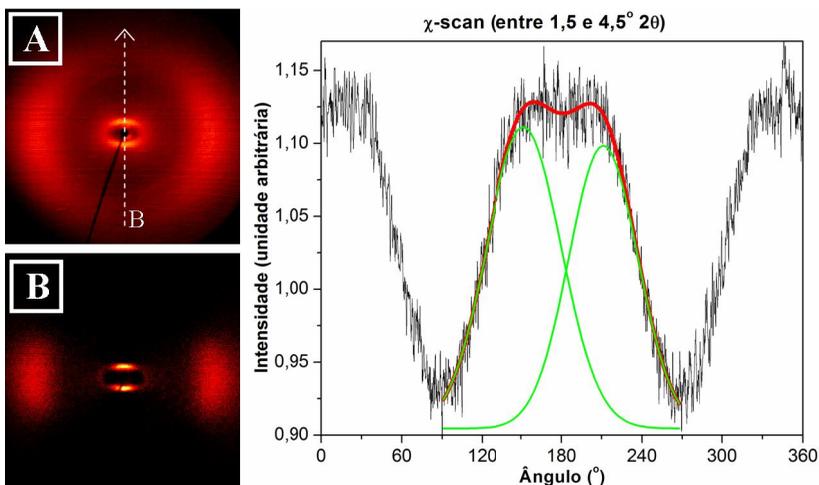


Figura 63. Padrões de difração de uma amostra alinhada do composto **NB-1** a 150 °C. a) difratograma 2D a 150 °C. Seta tracejada representa o sentido do campo magnético (B); b) mesmo difratograma (a) com a subtração do difratograma obtido no estado líquido (162 °C), facilitando a visualização das reflexões; c) χ -scan da região de baixo ângulo (1,5 a 4,5° 2θ), indicando a presença de clusters cibotáticos do tipo SmC.

Resultados e Discussões

À esquerda na Figura 63 observam-se a presença de dois difratogramas 2D (a e b). O difratograma “a” apresenta o que foi realmente medido, enquanto no “b” foi realizada a subtração de um difratograma obtido no estado líquido isotrópico (162 °C). Este artifício permite uma melhor visualização das reflexões derivadas do estado líquido-cristalino. Na Figura 63 observa-se ainda a presença de um gráfico do tipo χ -scan. Este se trata da integração da intensidade das reflexões situadas na região compreendida entre 1,5 e 4,5° 2θ do difratograma “b”, ou seja, baixo ângulo. No gráfico observa-se que a deconvolução do pico largo do χ -scan (preto) dá origem a duas reflexões (verde), as quais somadas (vermelho) concordam perfeitamente com χ -scan. Deste modo fica evidente que as largas reflexões situadas acima e abaixo do centro do difratograma, são na verdade compostas por duas reflexões cada.

Este padrão de difração indica a formação de uma fase nemática contendo clusters cibotáticos do tipo SmC (N_{cibC}), a qual se encontra alinhada pelo campo magnético.^{57,204-209} A separação do pico em dois é devido à inclinação dos mesógenos com relação ao plano das camadas⁵⁷, podendo adotar duas configurações diferentes conforme apresentado na Figura 64. Além disso, conforme esquematicamente correlacionado na Figura 64, através do ângulo formado entre os dois picos de reflexão (2β), podemos determinar a inclinação apresentada pelos mesógenos com relação ao plano das camadas. Deste modo, a partir da diferença angular entre os picos gerados na deconvolução do χ -scan (gráfico na Figura 63) ($2\beta = 61^\circ$), podemos inferir que os mesógenos do composto **NB-1** apresentam uma inclinação (β) de 30,5° na temperatura de 150 °C. É importante ressaltar que os difratogramas apresentados na Figura 63(a e b) estão rotacionados em 90° com relação ao da Figura 64. Isto é decorrente de fatores experimentais, mais precisamente da direção de incidência do campo magnético (B), vertical na Figura 63 e horizontal na Figura 64.

Na Figura 63 (a e b) observa-se ainda a presença de duas reflexões mais fracas e difusas, as quais se encontram alinhadas horizontalmente na região de ângulos mais altos. Estas são atribuídas ao distanciamento lateral médio dos mesógenos, ratificando o alinhamento das moléculas da direção do campo magnético (B).

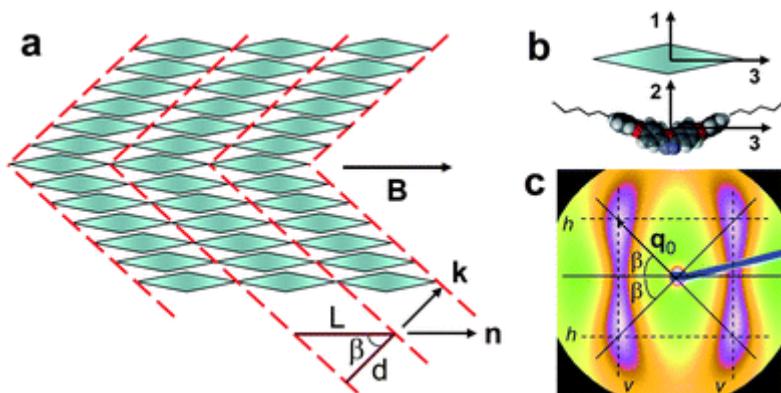


Figura 64. Figura esquemática apresentando a correlação entre parâmetros estruturais em um cluster do tipo SmC e o respectivo XRD 2D: a) estrutura de clusteres do tipo SmC alinhados com um campo magnético (B); b) losango representando as moléculas curvadas; c) difratograma 2D (baixo ângulo) característico de fase N_{cibC} .

A próxima molécula apresentada na Tabela 10 (**NB-2**), é bastante semelhante ao composto apresentado e discutido anteriormente, o **NB-1**. A diferença entre estas moléculas reside no tamanho da cadeia alcóxi, sendo de 12 carbonos para a **NB-2** e de apenas 6 para a **NB-1**. Este aumento do tamanho da cadeia não influenciou fortemente o ponto de fusão do material, fundindo em $130,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em contrapartida, esta mudança resultou no abaixamento da temperatura de transição entre a fase nemática e o estado líquido em $13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por consequência disto, a faixa de mesofase para este composto é de apenas $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Análises de MOLP e XRD apresentam resultados idênticos aos exibidos acima para o produto **NB-1**, indicando uma mesofase do tipo N_{cibC} .

A substituição do grupo alcoxibenzoiloxi da molécula **NB-1** por um grupo 2-octinoiloxi, gera o produto simétrico **NB-3**. Análises de MOLP e DSC mostram que este não apresenta características líquido-cristalinas, fundindo diretamente ao estado líquido-isotrópico em $97\text{ }^{\circ}\text{C}$. O grupo 2-octinoiloxi parece levar a uma diminuição do centro rígido, dificultando uma auto-organização das moléculas num sistema fluido.

Outra modificação estrutural estudada foi a inversão do grupo éster do lado da cadeia alcóxi, formando a molécula **NB-4**. Este novo composto apresentou propriedades interessantes. O ponto de fusão, quando comparado com o produto **NB-1**, apresentou um abaixamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a transição para o estado líquido aumentou levemente

Resultados e Discussões

(3 °C). No resfriamento observou-se a presença de uma fase monotrópica, ou seja, inexistente no aquecimento (Figura 65).

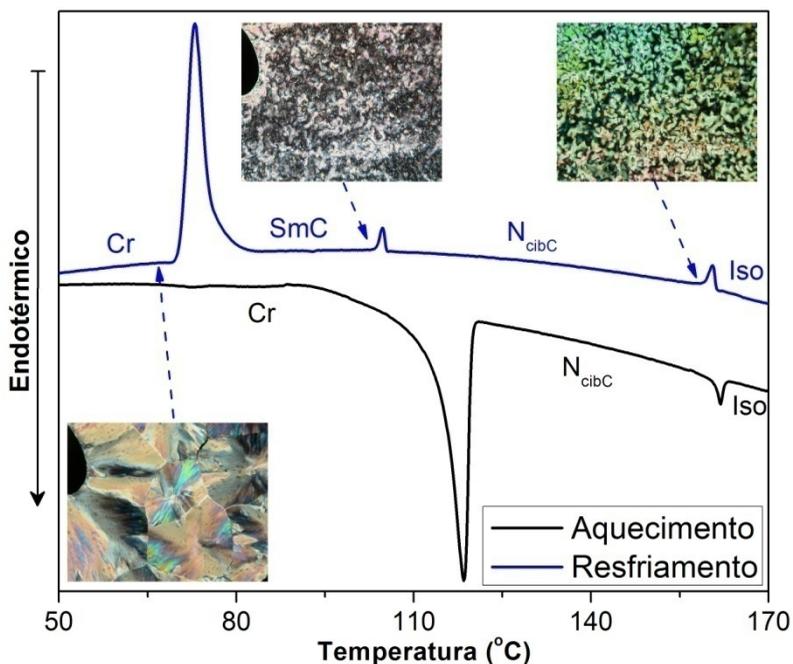


Figura 65. DSC para o composto **NB-4** apresentando a presença de uma fase SmC monotrópica. Texturas observadas em MOLP também são exibidas.

A análise das texturas observadas no MOLP (Figura 65) indicou uma fase nemática em temperaturas mais altas, porém, não foi o suficiente para realizar a identificação da fase monotrópica observada no resfriamento. Para isso recorreu-se a medidas de XRD (Figura 66).

Através do difratograma C e da curva de χ -scan (curva preta) apresentadas na Figura 66, tem-se alguns indícios apontando que a fase monotrópica observada no resfriamento trata-se de uma SmC. Em primeiro lugar, no difratograma C observam-se mais reflexões na região de baixo ângulo (indicadas pelas setas), cujo valor em nm é exatamente a metade do valor do pico principal. Isto indica um ordenamento em camadas, ou seja, esméctico. Em segundo lugar, através do gráfico de χ -scan, observa-se que o máximo da curva preta está dividido em dois picos, cuja distância entre os máximos é de 22°. Isto indica que as moléculas estão inclinadas em 11° com relação ao plano das camadas,

adotando as duas conformações possíveis, conforme exemplificado na Figura 64a para a fase N_{cibC} . Por fim, já é conhecido na literatura que os clusters cibotáticos do tipo SmC podem aumentar de tamanho no resfriamento, dando origem a mesofase SmC.^{57,206,207,209}

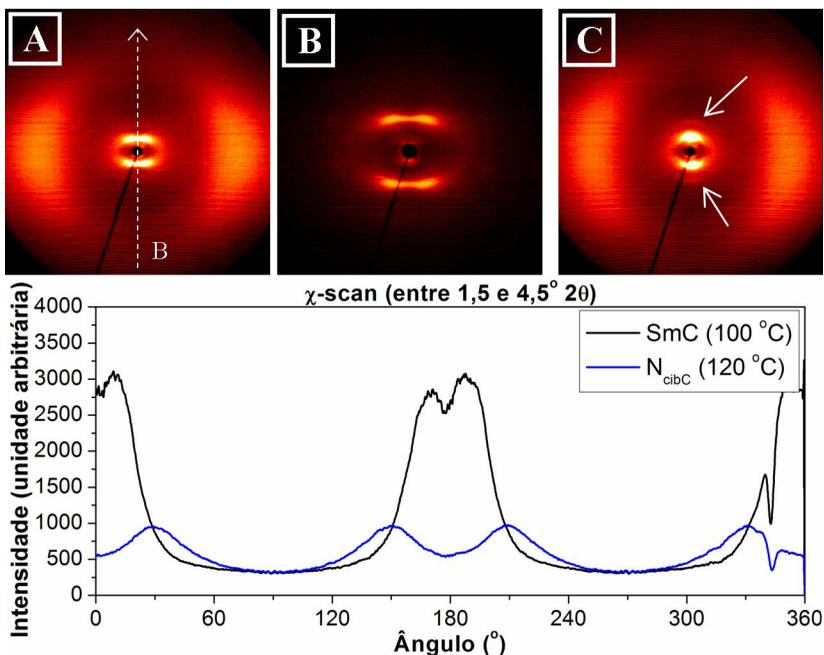


Figura 66. Difratogramas e χ -scan para o composto **NB-4** alinhado em campo magnético: a) difratograma a 120 °C; b) baixo ângulo do difratograma (a), apresentando as quatro reflexões típicas de mesofase N_{cibC} ; c) difratograma a 100 °C para a fase SmC. Setas mostram as reflexões indicando ordenamento esmétrico.

Na Figura 66, através dos difratogramas A e B e da curva azul no gráfico de χ -scan, pode-se ratificar que a mesofase enantiotrópica (vista no aquecimento e no resfriamento) se trata de uma fase N_{cibC} , onde as moléculas apresentam uma inclinação de aproximadamente 30°. Este resultado é bastante semelhante ao apresentado anteriormente para o **NB-1**.

O próximo composto estudado foi o **NB-5**, o qual apresentou um alongamento do centro rígido através da inserção de um anel benzênico entre a ligação $C\equiv C$ e a cadeia alifática. Conforme descrito na Tabela 10, no processo de aquecimento, o material funde para um estado

Resultados e Discussões

líquido-cristalino em 142 °C. Prosseguindo com o aquecimento, em 219,6 °C o material passa para o estado líquido isotrópico. No resfriamento, ocorre a formação de gotículas birrefringentes, as quais coalescem formando uma textura do tipo *schlieren*, indicando fortemente uma mesofase nemática (Figura 67).

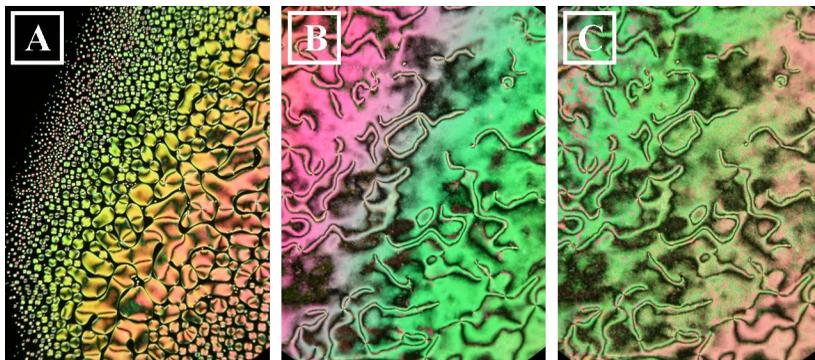


Figura 67. Texturas observadas em MOLP na mesofase nemática do produto **NB-5**: a) gotículas birrefringentes a 207,7 °C; b) Textura *schlieren* a 190,0 °C; c) Textura *schlieren* 150,0 °C.

A textura *schlieren* é mantida constante durante todo o processo de resfriamento, com apenas algumas alterações de tonalidade. Prosseguindo com o resfriamento, ao invés da cristalização no material, a textura *schlieren* sofre alterações lentas e gradativas, conforme apresentando na Figura 68. Pouco acima de 115 °C, observa-se o início da formação de novos domínios, os quais lembram um crescimento dendrítico em certos pontos (ampliado na Figura 68b) e que vão, aos poucos, substituindo a textura da fase nemática. Este comportamento é típico de uma fase colunar e já foi observado anteriormente para moléculas curvadas, sendo denominada de fase B1.^{210,211} Nos itens D e E são exibidas outras texturas para a fase B1, as quais também foram observadas para o composto **NB-5**. Já no item F, está representada a organização molecular dos mesógenos em uma fase B1.

Até o momento, a atribuição da fase B1 foi realizada de acordo com as texturas apresentadas, comparando-as com texturas já apresentadas na literatura. A ratificação da mesofase teria de ser realizada por XRD com detector 2D, com a utilização de uma amostra alinhada por um campo magnético. O composto **NB-5**, porém, apresenta uma temperatura de transição para o estado líquido muito alta. Devido a limitações experimentais do aparelho de XRD, o qual não permite a

utilização de uma temperatura tão alta, a obtenção do difratograma não foi praticável. Conseqüentemente, uma atribuição segura não foi possível.

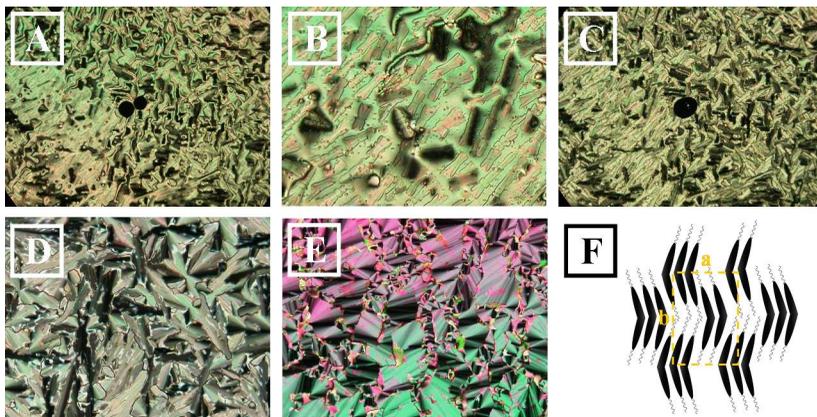


Figura 68. Texturas observadas em MOLP para a mesofase monotrópica do produto **NB-5**: a) 115,0 °C; b) início de um crescimento dendrítico a 115,0 °C (ampliado); c) Textura *focal cônica* a 110,0 °C; d) Textura *focal cônica* a 120,5 °C (outro domínio); e) 120,5 °C (outro domínio); f) Modelo estrutural para organização dos mesógenos na fase B1.²¹⁰⁻²¹²

A próxima molécula a ser discutida, a **NB-6**, possui apenas uma diferença com a molécula **NB-1**, ou seja, a troca de um anel benzênico por um grupo naftil. Isto resulta novamente em um leve alongamento do centro rígido. Este alongamento não alterou o ponto de fusão do material, que continua em torno de 130 °C. Por outro lado, aumentou em quase 30 °C a estabilidade da mesofase, fazendo com que a transição para o estado líquido ocorra apenas em 187 °C. A análise da textura observada no resfriamento (MOLP), bem como do difratograma obtido para a amostra alinhada (Figura 69), permite a atribuição da mesofase como sendo uma N_{cibC} .

As próximas moléculas discutidas nesta seção diferenciam da **NB-1** pela ausência de uma cadeia alifática. A molécula **NB-7**, por exemplo, teve o grupo 2-octinoiloxi substituído por um propioliloxi, gerando o produto com uma cadeia alifática de um lado e uma tripla terminal do outro. Análises térmicas mostraram que o material fundiu em 174,1 °C para uma mesofase nemática. Prosseguindo-se com o aquecimento, algo inusitado começa a ocorrer. Em MOLP, observa-se o que parece ser uma transição para o isotrópico em 196 °C. Porém, no

Resultados e Discussões

resfriamento e em posteriores aquecimentos, o composto não exibe transições nem texturas bem definidas. Por DSC, conforme pode ser observado na Figura 70, em 174 °C ocorre uma transição endotérmica com grande valor energético. Logo após esta transição, a curva parece encaminhar para um processo exotérmico, com um pequeno pico endotérmico centrado em 207 °C. Vale ressaltar que no MOLP, nesta temperatura o produto já aparentava estar no líquido isotrópico. Em resfriamentos e aquecimentos posteriores, nenhuma transição térmica é observada.

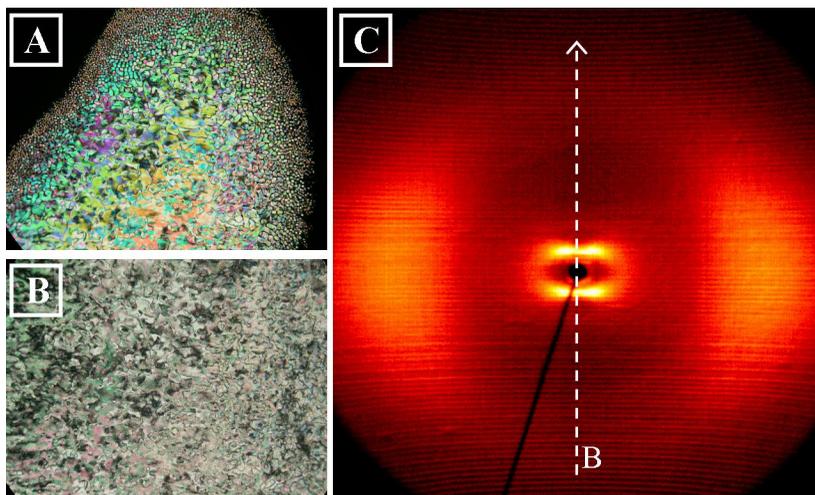


Figura 69. Texturas e difratograma obtidos para a fase N_{cibc} do composto NB-7: a) gotículas birrefringentes e textura mármore a 188,4 °C; b) textura mármore a 140,0 °C; c) difratograma típico de fase N_{cibc} obtido a 120 °C.

Primeiramente pensou-se que o pico exotérmico poderia se tratar de um processo de degradação térmica do material. Porém, ao confrontar esses dados com o resultado obtido por TGA ($T_{dec} = 268$ °C), descartou-se esta hipótese, visto que nenhuma perda de massa é registrada nesta faixa de temperatura. Acredita-se, portanto, que algum tipo de reação química esteja ocorrendo, onde o produto esteja se transformando parcial ou completamente em outro, como num processo de ciclotrimerização ou polimerização, por exemplo. Deste modo, devido ao alto ponto de fusão e baixa reprodutibilidade das transições térmicas, nenhum estudo de XRD foi realizado. A mesofase observada durante o aquecimento foi então atribuída como sendo uma fase

nemática, o que foi baseado na alta fluidez após a transição térmica e pela textura mármore apresentada.

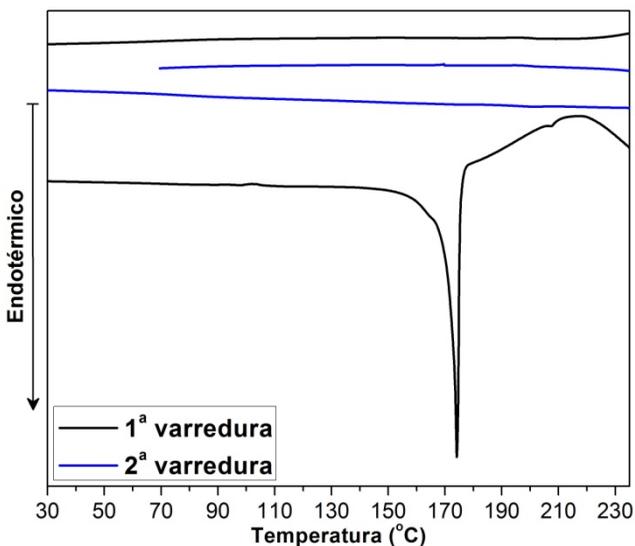


Figura 70. DSC para o composto NB-7.

A molécula **NB-8** também apresentou apenas uma cadeia alifática longa. Neste caso, porém, manteve-se o grupo 2-octinoiloxi e substituiu-se a cadeia alcóxi por um grupo ciano. Conforme apresentado na Tabela 10, a molécula **NB-8** apresentou duas mesofases enantiotrópicas, ou seja, presentes no aquecimento e no resfriamento. Através das texturas observadas em MOLP durante o aquecimento (Figura 71a e b), pode-se atribuir as mesofases como sendo SmA e N, esta última a temperaturas mais elevadas.

Devido à alta temperatura apresentada pela mesofase nemática e as limitações experimentais do aparelho de XRD, esta mesofase não pode ser caracterizada por XRD. Deste modo, a fase nemática será descrita simplesmente como N. Para a mesofase SmA porém, a análise de XRD com uma amostra alinhada foi possível e realizada, estando o difratograma apresentado na Figura 71c. No difratograma observa-se o perfeito alinhamento dos pontos de reflexão com relação ao campo magnético (B). Perpendicular a estes, encontram-se as reflexões difusas referentes ao distanciamento lateral médio dos mesógenos. Isto ratifica a auto-organização das moléculas em uma mesofase SmA.

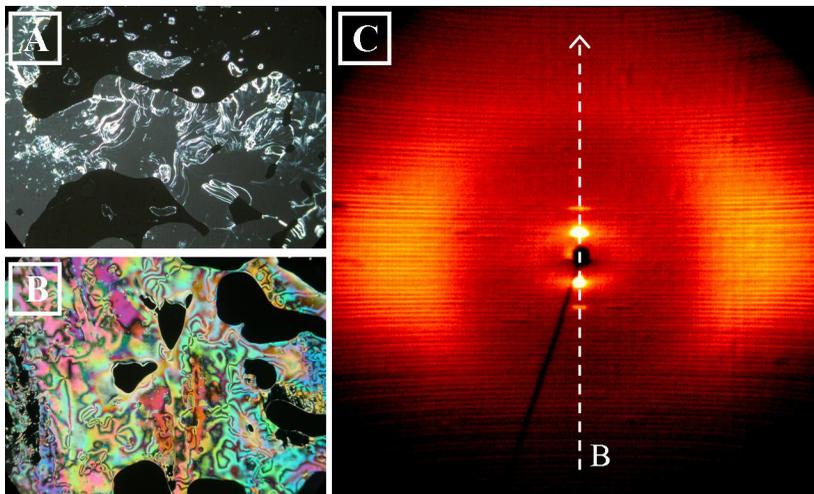


Figura 71. Texturas e difratograma obtidos para o composto **NB-8**: a) textura *oily streaks* no aquecimento a 150 °C; b) textura schlieren no aquecimento a 200 °C; c) difratograma da mesofase SmA a 150 °C.

Na Figura 72 está exibido o gráfico θ -scan obtido a partir do difratograma da Figura 71. Neste observa-se dois picos d_1 e d_2 (reflexões 100 e 200), cujos valores em Å são 30,9 e 15,5, respectivamente. A razão matemática d_1/d_2 é aproximadamente 2, ratificando um ordenamento do tipo esméctico. Ao comparar-se o tamanho de uma camada ($d = 30,9$ Å) com tamanho de uma molécula ($L = 30,4$ Å)*, nota-se que mesmo a molécula estando na sua forma mais estendida, esta ainda é menor do que o tamanho de uma camada. Sabendo-se que isto não é possível de ocorrer, estimou-se o tamanho de duas moléculas de **NB-8** adotando uma orientação antiparalela, conforme apresentando na Figura 72.

Comparando-se o valor de duas moléculas adotando o alinhamento antiparalelo ($L = 37,0$ Å) com o tamanho de uma camada ($d_1 = 30,9$ Å), chega-se a uma razão d_1/L de 0,83. Isto indica que as cadeias alifáticas não estão na sua forma mais estendida e/ou que uma interdigitação intermolecular das cadeias alifáticas está ocorrendo^{87,148,167,168}, apresentando uma organização molecular conforme esquematicamente ilustrada na Figura 73.

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

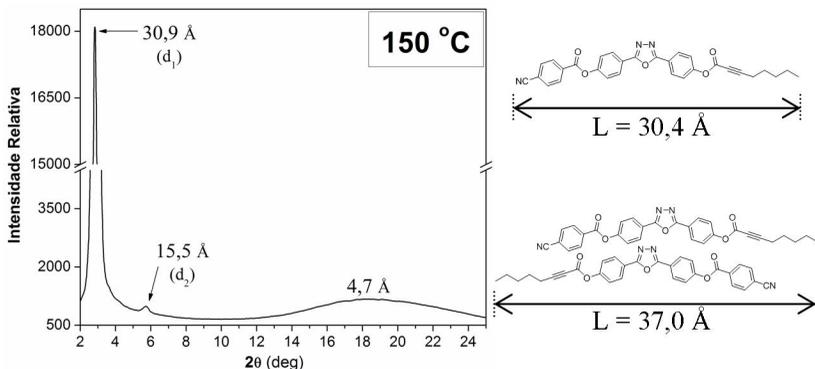


Figura 72. Difractograma obtido a partir do apresentado na **Figura 71c**, explicitando os valores (em Å) correspondentes a cada pico. Ao lado do tamanho de uma molécula de **NB-8** e a estimativa do tamanho no caso de um alinhamento antiparalelo.*

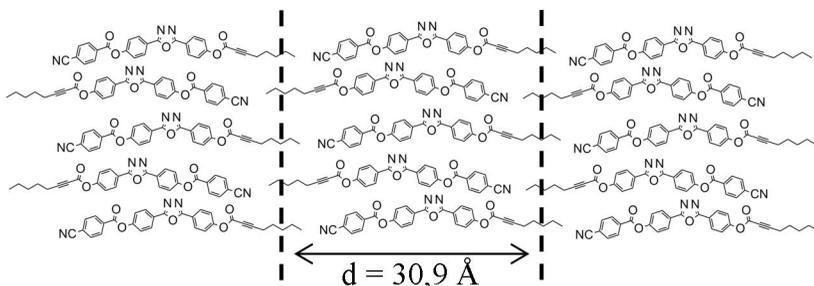


Figura 73. Ilustração esquemática apresentando o alinhamento antiparalelo das moléculas de **NB-8** na mesofase SmA.

O produto **NB-9**, cujo intermediário foi obtido acidentalmente (Esquema 26), apresenta um grupo metil no lugar do grupo ciano da molécula **NB-8**. Esta sutil diferença na estrutura molecular promoveu o desaparecimento da mesofase SmA. Deste modo, o produto **NB-9** funde para uma fase N_{cibC} em 132 °C e transita para o estado líquido em 151,4 °C. Em MOLP, a mesofase apresentou uma textura do tipo mármore (Figura 74a), atribuída a fase nemática. A atribuição da mesofase nemática contendo clusters do tipo SmC (N_{cibC}) foi realizada por XRD, conforme apresentado na Figura 74c e já discutido anteriormente para

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

Resultados e Discussões

outros produtos. É interessante notar que, para este composto, a cristalização ocorreu apenas em torno de 80 °C (Figura 74b), resultando em uma grande histerese térmica, que foi de mais de 50 °C.

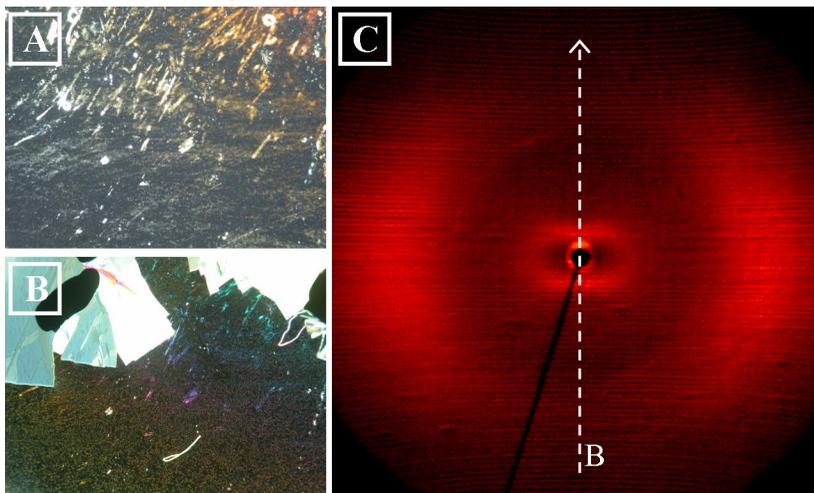


Figura 74. Texturas e difratograma obtidos para a fase N_{cibC} do composto **NB-9**: a) textura mármore a 150 °C; b) início da cristalização 80 °C; c) difratograma típico de fase N_{cibC} obtido a 110 °C.

O produto **NB-10**, o qual teve a ligação tripla $C\equiv C$ substituída por um anel benzênico, foi sintetizado com o intuito de se avaliar a influência da ligação $C\equiv C$. Análises de MOLP e DSC mostram a presença de duas mesofases. Em 163,6 °C o produto funde para uma mesofase SmC, transitando para uma fase nemática em 171,6 °C e para o estado líquido em 258,6 °C. A fase nemática já pode ser atribuída com segurança através da análise da textura e fluidez observadas no MOLP. A segunda mesofase, porém, apresentou um comportamento inusitado, dificultando sua atribuição através da microscopia óptica. Na Figura 75 observa-se, em 243 °C, uma textura do tipo mármore indicativa da fase nemática. Esta persiste até 167 °C, quando uma textura granulada e não definida aparece. Poucos graus abaixo, a textura perde completamente o brilho, ficando extremamente escura e levemente granulada. Esta perda de brilho permanece até em torno de 133 °C, quando ocorre a cristalização do material (Figura 75d).

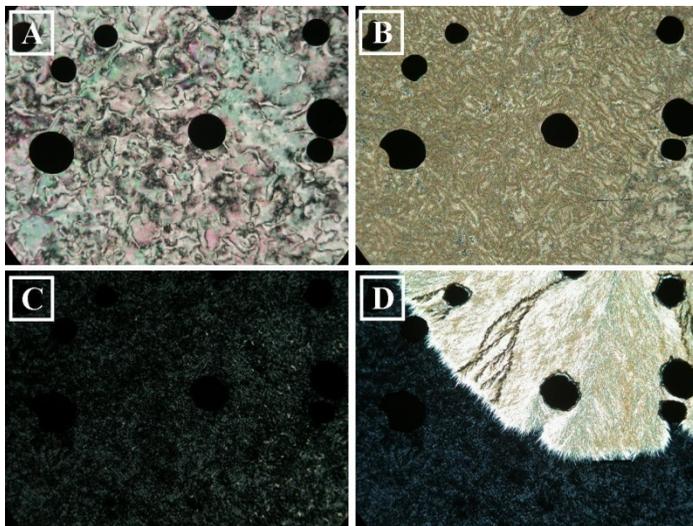


Figura 75. Texturas observadas em MOLP para o composto **NB-10** no resfriamento a partir do estado líquido (os círculos pretos são bolhas de ar): a) 243,0 °C; b) 167,1 °C; c) 160,0 °C; d) 133,4 °C.

Esta perda de brilho aliada a textura granular não oferece informações precisas para a atribuição de uma mesofase. Deste modo, recorreu-se à análise de XRD. Devido às altas temperaturas de transição, não foi possível realizar um alinhamento da amostra. Conseqüentemente, as reflexões tomam a forma circular apresentada na Figura 76 (A e B). Portanto, os estudos foram realizados baseados nas medidas de θ -scan apresentadas na Figura 76. A baixa intensidade do pico a 180 °C, bem como a ausência de outros picos a baixo ângulo, ratificam a fase nemática.

Na Figura 76 também estão apresentados os difratogramas (2D e θ -scan) na temperatura de 160 °C, ou seja, para a mesofase a mais baixa temperatura. Inicialmente já se observa a presença de dois picos em ângulos mais baixos, cuja razão matemática d_1/d_2 é 2. Isto é um grande indicativo de uma organização em camadas, ou seja, esméctica. Em seguida, comparou-se o tamanho de uma camada ($d_1 = 30,8 \text{ \AA}$) com o tamanho de uma molécula de **NB-10** ($L = 40,6 \text{ \AA}$)*. Devido a esta grande diferença de valores, percebe-se que uma fase SmA seria inviável. Mesmo que ocorresse a completa interdigitação das cadeias

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

Resultados e Discussões

alifáticas, o tamanho das camadas (d_1 estimado como sendo $31,4 \text{ \AA}$ *) seria sensivelmente maior do que o observado por XRD ($d_1 = 30,8 \text{ \AA}$). Portanto, conclui-se que a mesofase apresentada pelo material **NB-10** trata-se de uma SmC, onde a inclinação dos mesógenos levaria ao tamanho de camada observado por XRD.

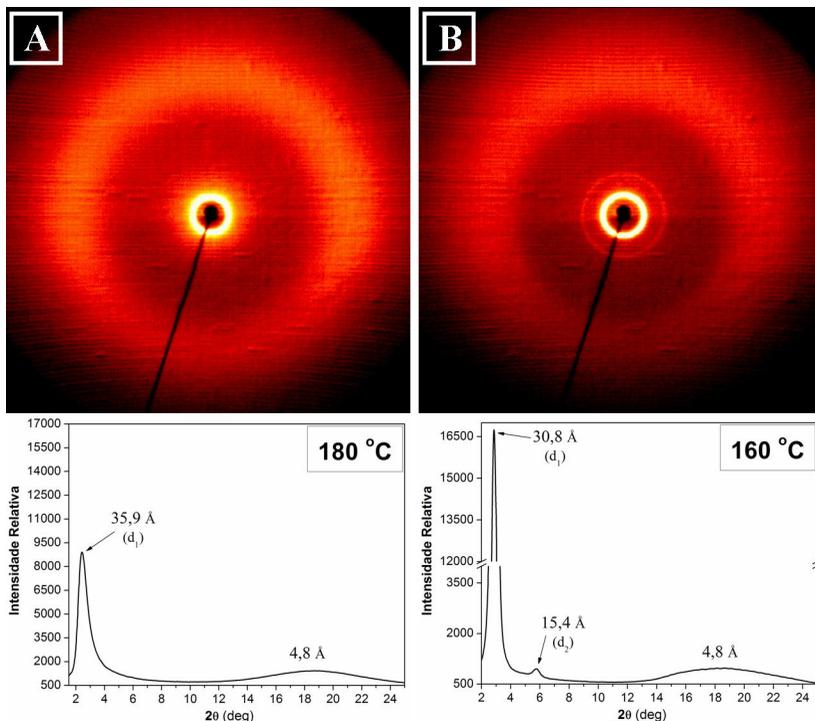


Figura 76. Difractogramas 2D (acima) e θ -scan (abaixo) para o composto **NB-10** nas temperaturas de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (fase N) e $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (fase SmC).

Definidas as transições de fase apresentadas pelo material, compararam-se os resultados com o produto **NB-4**, similar do **NB-10**, porém com as ligações $\text{C}\equiv\text{C}$. Conforme exibido na Tabela 10, neste caso em específico observou-se que a troca de um anel benzênico por uma ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ abaixou em quase $45 \text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura do ponto de fusão. Semelhantemente, esta alteração reduziu a temperatura de transição para o líquido isotrópico em quase $100 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando uma grande

* O tamanho da camada (d_1) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

desestabilização da mesofase. Isto também é observado com relação a fase SmC, a qual é monotrópica para o produto **NB-4** e enantiotrópica para o produto **NB-10**.

Esta comparação também foi realizada entre os produtos **NB-1**, preparado neste trabalho, e o produto **NB-11**, cujos dados térmicos foram obtidos na literatura.¹⁹⁸ De acordo com o apresentado na Tabela 10, novamente neste caso, a presença da ligação C≡C baixou o ponto de fusão em aproximadamente 15 °C. Além disso, a substituição gerou novamente uma desestabilização da mesofase, com a diminuição da temperatura de transição para o líquido isotrópico em 89 °C.

A molécula **NB-12**, a qual apresenta ambos os grupos ésteres invertidos, teve seus dados térmicos obtidos na literatura.^{137,197} Devido as altíssimas temperaturas de transição deste material, não foi realizado o planejamento nem a síntese de nenhuma molécula semelhante possuindo uma ligação tripla (C≡C).

3.3.3 Estudo das propriedades eletroópticas

Medidas eletroópticas foram realizadas para as moléculas curvadas que apresentaram mesofase nemática. Isto visou a investigação da presença de mesofases polares e sobre a possível biaxialidade. Para isso, a molécula a ser analisada foi inserida em uma cela especial de vidro, aquecida até a temperatura desejada e submetida a um campo elétrico triangular. Os detalhes da cela de vidro, o seu preenchimento e configurações experimentais, estão apresentados na seção experimental.

Todos os produtos aqui sintetizados foram investigados, com exceção do **NB-3**, que não apresentou características líquido-cristalinas, e do **NB-7**, que possivelmente sofreu algum tipo de conversão ou polimerização. As celas preenchidas foram conectadas a um gerador de onda triangular e submetidas ao aquecimento, enquanto observadas em MOLP. Todos os materiais investigados apresentaram uma variação cíclica da birrefringência com a aplicação do campo elétrico triangular. Isto demonstrou o perfeito funcionamento da cela e um processo de reorientação dos mesógenos provocado pela mudança de sinal da voltagem.

Posteriormente, os sinais elétricos gerados pelos compostos foram gravados com ajuda de um osciloscópio. Os compostos **NB-4**, **NB-5**, **NB-6** e **NB-10** exibem um comportamento eletroóptico semelhante, o qual está apresentado na Figura 77 para o produto **NB-4**. Neste gráfico, observa-se a variação da voltagem aplicada com o tempo,

Resultados e Discussões

na forma de uma onda triangular (curva azul). Também estão exibidas as respostas elétricas apresentadas pelo material na fase nemática ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – curva preta) e no líquido isotrópico ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$ – curva verde).

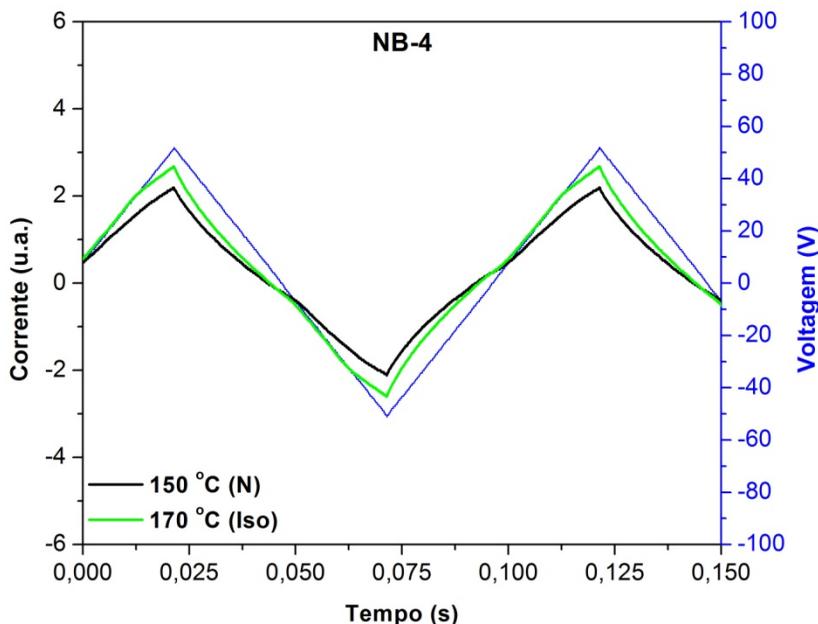


Figura 77. Resposta elétrica do composto **NB-4** em uma cela de $6\text{ }\mu\text{m}$ (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz , 100 V_{pp} e $5\text{ k}\Omega$.

Conforme exibido no gráfico, a mesofase nemática, apesar de conter os clusters do tipo SmC, não apresenta nenhum pico de corrente referentes ao realinhamento polar. Isto indica que a fase nemática destes compostos não apresenta características ferro nem antiferroelétricas.

Diferentemente dos compostos acima apresentados, o gráfico da resposta elétrica com a variação do campo elétrico para a mesofase nemática do produto **NB-1** ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$ – curva preta) (Figura 78) apresenta picos alargados e não muito definidos. Em um primeiro momento, isto poderia indicar uma reorganização ferroelétrica do material. Porém, ao analisar o comportamento elétrico do líquido isotrópico (curva verde), observamos claramente a presença dos mesmos picos.

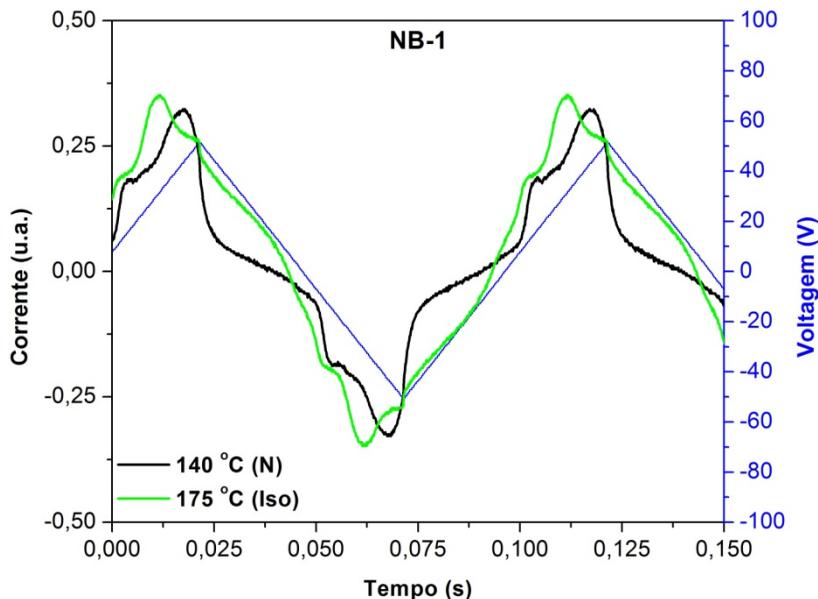


Figura 78. Resposta elétrica do composto **NB-1** em uma cela de $6 \mu\text{m}$ (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz, $100 V_{pp}$ e $5k\Omega$.

Caso essa resposta elétrica fosse proveniente de uma reorientação polar das moléculas na fase nemática, esta não deveria existir no estado líquido isotrópico.^{57,204,209} Portanto, isto indica que esta resposta elétrica provém de algum interferente, possivelmente alguma impureza iônica não facilmente removida através de métodos tradicionais de purificação. Uma nova cromatografia, bem como repetidas recristalizações foram realizadas, porém não surtiram efeito neste caso específico. Conseqüentemente, nenhuma atribuição segura pode ser feita com relação ao estudo eletroóptico deste material. Comportamento semelhante também foi apresentado pelos produtos **NB-2** e **NB-9**.

O composto **NB-8** apresentou o comportamento mais interessante dentre os compostos com mesofase nemática sintetizados nesta tese. Conforme apresentado na Figura 79, a mesofase SmA ($170 \text{ }^\circ\text{C}$ – curva cinza) apresenta um pico de corrente a cada meio período de onda triangular. Isto é um indicativo de que as moléculas estejam organizadas em uma mesofase SmAP, ou seja, esméctica A polar. A correta atribuição de ferroeletricidade ou antiferroeletricidade ainda não pode ser realizada. Caso o ombro presente a esquerda do pico de resposta elétrica seja outro pico, o qual por algum motivo (viscosidade, frequência,

tensão aplicada, efeito capacitivo da poliimida, etc.) se sobrepôs ao primeiro, então esta fase se trata de uma antiferroelétrica ($SmAP_A$). Caso este ombro seja apenas proveniente de uma impureza iônica ou outro interferente, esta mesofase apresenta então propriedades ferroelétricas ($SmAP_F$). De qualquer forma, uma análise mais cuidadosa deverá ser realizada, onde a alteração de algumas configurações como voltagem aplicada, frequência, forma da onda e ausência da poliimida poderão auxiliar na melhor compreensão dos resultados.

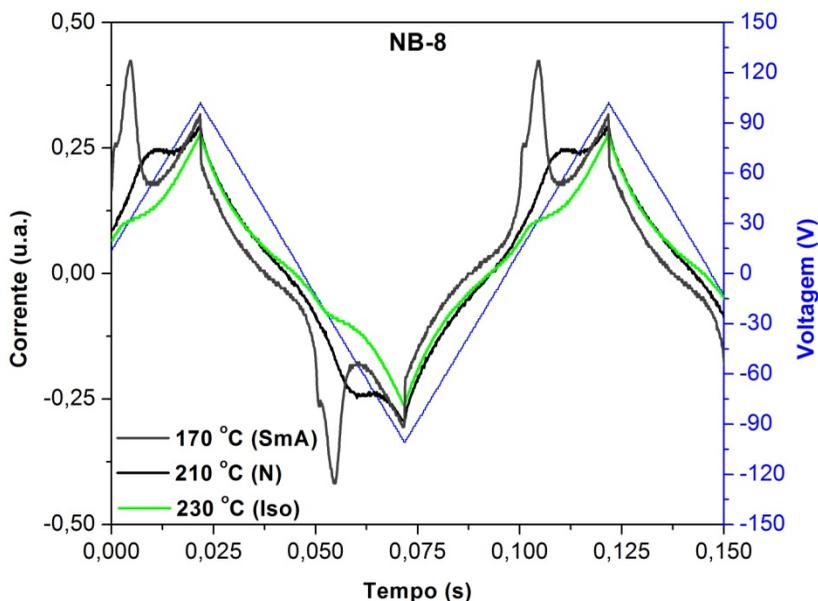


Figura 79. Resposta elétrica do composto **NB-8** em uma cela de $6 \mu\text{m}$ (revestida por poliimida) sob uma onda triangular de 10 Hz, $200 V_{pp}$ e $5k\Omega$.

Para a fase nemática do composto **NB-8** observa-se também a presença de um pico pequeno e alargado ($210 \text{ }^\circ\text{C}$ – curva preta), o qual não é observado no líquido isotrópico ($230 \text{ }^\circ\text{C}$ – curva verde). A pequena intensidade do pico, além de sua forma bastante alargada, dificulta uma atribuição inequívoca. Portanto, principalmente para o composto **NB-8**, novas medidas e estudos eletroópticos deverão ser realizadas. De qualquer forma, os resultados prévios aqui apresentados mostram que o composto em questão apresenta características bastante promissoras, apesar das altas temperaturas de transição.

Para o composto **NB-10**, algo bastante interessante foi ainda observado. Com a aplicação de um forte campo elétrico ($380 V_{pp}$, 10Hz) houve uma derracemização^{51,53} da mesofase SmC ($166\text{ }^{\circ}\text{C}$), ou seja, a formação de domínios quirais com diferentes orientações. Isto foi observado em MOLP através da leve rotação ($\approx 10^{\circ}$) do analisador (A), conforme apresentado na Figura 80. O resultado é a interconversão dos domínios de maior e menor birrefringência, dependendo da angulação do analisador.

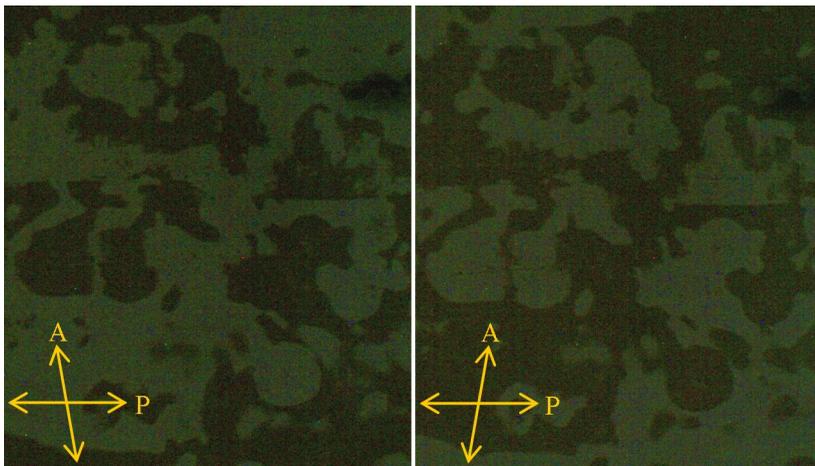


Figura 80. Derracemização da mesofase SmC do produto **NB-10** em uma cela de $6\text{ }\mu\text{m}$ (revestida por poliimida) a $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sob uma onda triangular de 10 Hz, $380 V_{pp}$. A posição do polarizador (P) e analisador (A) estão apresentadas em cada figura.

3.4 CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS CONTENDO GRUPOS CARBOSSILANO

3.4.1 Síntese e caracterização

Os cristais líquidos curvados, devido a sua capacidade de gerar mesofases polares a partir de moléculas aquirais, apresentam aplicações que vão além da indústria dos displays. A sua alta polarização espontânea os tornam materiais ferroelétricos e piroelétricos atrativos, apresentando aplicações em dispositivos de óptica não linear e de armazenamento de dados.⁵¹

A grande quantidade de diferentes formas de auto-organização destes materiais, muitas das quais se apresentam bastante complexas, ainda os tornam um desafio no ponto de vista científico. Conseqüentemente, ainda há muito a se estudar sobre estes materiais. Com este intuito, neste projeto objetivou-se a preparação de moléculas levemente curvadas com potencial para a formação de mesofases esméticas polares (ferro ou antiferroelétricas). Para promover a formação de fases esméticas, em detrimento das nemáticas, utilizaram-se cadeias alifáticas maiores do que as utilizadas na seção dos CL nemáticos (seção 3.3). Além disso, foram inseridos grupos microsegregantes do tipo carbossilano^{58,213,214}, os quais auxiliam na formação das mesofases esméticas e, no caso das fases polares, favorecem a estabilização de uma organização ferroelétrica. Novamente aqui, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol foi utilizado para conferir uma leve curvatura na estrutura molecular. Além disso, até o momento não foi reportado nenhum trabalho na literatura onde foram utilizados simultaneamente o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e grupos carbossilanos. A preferência do uso de grupos carbossilanos (Si-CH₂-Si) sobre grupos siloxanos (Si-O-Si) deve-se a maior estabilidade química do primeiro.²¹⁴

Neste projeto, oito moléculas curvadas inéditas foram planejadas e sintetizadas, todas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e grupos microsegregantes do tipo carbossilano (Figura 81). Foram realizadas várias modificações estruturais a fim de estudar o efeito dessas alterações no comportamento térmico, fotofísico e líquido-cristalino dos materiais. Dentre estas, destacam-se: variação do tamanho das cadeias alifáticas e dos grupos carbossilanos; rotação do grupo éster; alongamento do centro rígido; substituição de uma cadeia alifática por um grupo polar; e aumento no número de grupos carbossilanos.

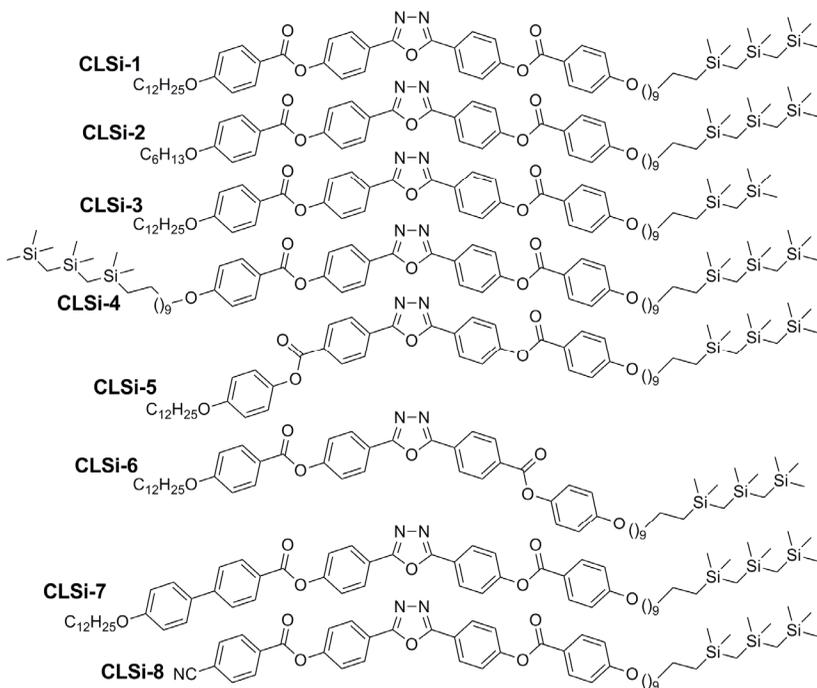
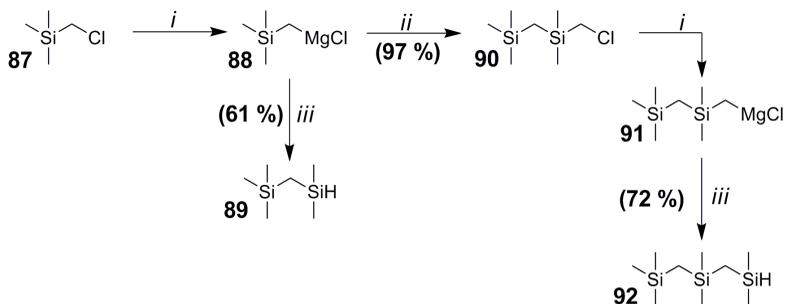


Figura 81. Estrutura das moléculas curvadas contendo a unidade carbossilano como grupo microsegregante.

A síntese dos produtos apresentados acima se utiliza de vários intermediários preparados previamente, principalmente durante o projeto das moléculas nemáticas (seção 3.3.1). Antes de se obter os produtos finais, porém, alguns intermediários tiveram de ser sintetizados. Em um primeiro momento, prepararam-se os grupos carbossilanos que estão presentes em todos os produtos finais. A síntese (Esquema 30) inicia com a conversão do clorometil-trimetilsilano (**87**) no seu respectivo reagente de Grignard (**88**). Este não foi isolado, reagindo com o clorodimetilsilano e resultando no produto **89** com 61 % de rendimento após as duas etapas. A preparação do segundo grupo carbossilano partiu do mesmo reagente de Grignard (**88**), porém sendo, desta vez, reagido com o cloro(clorometil)dimetilsilano. O intermediário formado (**90**) foi novamente convertido no respectivo reagente de Grignard (**91**) e reagido com o clorodimetilsilano, resultando no segundo grupo carbossilano (**92**) com um rendimento de 72 %.

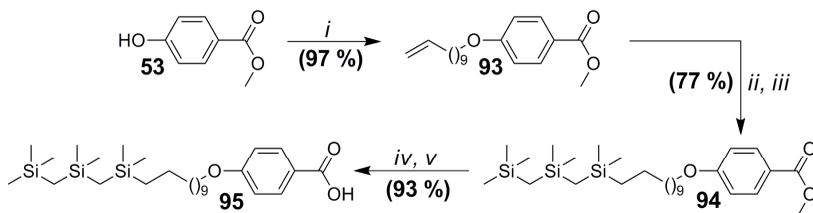
Resultados e Discussões



Reagentes: *i*) Mg, THF seco; *ii*) cloro(clorometil)dimetilsilano, THF, seco; *iii*) clorodimetilsilano, THF seco.

Esquema 30. Rota sintética para obtenção dos reagentes carbossilanos **89** e **92**.

As reações de hidrossilação, ou seja, formação de uma ligação Si-C através da reação entre um derivado de Si e um composto insaturado, são em geral trabalhosas e nem sempre ocorrem com bons rendimentos. Portanto, para evitar este tipo de reação na última etapa da rota sintética, preparou-se um intermediário que pudesse ser facilmente utilizado na obtenção de quase todos os produtos finais. Este intermediário foi o ácido carboxílico **95**, cuja síntese está apresentada no Esquema 31.



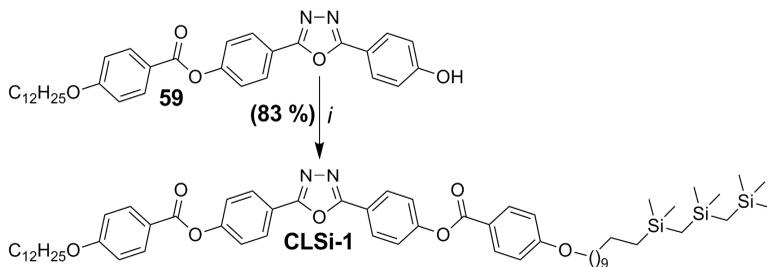
Reagentes: *i*) 11-bromoundeceno, K_2CO_3 , éter coroa (18-crown-6), butanona; *ii*) 2,2,4,4,6-pentametil-2,4,6-trisilaheptano (**92**), catalisador de Karstedt, tolueno seco; *iii*) OsO_4 , $NaIO_4$, t-buOH, H_2O ; *iv*) KOH, THF, MeOH, H_2O ; *v*) HCl.

Esquema 31. Síntese do ácido carboxílico **95**.

Inicialmente o grupo fenol do reagente **53** foi alquilado com o 11-bromoundeceno, formando o intermediário **93** com uma ligação dupla (C=C) localizada no final da cadeia alifática. Em seguida, o reagente **93** foi reagido com o carbossilano **92** através de uma hidrossilação utilizando o catalisador de Karstedt^{215,216} (solução de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano Platina (0) em xileno - $\approx 2\%$ de Pt). O produto formado em maior quantidade foi o **94**, onde o grupo carbossilano está

conectado no final da cadeia alifática. Um subproduto bastante comum neste tipo de reação é a migração da ligação dupla. Este também foi encontrado após a reação de hidrossililação. A extrema similaridade do Rf do produto e do subproduto impossibilitou uma purificação eficiente através de coluna cromatográfica. O mesmo foi observado por recristalização. Deste modo, a melhor opção foi realizar a conversão do subproduto em outro reagente que facilitasse a purificação. Isto foi efetuado através da reação de oxidação de Lemieux-Johnson²¹⁷, onde a utilização dos reagentes OsO₄ e NaIO₄ promove a quebra da ligação dupla e formação de dois aldeídos terminais. Deste modo, a nova diferença de Rf entre o produto e os aldeídos formados facilitou a separação e purificação do intermediário **94**, o qual foi obtido com 77 % de rendimento. A última etapa da rota sintética foi a desproteção do grupo ácido, a qual ocorreu através de uma hidrólise em meio básico, gerando o intermediário **95** após acidificação do meio.

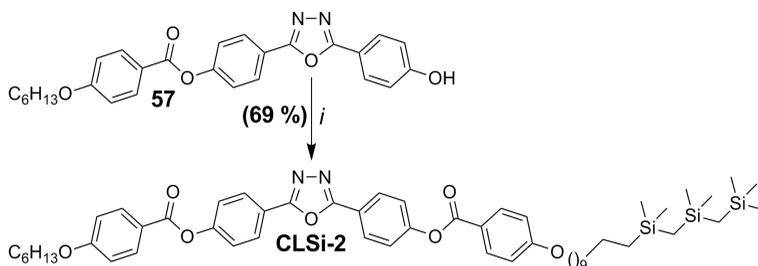
Com o ácido carboxílico em mãos, foi possível iniciar a síntese dos produtos finais. O primeiro composto preparado foi o **CLSi-1**, cuja síntese está apresentada no Esquema 32. Conforme exibido, a metodologia utilizada (DCC/DMAP) foi a mesma empregada com sucesso para a formação dos produtos da série **NB** (seção 3.3.1)



Reagentes: *i*) ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 32. Síntese do produto **CLSi-1**.

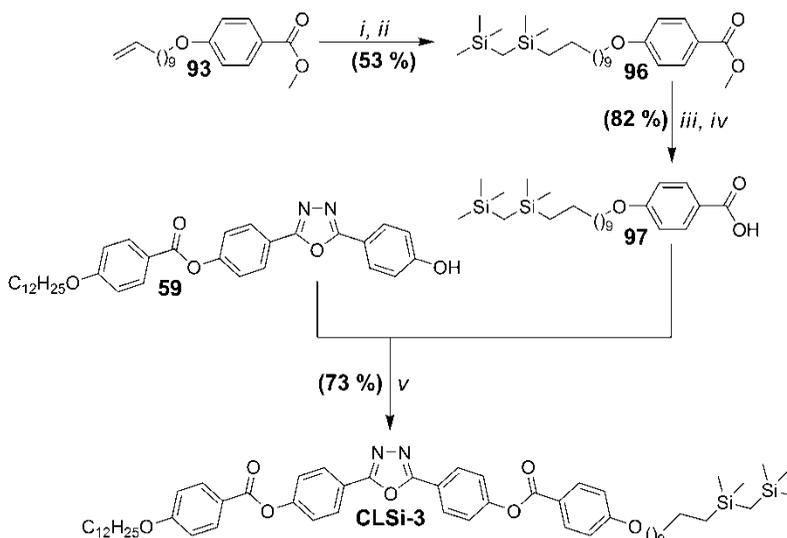
O segundo produto sintetizado também utilizou um reagente preparado anteriormente, conforme exibido no Esquema 33. O procedimento empregado foi o mesmo utilizado para o produto **CLSi-1**, sendo que apenas o reagente fenólico foi trocado.



Reagentes: *i*) ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 33. Síntese do produto **CLSi-2**.

Seguindo com a ordem de produtos apresentada na Figura 81, chegamos ao produto **CLSi-3**, o qual possui apenas 2 átomos de silício no grupo segregante. Para sintetizar este produto, foi necessária inicialmente a preparação do intermediário ácido carboxílico **97** (Esquema 34), o qual apresenta um grupo segregante reduzido.

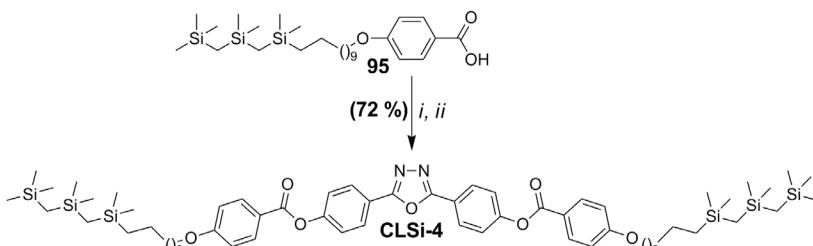


Reagentes: *i*) 2,2,4-trimetil-2,4-disilapentano (**89**), catalisador de Karstedt, tolueno seco; *ii*) OsO₄, NaIO₄, t-buOH, H₂O; *iii*) KOH, THF, MeOH, H₂O; *iv*) HCl; *v*) DCC, DMAP, CH₂Cl₂ seco.

Esquema 34. Rota sintética para obtenção do produto **CLSi-3**.

A metodologia utilizada aqui segue a já empregada para o ácido carboxílico **95** (Esquema 31), sendo realizada a reação de hidrossililação, oxidação do subproduto e desproteção do grupo ácido carboxílico. O ácido **97** foi posteriormente reagido com o fenol **59** utilizando DCC e DMAP, formando o produto **CLSi-3** com 69 % de rendimento.

Em relação aos compostos sintetizados até o momento, produto contendo dois grupos carbossilanos (**CLSi-4**) teve a rota sintética levemente modificada. O motivo foi a baixa solubilidade do reagente 2,5-bis(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**16**), o que resultou em baixos rendimentos através da metodologia com DCC e DMAP. A nova rota sintética iniciou com a conversão de 2,1 equivalentes do ácido **95** no respectivo cloreto de ácido, o qual foi em seguida diretamente reagido com o reagente difenólico **16**. Esta nova metodologia se mostrou mais eficaz, gerando o produto **CLSi-4** com 72 % de rendimento.

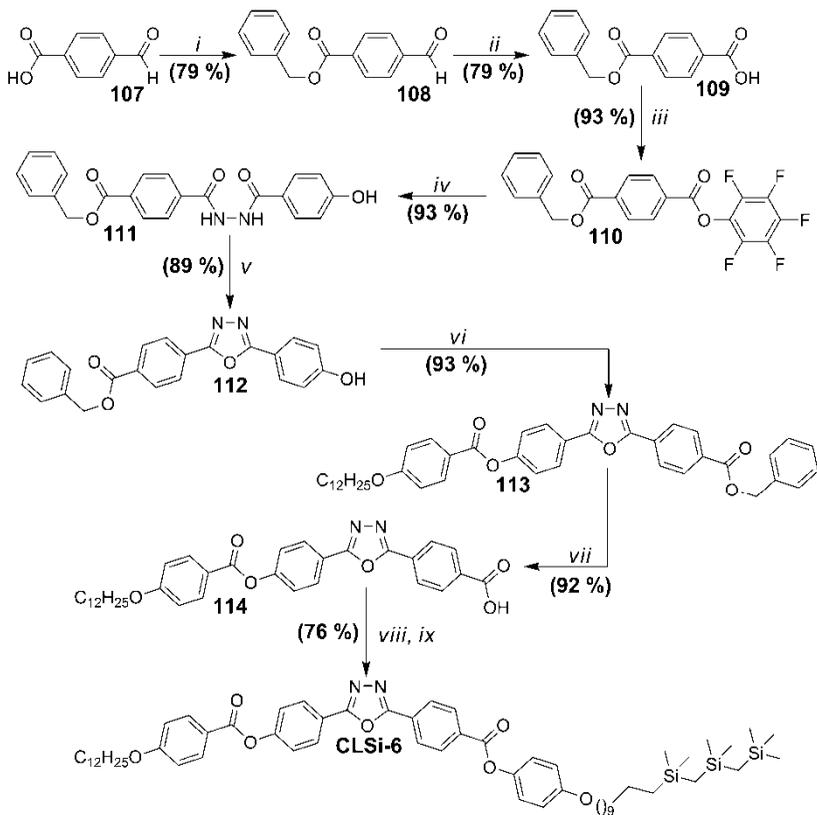


Reagentes: *i*) SOCl_2 , CHCl_3 seco, DMF seco; *ii*) 2,5-bis(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**16**), CH_2Cl_2 seco, DMF seco, TEA seca.

Esquema 35. Síntese do produto **CLSi-4**.

Devido à alteração no centro rígido provocada pela inversão de um grupo éster, o produto final **CLSi-5** apresentou uma rota sintética mais longa, conforme exibido no Esquema 36. A síntese iniciou pela esterificação do 4-carboxibenzaldeído com o fenol **98** seguida pela oxidação do grupo aldeído utilizando KMnO_4 , resultando no intermediário **100**. Este foi posteriormente convertido ao respectivo cloreto de ácido e reagido com o intermediário 5-(4-benziloxifenil)-tetrazol (**64**), gerando o derivado oxadiazólico **101** com alto rendimento (93 %). O intermediário **101** teve o seu grupo fenólico desprotegido através de uma hidrogenação catalítica. Por fim, o fenol resultante (**102**) foi esterificado com o ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), gerando o produto final **CLSi-5** com 71 % de rendimento.

Após as etapas de alquilação, hidrossililação e desproteção, obteve-se o intermediário fenólico **106**. Em paralelo, foi iniciada a síntese do produto **CLSi-6**, conforme exibido no Esquema 38.



Reagentes: *i*) álcool benzílico, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco; *ii*) KMnO_4 , acetona; *iii*) pentafluorfenol, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco; *iv*) ácido 4-hidroxibenzóico hidrazida, DMF seco; *v*) SOCl_2 , piridina seca; *vi*) ácido 4-dodeciloxybenzóico (**39**), DCC, DMAP, CH_2Cl_2 seco; *vii*) H_2 , Pd/C (10%), THF; *viii*) cloreto de oxalila, 1 gota de DMF seco, CH_2Cl_2 seco; *ix*) 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxy)fenol (**106**), piridina seca.

Esquema 38. Rota sintética empregada na preparação do produto **CLSi-6**.

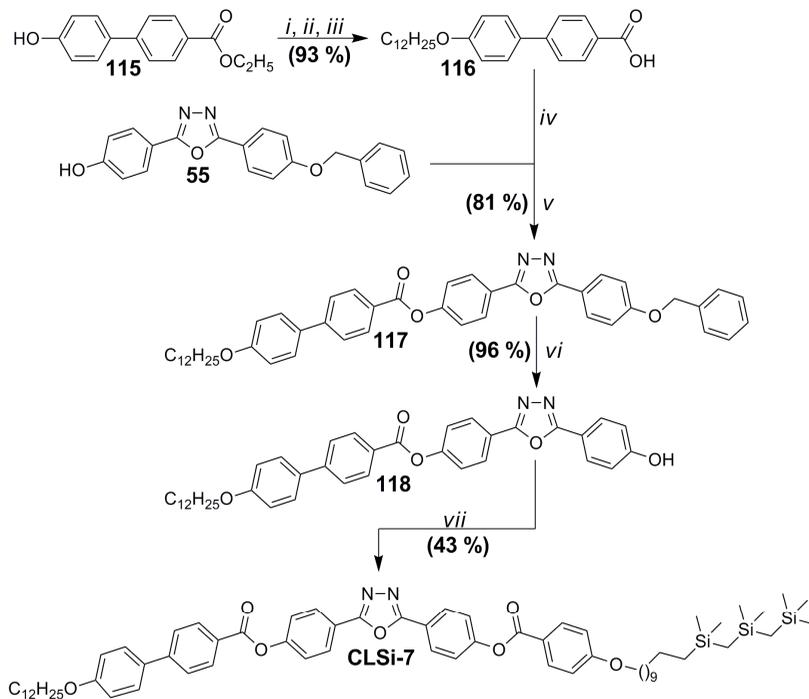
Em primeiro lugar, realizou-se a proteção do ácido carboxílico **107** através da esterificação com álcool benzílico utilizando DCC e DMAP. Em seguida converteu-se o aldeído no ácido carboxílico, o qual foi novamente esterificado com o pentafluorfenol, formando o intermediário **110**. A reação do éster de pentafluorfenol com o ácido 4-

hidroxibenzóico hidrazida resultou no intermediário **111**, que sofreu uma ciclização formando o derivado oxadiazólico com um bom rendimento (89 %). Conforme pode ser observado, nesta rota sintética não houve a utilização de intermediários tetrazólicos. Caso fossem utilizados, a sua preparação provavelmente seria dificultada pela presença de grupos funcionais protegidos, os quais poderiam sofrer desproteção. Ou, para contornar este problema, a rota sintética acabaria sendo ainda mais longa. De acordo com o Esquema 38, a próxima etapa foi a esterificação do fenol **112** com o ácido dodecilóxicarboxílico (**39**) através da metodologia com DCC e DMAP, seguida de desproteção do ácido carboxílico. O ácido resultante (**144**) foi então convertido no respectivo cloreto de ácido e reagido com o de 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)fenol (**106**) em meio piridínico, formando o produto **CLSi-6** com 76 % de rendimento.

O produto final **CLSi-7**, cujo centro rígido foi levemente alongado pela introdução de um grupo bifenil, possui a sua rota sintética apresentada no Esquema 39. A síntese inicia com a alquilação do 4'-hidroxi-4-bifenilcarboxilato de etila seguida da desproteção do grupo ácido, gerando o intermediário **116** com 93 % de rendimento. Este foi posteriormente convertido no respectivo cloreto de ácido e reagido imediatamente com o fenol **55**, formando o éster intermediário **117** com um ótimo rendimento (97 %). Em seguida, realizou-se a desproteção do grupo fenólico através de uma hidrogenação catalítica com um catalisador de paládio, resultando no intermediário **118**. Este, por fim, foi esterificado com o ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**) através da metodologia com DCC e DMAP, formando o produto **CLSi-7** com 43 % de rendimento.

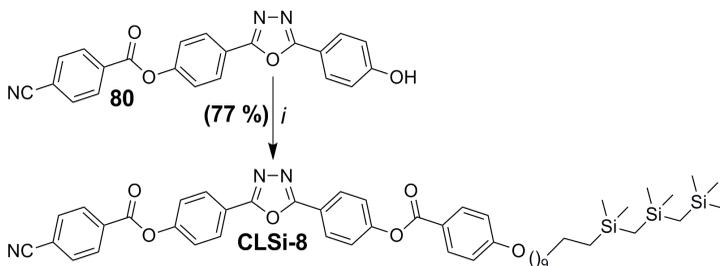
O último produto final sintetizado foi o **CLSi-8**, o qual possui uma cadeia alifática substituída por um grupo polar (-CN). A sua síntese está apresentada no Esquema 40 e utiliza-se de um intermediário fenólico preparado na seção 3.3.1 (Esquema 27). A simples esterificação do fenol **80** utilizando DCC e DMAP fornece o produto final com um bom rendimento (77 %).

Com a etapa de síntese concluída, iniciou-se o estudo térmico, líquido-cristalino e eletroóptico dos materiais, conforme apresentado na seção seguinte.



Reagentes: *i*) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , éter coroa (18-crown-6), butanona; *ii*) KOH , THF , MeOH , H_2O ; *iii*) HCl ; *iv*) SOCl_2 , 2 gotas de DMF ; *v*) TEA seca, DMAP , CH_2Cl_2 seco; *vi*) H_2 , Pd/C (10%), THF ; *vii*) ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), DCC , DMAP , CH_2Cl_2 seco.

Esquema 39. Rota sintética do produto bifenílico **CLSi-7**.



Reagentes: *i*) ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), DCC , DMAP , CH_2Cl_2 seco.

Esquema 40. Síntese do produto **CLSi-8**.

É importante salientar que apesar da ausência de uma discussão sobre a caracterização das moléculas aqui preparadas, a estrutura

molecular de todos os compostos intermediários e finais desta série são consistentes com os dados espectroscópicos (IV, RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si) e ponto de fusão observados. Além disso, a pureza dos produtos finais foi confirmada com o auxílio de análises elementares. Os respectivos dados experimentais estão apresentados na seção experimental.

3.4.2 Estudo das propriedades térmicas, líquido-cristalinas e eletroópticas.

As propriedades térmicas, organizacionais e eletroópticas dos cristais líquidos curvados contendo os grupos migrosegregantes foram investigadas por TGA, DSC, MOLP, XRD e medidas eletroópticas. Os resultados obtidos estão resumidamente apresentados na Tabela 11. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nas análises, além das evidências que levaram a respectiva atribuição de mesofases.

Haja vista a alta complexidade das mesofases formadas por este tipo de moléculas, neste projeto a discussão das medidas eletroópticas foi realizada simultaneamente, complementando os dados obtidos através das demais técnicas. Além disso, é importante salientar que apesar de fornecer dados importantes, a técnica de MOLP pode gerar informações ambíguas para mesofases complexas, as quais precisam ser ratificadas/complementadas por outras técnicas. Conforme será apresentado no decorrer desta discussão, as mesofases dos compostos desta série exibiram texturas não comumente observadas, o que dificultou qualquer tipo de atribuição baseado apenas por MOLP.

Conforme exibido na Tabela 11, através de medidas de DSC e MOLP, observou-se 4 transições térmicas para o composto **CLSi-1**. No resfriamento a partir do líquido isotrópico, observou-se inicialmente uma textura *schlieren* (Figura 82a), a qual é convertida em uma textura do tipo *mosaico* (Figura 82b) após a transição de fase. Prosseguindo-se com o resfriamento ($\approx 115\text{ }^\circ\text{C}$), uma gradativa perda da birrefringência ocorre, resultando em uma textura quase isotrópica (Figura 82c). No aquecimento, esta textura persiste até aproximadamente $145\text{ }^\circ\text{C}$, quando reaparece a textura do tipo *mosaico* (Figura 82d).

Tabela 11. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos contendo o grupo carbossilano.

Composto	Transições ^{a,b} – T/°C[ΔH/kJ mol ⁻¹]	T _{dec} /°C ^c
CLSi-1	Cr – 112,9 [22,2] – DCP – 145,6 [0,1] – Col _{ob} P _{FE} – 170,7 [0,1] – SmC _s P _{FE} – 193,3 [10,5] – Iso	235
CLSi-2	Cr – 112,2 [10,9] – DC (– Col _{ob} – 170^d) – 183,4 [0,8] – SmC _s – 193,4 [8,1] – Iso	244
CLSi-3	Cr – 114,7 [17,5] – DCP _{AF} – 153,1 [0,3] – Col _{ob} – 178,0 [0,1] – SmC _s – 196,4 [10,0] – Iso	225
CLSi-4	Cr – 85,7 [20,0] – Col _{ob} P _{AF} – 134,0 [3,0] – Col _{hex} – 152,9 [2,3] – Iso	227
CLSi-5	Cr – 115,9 [7,5] – Col _{ob} P _{AF} – 141^d – SmX _s P _{FE} – 167^d – SmC _s P _{FE} – 195,6 [5,4] – Iso	239
CLSi-6	Cr – 122,3 [31,5] – Col _{ob} P _{AF} – 143^d – SmC _s P _{FE} – 202,9 [3,2] – Iso	262
CLSi-7	Cr – 143,2 [34,0] – Col _{ob} P _{AF} – 200,9 [0,1] – SmC – 245,8 [5,3] – Iso	242
CLSi-8	Cr – 157,7 [29,8] – SmC – 190^d – SmA – 292,6^e [9,0] – Iso	286

^a Valores entre parênteses referem-se a uma fase monotrópica. *Cr* = fase cristalina; *DC* = mesofase de conglomerado escuro; *Col_{ob}* = mesofase colunar oblíqua; *SmC* = mesofase esmética C; *Col_{hex}* = mesofase colunar hexagonal; *SmX* = mesofase esmética não determinada; *SmA* = mesofase esmética A; *Iso* = líquido isotrópico; *s* = orientação sinclínica entre as camadas; *P* = mesofase polar; *AF* = ordenamento antiferroelétrico; *FE* = ordenamento ferroelétrico.

^b Transição determinada por DSC (temperatura do pico) durante o primeiro ciclo de aquecimento, utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹;

^c Determinado por TGA sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os valores são referentes ao início do processo de decomposição;

^d Determinado por MOLP. Transição não observada por DSC;

^e Transição observada após início de degradação do material.

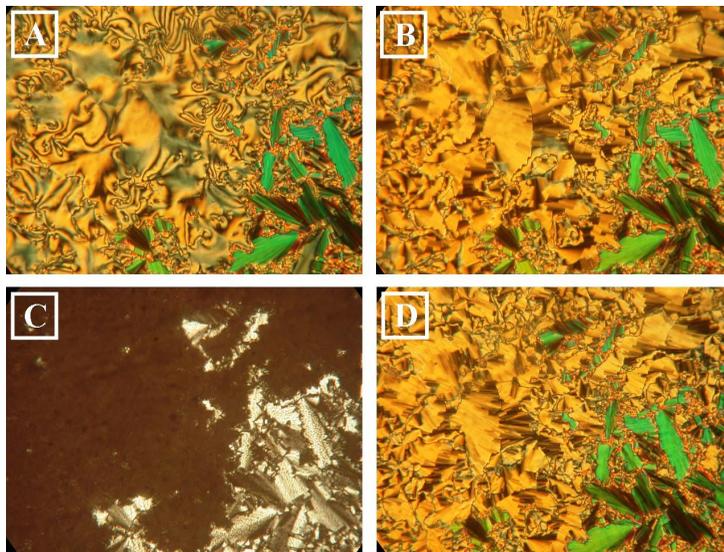


Figura 82. Texturas observadas em MOLP para o composto CLSi-1: a) Textura *schlieren* a 182 °C – resfriamento; b) Textura *mosaico* a 165 °C – resfriamento; c) Granulado quase isotrópico a 110 °C – resfriamento; d) Retorno da textura *mosaico* a 170 °C – aquecimento.

Em paralelo, foram realizadas análises de XRD para as transições de fase determinadas por DSC e MOLP. Devido à alta temperatura de transição para o estado líquido isotrópico, não foi possível realizar a medida de XRD com as moléculas alinhadas por um campo magnético. Deste modo, as amostras foram colocadas sobre uma lâmina de vidro e aquecidas ao estado líquido. Com um lento resfriamento foi possível, para alguns compostos, obter amostras razoavelmente alinhadas devido a um fenômeno de superfície. Os resultados obtidos para o composto CLSi-1 estão exibidos na Figura 83. Os difratogramas a 170 e 140 °C são bastante similares. Nestes, observa-se a presença de reflexões verticais, indicando certo alinhamento dos mesógenos. Além disso, conforme exibido no gráfico θ -scan, estas reflexões (d_1 e d_2) apresentam uma razão matemática d_1/d_2 de aproximadamente 2, sugerindo uma organização em camadas. O gráfico de χ -scan das regiões de mais alto ângulo (não apresentado aqui) indica que, dentro de uma camada, as moléculas se encontram inclinadas, apresentando uma angulação em torno de 53° com relação ao eixo normal à superfície.

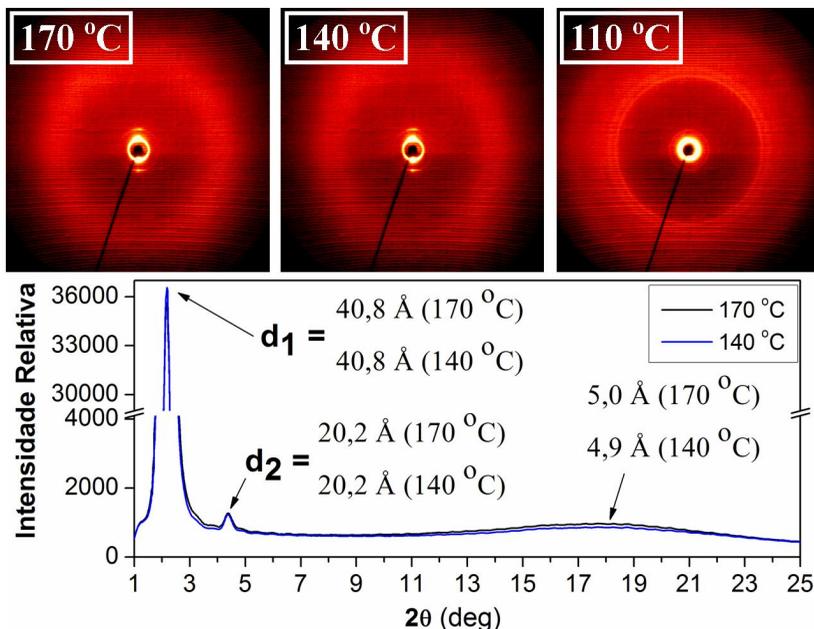


Figura 83. Difratoogramas 2D (acima) e θ -scan (abaixo) para o composto CLSi-1 em diferentes temperaturas.

Portanto, a partir da textura *schlieren* e do padrão de difração, pôde-se atribuir a mesofase a mais alta temperatura como sendo uma SmC. Antes de realizar a atribuição da mesofase situada entre 145 e 170 °C, duas coisas devem ser ressaltadas. A primeira delas é que o diâmetro, ou seja, o volume ocupado pelos grupos carbossilanos, pelas cadeias alifáticas e pelo centro aromático são diferentes. A segunda é que com a diminuição da temperatura, as moléculas tendem a se aproximar uma das outras. Deste modo, a partir de certo momento, os efeitos estéreos começam se tornar elevados, podendo levar a uma ondulação ou até mesmo a modulação das camadas esmélicas,^{51,55,218-220} conforme apresentado a seguir.

Outro fator que pode provocar esta frustração das camadas (ondulação ou modulação) é um ordenamento macroscópico polar, ou seja, ferroeletricidade. Este tipo de ordenamento é instável em sistemas fluidos e as moléculas tentam se rearranjar de modo a tornar nula a polarização no sistema. Além da frustração das camadas, este rearranjo pode dar-se através da formação de hélices ou um alinhamento

antiparalelo das moléculas, gerando um ordenamento antiferroelétrico.^{51,218,219}

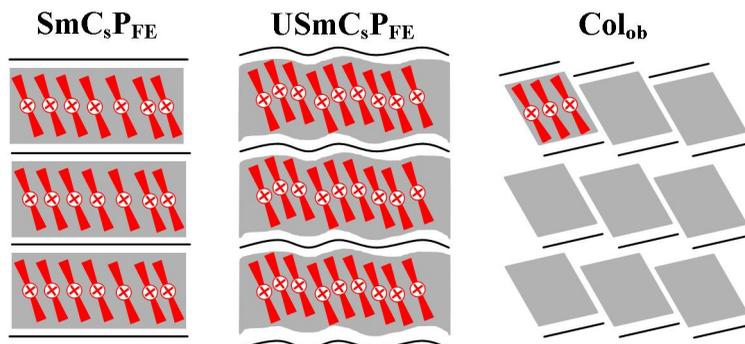


Figura 84. Representação da frustração das camadas. a) fase esmética C; b) início da frustração, levando a uma ondulação da fase esmética; c) o aumento da frustração, resultando na quebra das camadas e formação de uma fase colunar oblíqua.

Portanto, a presença de grupos carbossilanos e a conversão da textura *schlieren* em uma do tipo *mosaico* (Figura 82) levam a crer na modulação da camada esmética, resultando em uma fase colunar oblíqua (Col_{ob}).^{53,55,218,220} É importante salientar que geralmente uma modificação no padrão de XRD é observada na formação da fase Col_{ob}.^{51,218,221} A similaridade do padrão de difração (Figura 83) observado para o composto **CLSi-1** porém, não descarta a organização Col_{ob}, visto que alguns fatores podem dificultar a modificação do padrão de difração. Dentre estes fatores, destacam-se: uma modulação formando grandes blocos, o que resultaria em reflexões muito próximas entre si ou ao feixe de raios-X; baixa modulação da densidade eletrônica, formando picos de reflexão muito fracos e difíceis de serem detectados; ou ainda, uma modulação não uniforme, ou seja blocos de tamanhos variados. Isto resultaria em sinais fracos e alargados, que dificilmente são detectados.

A mesofase a mais baixa temperatura, cuja textura apresenta-se como um granulado opticamente quase isotrópico (Figura 82c), pode ser atribuída com sendo uma fase do tipo conglomerado escuro (DC - dark conglomerate phase) onde as camadas sofrem uma deformação tridimensional, adotando uma conformação do tipo esponja.^{53,222-224} Outra evidência é a perda do alinhamento observado através da análise de XRD na temperatura de 110 °C (Figura 83).

A fim de obter mais informações sobre a organização das moléculas nas mesofases, o composto **CLSi-1** foi submetido a um campo elétrico variado (onda triangular – 10 Hz e 200 Vpp) e os resultados obtidos estão apresentadas na Figura 85.

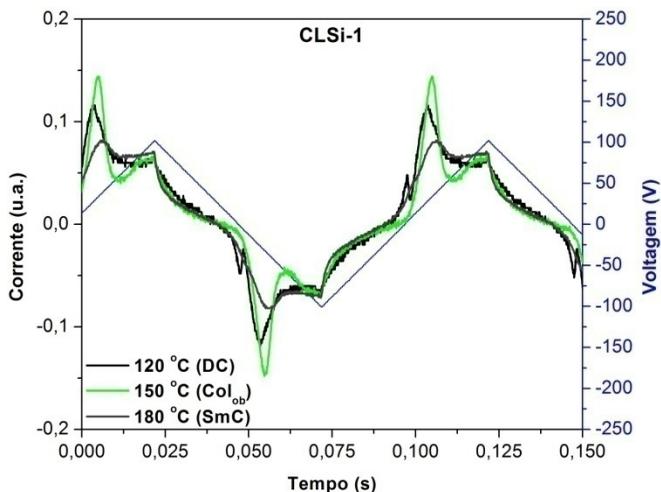


Figura 85. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-1** em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω).

Nas medidas eletroópticas, observou-se a presença de um pico de resposta elétrica para as mesofases SmC e Col_{ob}, indicando a presença de propriedades ferroelétricas nestas fases. Portanto, estas recebem o indicativo P_{FE}, passando a serem designadas como SmCP_{FE} e Col_{ob}P_{FE}, respectivamente. Além disso, isto demonstra que as moléculas estão apontadas para uma mesma direção. Para a fase DC, observa-se a presença de um pequeno pico de resposta elétrica anterior a um pico de maior intensidade. Isto pode ser devido a uma transição a um ordenamento antiferroelétrico. Porém, devido à ausência de dados mais conclusivos, esta atribuição não pôde ser realizada com segurança. De qualquer modo, os resultados confirmam um ordenamento polar e, por isso, a mesofase ganha a designação P (DCP).

Medidas eletroópticas para o composto **CLSi-1** também foram realizadas utilizando um campo elétrico contínuo (dc). Os resultados estão apresentados na Figura 86a.

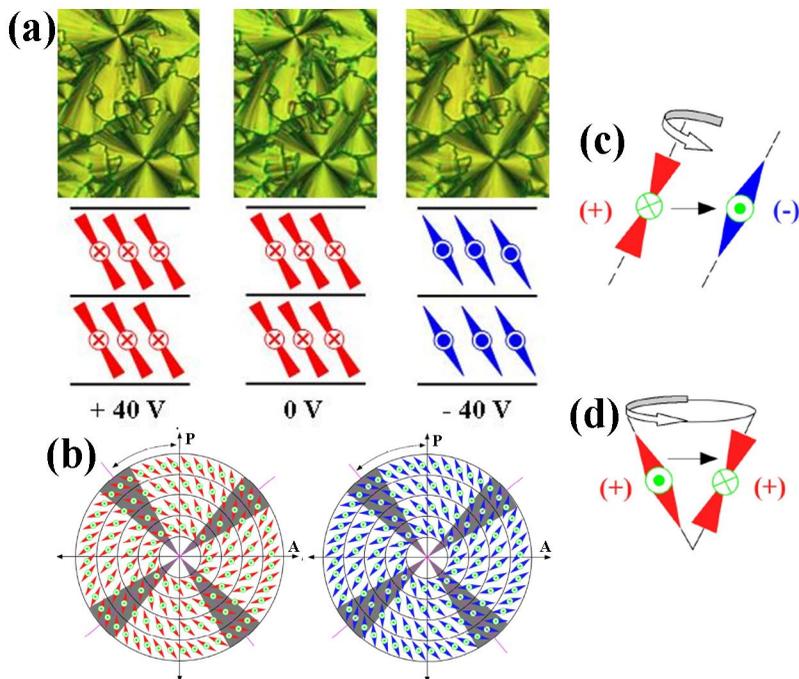


Figura 86. Comportamento eletroóptico do composto CLSi-1 sob campo elétrico contínuo (dc) e representações esquemáticas da organização molecular. (a) texturas observadas com a variação do campo elétrico (fase SmC - 190 °C) e representação molecular dos mesógenos nas camadas; (b) relação entre a inclinação das moléculas nas camadas e posição das faixas de extinção de luz; (c) rotação molecular em torno do próprio eixo; (d) rotação em cone.

Pelas texturas observadas, ou melhor, através da posição dos feixes de extinção de luz (Figura 86a) pode-se afirmar que os mesógenos apresentam uma inclinação sinclínica, ou seja, estão inclinados para o mesmo lado nas diferentes camadas (Figura 86a e b). Observa-se também que com a variação do campo elétrico (0V, +40 V e -40 V), não ocorre uma rotação dos feixes de extinção. Isto indica que a reorientação das moléculas com o campo elétrico ocorre pela rotação em torno do próprio eixo (Figura 86c) ao invés da rotação em cone (Figura 86d). A rotação em torno do próprio eixo pode ser favorecida pela presença dos grupos carbossilanos, os quais promovem um afastamento dos centros curvados e facilitam este tipo de rotação.

Portanto, através dos resultados apresentados acima, um novo complemento na nomenclatura da mesofase SmCP_{FE} pode ser realizado.

Trata-se do subscrito “s”, o qual informa a organização sinclínica, resultando na nomenclatura final $\text{SmC}_s\text{P}_{\text{FE}}$. Portanto, na Figura 87 estão apresentadas as organizações moleculares nas mesofases observadas para o produto **CLS-1**. É importante ressaltar que na ilustração da fase tipo esponja (DC), apenas uma camada de moléculas está representada.

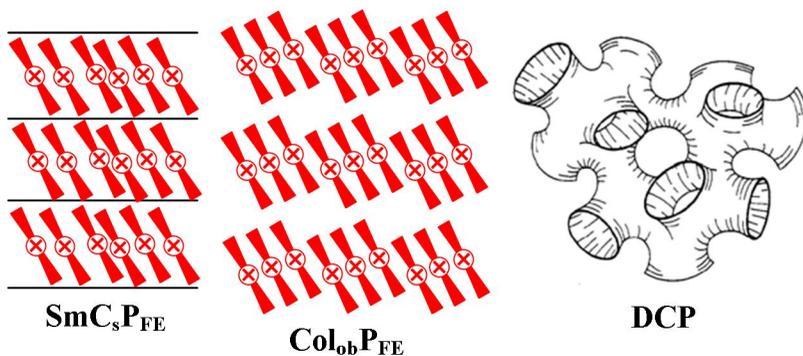


Figura 87. Mesofases apresentadas pelo composto **CLSi-1**.

O segundo produto curvado contendo grupo carbossilano, o **CLSi-2**, apresentou um comportamento térmico complexo. No aquecimento, conforme apresentado na Tabela 11 e na Figura 88, o composto apresenta um comportamento normal, fundindo em $112,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para uma mesofase DC, transitando para uma mesofase SmC em $183,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para o líquido isotrópico em $193,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. No resfriamento, porém, algo inusitado foi observado. Em $189,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, o composto entra na mesofase SmC, permanecendo nesta até $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando se converte numa fase Col_{ob} , o que é observado pela conversão da textura *schlieren* para a do tipo *mosaico*. Esta transição não existiu no primeiro aquecimento e não é observada em nenhum momento por DSC. Continuando-se com o resfriamento, em $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ o material perde gradativamente a birrefringência entrando em uma mesofase do tipo conglomerado escuro (DC), permanecendo nesta até a cristalização do material em torno de $81\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caso a amostra volte a ser aquecida, ela sofre as mesmas transições térmicas que no primeiro aquecimento. Se, ao invés de resfriar a amostra até o estado cristalino, ela tivesse sido resfriada até a mesofase Col_{ob} e reaquecida, em $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ o composto volta a fase SmC e passa ao líquido isotrópico em $193,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Porém, caso a amostra atingisse a mesofase DC e fosse reaquecida, então não se observa mais a fase Col_{ob} , permanecendo na fase DC até $183,4\text{ }^{\circ}\text{C}$,

Resultados e Discussões

quando ela se transforma na fase SmC, similarmente ao observado no primeiro aquecimento.

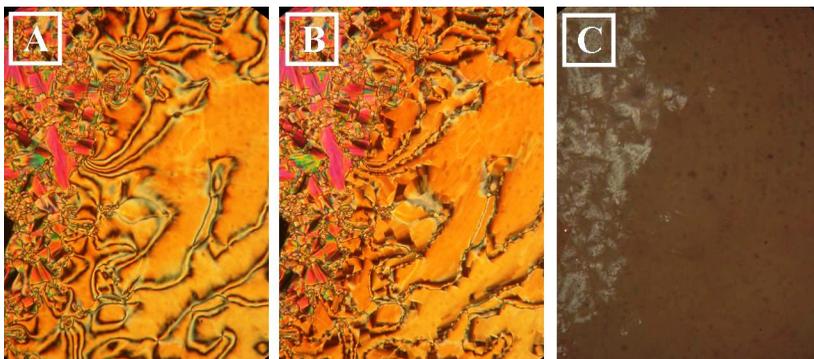
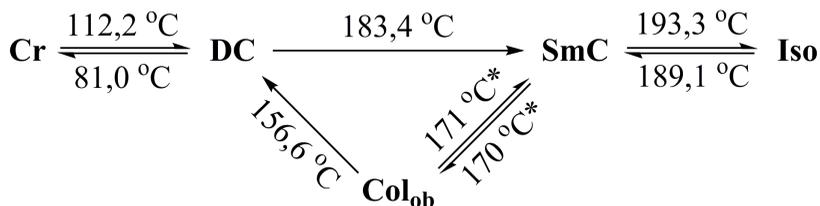


Figura 88. Transições térmicas (acima) e texturas (abaixo) apresentadas pelo composto **CLSi-2**. (1), (3) e (4) no aquecimento e (2) no resfriamento.

*Transições observadas apenas por MOLP. No resfriamento: (a) Textura *schlieren* a 178 °C; (b) Textura *mosaico* a 167 °C; (c) Textura granulada quase isotrópica a 150 °C.

Este comportamento térmico indica que a fase Col_{ob} é bastante instável, sendo observada apenas no resfriamento. Uma vez que esta organização é convertida em outra, ela não volta a aparecer caso a amostra seja reaquecida.

A fim de obter mais informações sobre a organização das moléculas na mesofase, medidas de XRD foram realizadas. Novamente aqui não foi possível realizar o alinhamento dos mesógenos utilizando um campo magnético. Os difratogramas 2D obtidos foram extremamente semelhantes nas temperaturas medidas, por isso na Figura 89 está exibido apenas o difratograma medido a 170 °C (completo e baixo ângulo). Nestes, percebe-se a total ausência de alinhamento das amostras. Além disso, semelhantemente ao apresentado para o composto **CLSi-1**, não houve o aparecimento de outros picos de reflexão do difratograma 2D para a fase Col_{ob} . Na Figura 89 também é apresentado

o θ -scan, demonstrado a grande similaridade com a variação de temperatura.

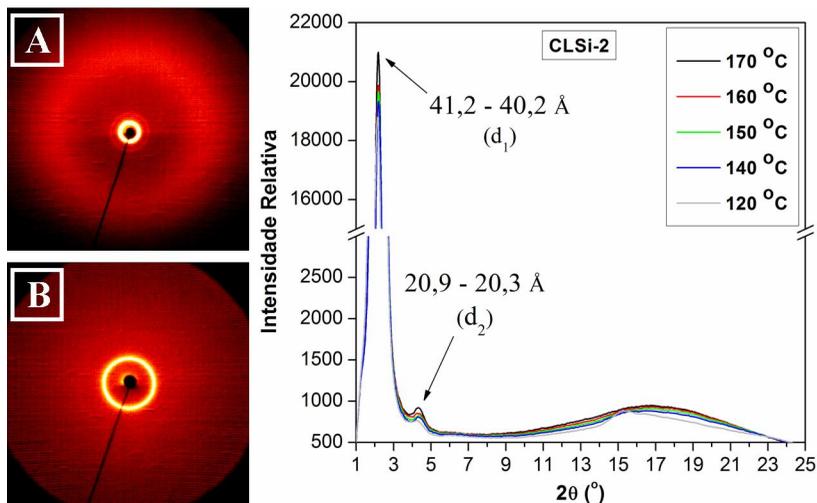


Figura 89. Difratograma 2D completo (A) e baixo ângulo (B) para o produto **CLSi-2** na temperatura de 170 °C. A direita, θ -scan nas temperaturas de 170, 160, 150, 140 e 120 °C.

No gráfico de θ -scan nota-se a presença de dois picos de refração a baixo ângulo (d_1 e d_2). Devido à pequena variação destes com a temperatura e nas diferentes mesofases, apresentou-se a faixa de valores entre 170 e 120 °C. De qualquer modo, observa-se que a razão matemática d_1/d_2 é de aproximadamente 2, confirmando uma organização em camadas. Além disso, o primeiro pico (d_1) mostra que o tamanho das camadas varia de 41,2 a 40,2 Å. Este valor é praticamente igual ao apresentado pelo composto **CLSi-1**, o qual apresenta um comprimento molecular (L) de 64,0 Å*, 7 Å a mais do que o composto **CLSi-2** ($L = 56,7$ Å)*. O mesmo valor de d_1 , apesar da grande diferença no valor de L , é atribuído a um alinhamento antiparalelo dos mesógenos, conforme apresentado na Figura 90, onde a cadeia mais curta fica alojada no espaço disponível entre as cadeias longas contendo o grupo carbossilano. Este alinhamento antiparalelo fortalece a hipótese de segregação das diferentes regiões das moléculas (cadeia alifática, grupo carbossilano e região aromática).

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

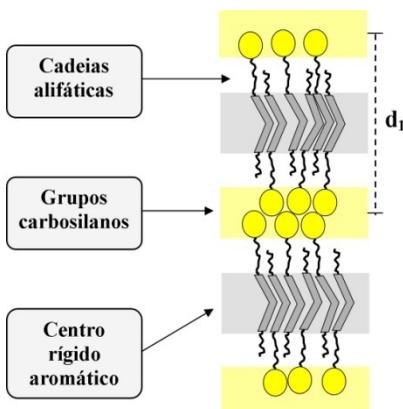


Figura 90. Representação do alinhamento antiparalelo dos mesógenos resultando em uma estrutura triplamente segregada (região dos grupos carboxilanos, região das cadeias alifáticas e região do centro rígido aromático).

Medidas elétricas para o composto **CLSi-2** mostraram a ausência de um ordenamento polar nas fases DC e Col_{ob}. Para a fase SmC, houve a presença de um pico de resposta elétrica. Porém a ferroeletricidade não pode ser confirmada, visto que o pico também está presente no estado líquido isotrópico, indicando a presença de impurezas iônicas. Medidas utilizando campo elétrico contínuo também foram realizadas, sendo os resultados bastante semelhantes aos apresentados para o produto **CLSi-1** (Figura 86). Deste modo, sobre a fase SmC, podemos apenas inferir um ordenamento sinclínico (SmC_s), cuja reorientação através da influência de um campo elétrico é realizada através da rotação em torno do próprio eixo molecular.

O terceiro produto sintetizado neste projeto (**CLSi-3**) possui um grupo segregante reduzido, com somente dois átomos de Si. Apesar desta diminuição, o produto apresenta um comportamento térmico bastante semelhante ao composto **CLSi-1**, conforme apresentado na Tabela 11. No aquecimento, o produto funde em 114,7 °C para uma fase DC, a qual perdura até 153,1 °C, quando as moléculas se reorganizam em uma fase do tipo Col_{ob}. Prosseguindo-se com o aquecimento, em 178,0 °C ocorre a transição para a mesofase SmC e, finalmente em 196,4 °C para o líquido isotrópico. Semelhantemente ao ocorrido com os dois compostos apresentados anteriormente, no resfriamento observa-se uma grande histerese térmica nas transições entre as fases Col_{ob} - DC

(32 °C) e DC – Cr (≈ 16 °C). Isto faz com que as transições ocorram somente em 121,2 e 98,3 °C, respectivamente.

As texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-3** são iguais às exibidas pelos produtos **CLSi-1** (Figura 82) e **CLSi2** (Figura 88), e portanto não serão exibidas novamente aqui. As tentativas de alinhamento do material na superfície de uma lâmina de vidro não foram bem sucedidas. Conseqüentemente, as medidas de XRD resultaram em difratogramas 2D semelhantes aos apresentados pelo produto **CLSi-2**. Novamente aqui, não houve diferenciação significativa nos difratogramas com a variação de temperatura. A análise do gráfico de θ -scan apresenta os dois picos de refração d_1 e d_2 , cuja razão matemática (d_1/d_2) é aproximadamente 2, o que confirma uma organização em camadas. Além disso, o valor de d_1 determinado por XRD foi de aproximadamente 37,9 Å.

Comparando-se os valores de comprimento molecular (L) dos compostos **CLSi-3** e **CLSi-1** ($L = 60,9$ e $64,0$ Å)* e dos respectivos valores de d_1 determinado por XRD ($d_1 = 37,9$ e $40,8$ Å) pode-se afirmar que o incremento de um grupo $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ no grupo carbossilano promove um aumento de aproximadamente 3,1 Å no L. Enquanto isso, o mesmo incremento gera um aumento de apenas 2,9 Å no tamanho da camada (d_1). Comportamento semelhante para moléculas contendo grupos carbossilanos já foi reportado por Zhang *et al.*⁵⁸. No artigo em questão, moléculas com grupos carbossilanos lineares contendo de 1 a 4 átomos de Si (grupos $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2$) foram estudadas. Os autores determinaram um aumento de 3,03 no valor de L e de 3,0 no valor de d_1 para cada grupo $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ adicionado. Este valores foram bem próximos aos encontrados para a comparação entre as moléculas **CLSi-3** e **CLSi-1**. Os autores afirmam ainda que este incremento corrobora com uma organização antiparalela dos mesógenos, onde uma interdigitação completa dos grupos silil é a hipótese mais provável.

Medidas elétricas para o composto **CLSi-3** apontam para uma ausência de um ordenamento polar para as fases Col_{ob} e SmC devido a falta de picos de resposta sob aplicação de uma onda triangular (10Hz e 200 V_{pp} - cela de 6 µm revestida por poliimida). Por outro lado, conforme apresentado na Figura 91, a fase DC exhibe dois picos a cada meio período, indicando um ordenamento polar antiferroelétrico. Conseqüentemente, a fase DC passa a ser designada como DCP_{AF}.

* O comprimento molecular (L) foi estimado utilizando o software ChemBio3D Ultra, versão 11.0.1.

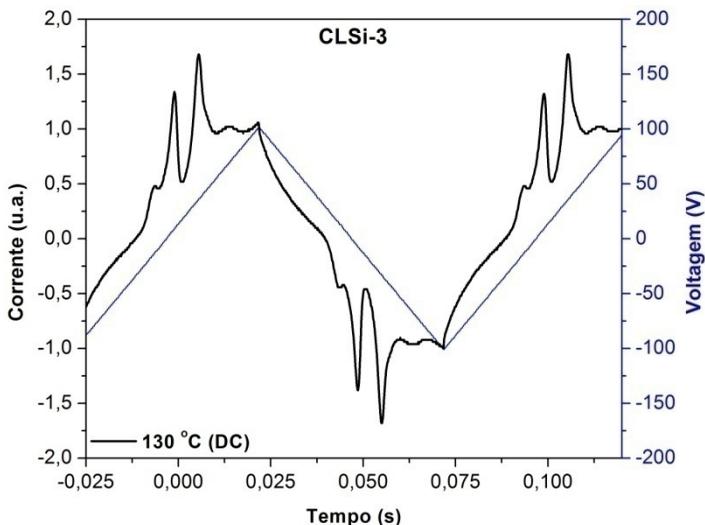


Figura 91. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-3** a 130 °C (mesofase DC) (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω).

A utilização de campo elétrico contínuo demonstra um alinhamento sinclínico para a mesofase SmC, sendo então denominada de SmCs (resultados semelhantes ao apresentado na Figura 86 para o produto **CLSi-1**).

A inserção de um segundo grupo carbossilano resulta em propriedades bastante interessantes, conforme descrito na Tabela 11 para o composto **CLSi-4**. A presença deste segundo grupo segregante promoveu uma diminuição na temperatura de fusão e também na faixa de temperaturas do estado líquido-cristalino. Deste modo, o composto **CLSi-4** funde em 86,9 °C para uma fase Col_{ob}, transita em 134,6 °C para uma fase hexagonal colunar e em 152,6 °C para o líquido isotrópico.

No resfriamento a partir do estado líquido, uma textura focal cônica com regiões de crescimento dendrítico (Figura 92a e b) é observada por MOLP, indicando uma organização hexagonal colunar dos mesógenos. Essa textura permanece até aproximadamente 130 °C, quando ela é lentamente convertida numa fase do tipo mosaico. Esta transição de texturas é lenta, levando aproximadamente 30 °C até estar completa (Figura 92c-e). A comparação desta textura com as texturas apresentadas pelas moléculas até o momento indica uma organização do tipo Col_{ob}. Continuando-se o resfriamento, a textura torna-se fracamente

birrefringente em torno de 70 °C (Figura 92f). A extrema viscosidade apresentada pelo material indica a cristalização do material.

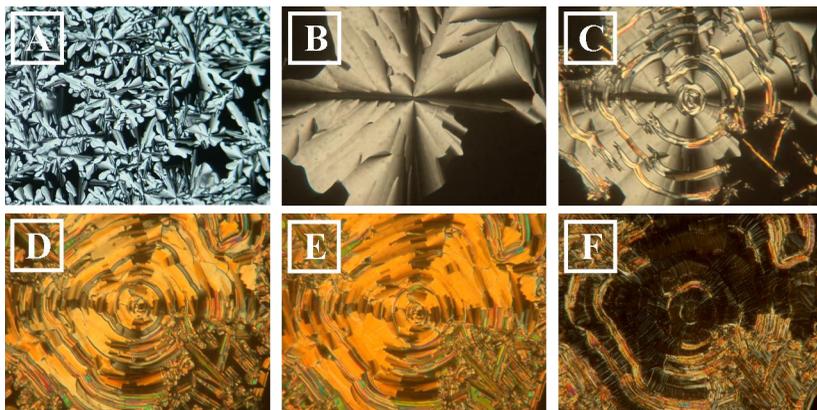


Figura 92. Texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-4** no resfriamento: a) 150 °C; b) 150 °C; c) 140 °C; d) 133 °C; e) 85 °C; d) 60 °C.

Medidas de XRD para o composto **CLSi-4** foram realizadas e os resultados são exibidos na Figura 93 e Figura 94. Conforme observado, o padrão hexagonal encontrado no difratograma a 150 °C (Figura 93) confirma a organização colunar hexagonal da mesofase a temperatura mais elevada. A partir dos dados obtidos no difratograma e seguindo a metodologia apresentada na seção 3.2.2, determinou-se o volume molecular ($V_{\text{mol}} = 1,79 \text{ nm}^3$) e o volume de cela ($V_{\text{cel}} = 12,34 \text{ nm}^3$). Com isso, após as devidas transformações, determinou-se que, na temperatura de 150 °C, cada disco é composto por aproximadamente 6 moléculas de **CLSi-4**. Isto resulta em um empacotamento molecular conforme esquematizado na Figura 93, onde os “blocos” de moléculas apresentam-se rotacionalmente desordenados.⁵¹

A análise de difratometria de raios-X da mesofase observada a 100 °C também foi realizada e está apresentada na Figura 94. O padrão de difração lembra o de uma fase Col_{ob} . Esta atribuição, porém, não pode ser realizada com segurança, visto que os picos também podem ser atribuídos a vestígios da mesofase Col_{hex} observada a temperaturas mais elevadas (conforme observado pela lenta conversão da textura em MOLP). De qualquer forma, através da razão matemática entre os picos de reflexão encontrados no gráfico de θ -scan (d_1/d_2 e d_1/d_3 aproximadamente 2 e 3, respectivamente), um ordenamento em camadas pôde ser confirmado. Este resultado é semelhante ao encontrado para as

Resultados e Discussões

moléculas anteriormente apresentadas e, aliado a textura observada por MOLP, indica fortemente uma mesofase Col_{ob} .

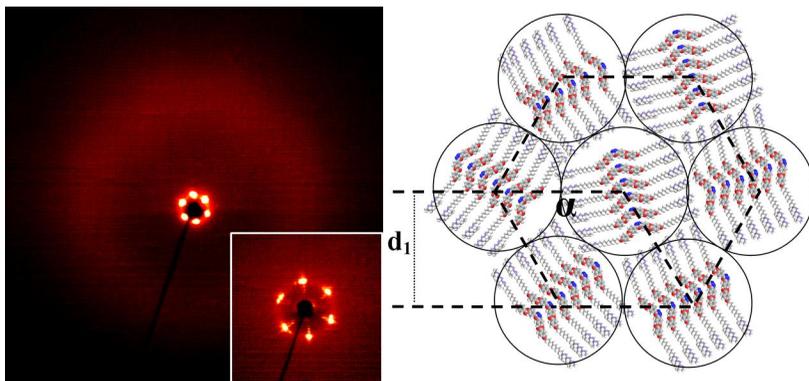


Figura 93. Difratoograma 2D para o composto **CLSi-4** na temperatura de 150 °C, ratificando uma mesofase colunar hexagonal (Col_{hex}). No detalhe do XRD está apresentado o XRD a baixo ângulo. À direita, uma representação da organização das moléculas da fase Col_{hex} .

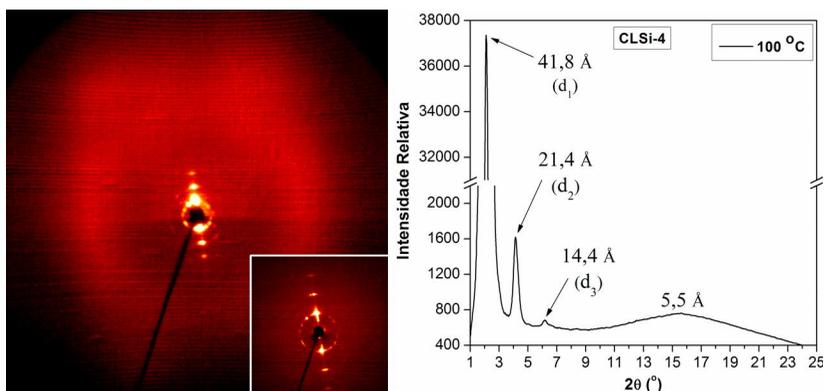


Figura 94. Difratoograma 2D para o composto **CLSi-4** na temperatura de 100 °C. No detalhe está apresentado o XRD a baixo ângulo. À direita, o gráfico de θ -scan obtido a 100 °C.

O composto **CLSi-4** foi submetido a um campo elétrico variado (onda triangular) e, para a mesofase Col_{ob} , observou-se a presença de dois picos de resposta elétrica, apontando um ordenamento antiferroelétrico (Figura 95). Portanto, a respectiva mesofase recebeu a designação de $Col_{ob}P_{AF}$. Para a fase Col_{hex} não houve formação de picos.

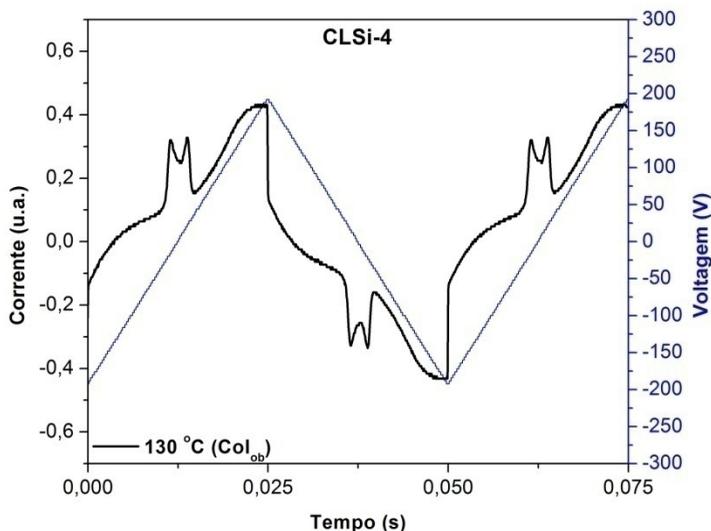


Figura 95. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-4** a 130 °C (mesofase Col_{ob}) (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 20 Hz, 380 V_{pp} e 5k Ω).

A próxima molécula a ser discutida, a **CLSi-5**, foi a primeira a apresentar algum tipo de modificação do centro rígido. Conforme será discutido aqui, a inversão do grupo éster promoveu uma mudança nas propriedades térmicas do material. De acordo com os dados exibidos na Tabela 11, quatro transições térmicas foram observadas por MOLP. Destas, apenas duas foram visíveis por DSC. No aquecimento, o material funde para uma mesofase Col_{ob} em 115,9 °C e permanece nesta até chegar a 141 °C, quando transita para uma fase SmX. O motivo da nomenclatura SmX será discutido mais adiante. Prosseguindo-se com o aquecimento, ao atingir 167 °C, o material passa para uma fase SmC e, em 202,9 °C, para o estado líquido isotrópico. Portanto, numa primeira análise, percebe-se que com a inversão do grupo éster, a fase DC não foi mais observada.

No resfriamento a partir do estado líquido (Figura 96), observou-se uma textura *schlieren* para a mesofase SmC, permanecendo até a transição de fase em 166 °C. A partir desse momento, uma grande oscilação da textura iniciou, porém ainda observou-se a textura *schlieren*. Caso a amostra voltasse a ser aquecida acima de 167 °C, esta grande oscilação cessava, voltando a ocorrer após resfriamento abaixo de 166 °C. Este fenômeno permaneceu ativo até a 140 °C, quando houve

Resultados e Discussões

a formação de uma textura do tipo *mosaico* com baixa birrefringência. Prosseguindo-se com o resfriamento, ocorreu a cristalização do material em 101,5 °C.

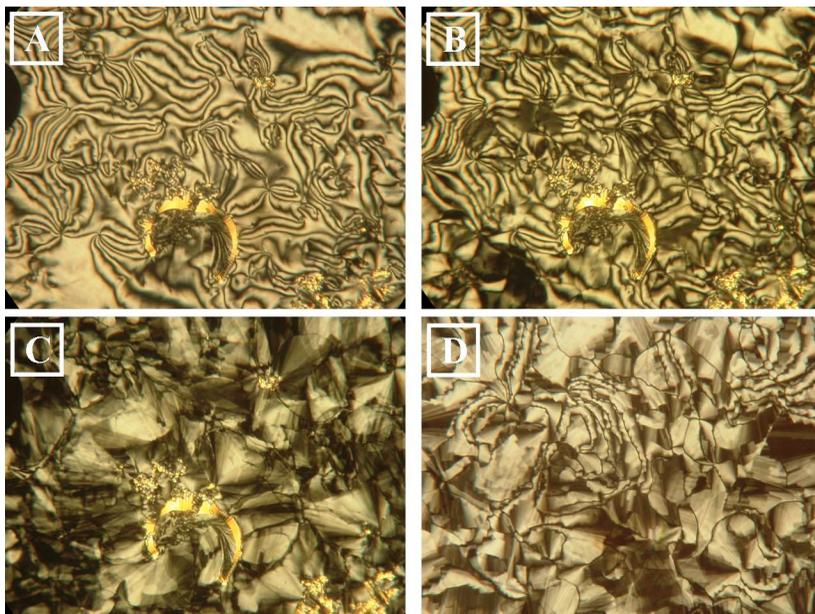


Figura 96. Texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-5** no resfriamento: a) 180 °C; b) 165 °C; c) 136 °C; d) 137 °C (outra região da lâmina de vidro).

Medidas de XRD (2D e θ -scan a baixo ângulo) foram realizadas nas temperaturas de 180, 140 e 110 °C, e os resultados estão exibidos na Figura 97. Conforme apresentado, não houve uma diferença significativa nos difratogramas a 180 e 140 °C, apenas uma leve variação nos valores dos picos de reflexões, o que é normal e frequentemente observado. Além disso, de modo análogo ao observado para as outras moléculas, a posição dos picos indica um ordenamento em camadas. Deste modo, as medidas de raios-X ainda não permitem realizar a diferenciação das mesofases SmC e SmX. Por outro lado, os difratogramas a baixo ângulo na temperatura de 110 °C (Figura 97b e θ -scan) mostraram a presença de dois picos em ângulos mais baixos (d_{10} e d_{01}) além de mais dois picos em ângulos levemente mais elevados (d_{20} e d_{02}). Isto corrobora com uma mesofase como a Col_{ob}, conforme observado por MOLP.

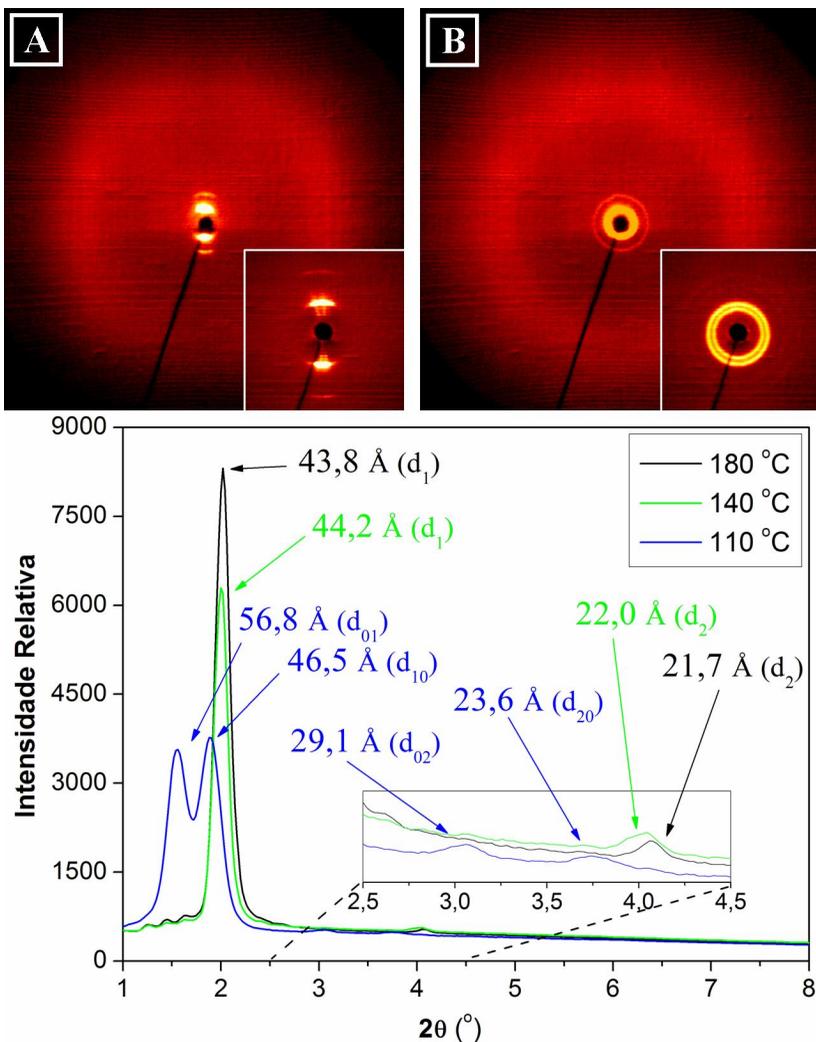


Figura 97. Difratogramas 2D (baixo ângulo no detalhe) e θ -scan (baixo ângulo) para o composto **CLSi-5**. Difratogramas 2D a 180 e 140 °C são semelhantes e apresentados em (A) enquanto a 110 °C está em (B).

Medidas elétricas para o composto **CLSi-5** (Figura 98) mostram um ordenamento polar das mesofases SmX e SmC, as quais passam a ser denominadas de SmXP_{FE} e SmCP_{FE}. Por outro lado, a presença de dois picos de resposta elétrica na temperatura de 120 °C demonstra um

Resultados e Discussões

ordenamento antiferroelétrico na mesofase Col_{ob} , a qual recebe o indicador $P_{FE} (Col_{ob}P_{FE})$.

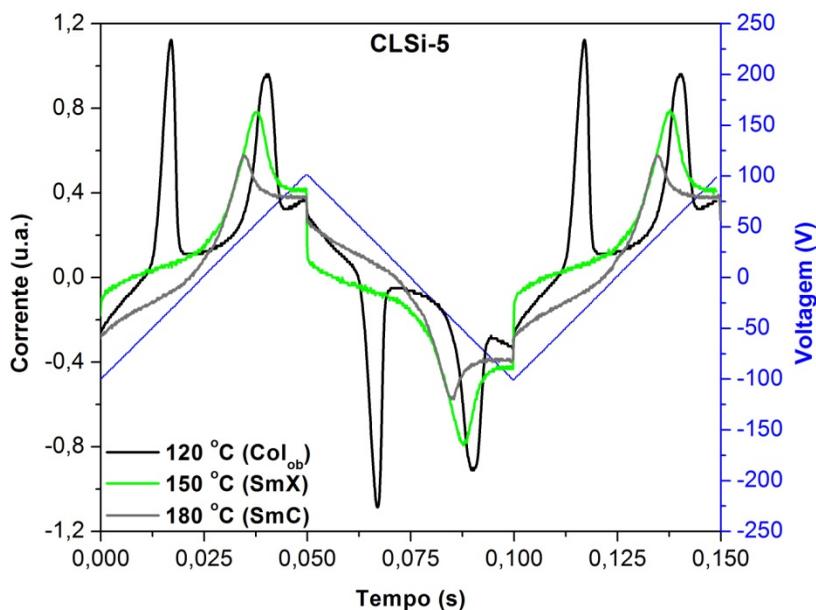


Figura 98. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-5** em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω).

Medidas eletroópticas utilizando um campo elétrico contínuo indicam uma orientação sinclínica dos mesógenos nas mesofases $SmXP_{FE}$ e $SmCP_{FE}$ (Figura 99). Portanto, com os dados obtidos até o momento para as diferentes análises realizadas, nenhuma diferença significativa foi observada entre as mesofases SmX_sP_{FE} e SmC_sP_{FE} . Deste modo, não é possível afirmar se a oscilação da textura observada por MOLP é decorrente de alguma transição de fase ou apenas de algum rearranjo ou movimentação das moléculas devido ao decréscimo de temperatura, porém mantendo a mesma organização. De qualquer forma, a fim de evitar qualquer atribuição errônea, prefere-se manter a nomenclatura SmC_sP_{FE} para a mesofase observada entre 141 e 167 $^{\circ}\text{C}$ no aquecimento.

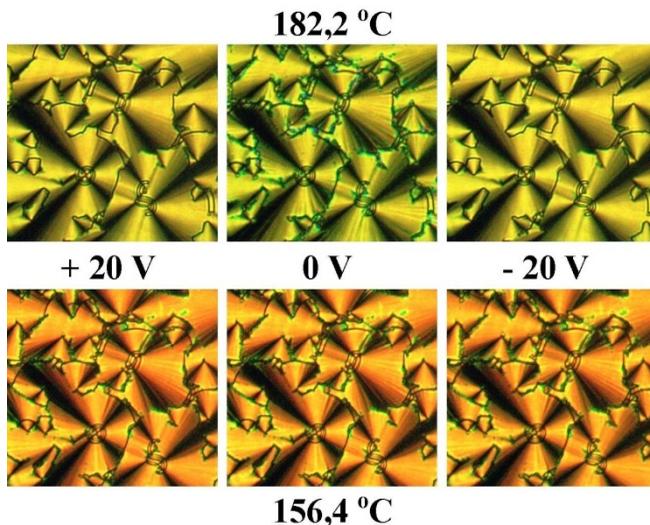


Figura 99. Comportamento eletroóptico das mesofases $\text{SmX}_s\text{P}_{\text{FE}}$ e $\text{SmC}_s\text{P}_{\text{FE}}$ do composto **CLSi-5** sob campo elétrico contínuo (dc). A posição dos feixes de extinção indica um ordenamento sinclínico e a não rotação destes com a variação do campo elétrico é atribuída à rotação em torno do próprio eixo molecular.

O segundo produto contendo alterações no centro rígido foi o **CLSi-6**, o qual apresenta o grupo éster oposto ao **CLSi-5** invertido. O novo produto funde para uma mesofase Col_{ob} em 122,3 °C e para uma fase SmC em 143 °C. Esta última não é observada por DSC. Prosseguindo-se com o aquecimento, ocorre a transição para o estado líquido isotrópico em 202,9 °C. Portanto, uma grande semelhança nas temperaturas de transição entre os compostos **CLSi-6** e **CLSi-5** é observada. Conforme será discutido no decorrer dos próximos parágrafos, a maior diferença entre os dois produtos é a ausência da fase SmX observada para o **CLSi-5**.

No resfriamento a partir do estado líquido, foi observada a predominância de uma textura *schlieren* (Figura 100). Esta se manteve até 142 °C, quando houve a sua conversão em uma textura do tipo *mosaico*, confirmando a transição da mesofase SmC para uma Col_{ob} . Por volta de 106 °C uma gradativa diminuição da birrefringência é observada, a qual aliada ao fato de não ser mais possível movimentar a lamínula de vidro, indica a solidificação do material.

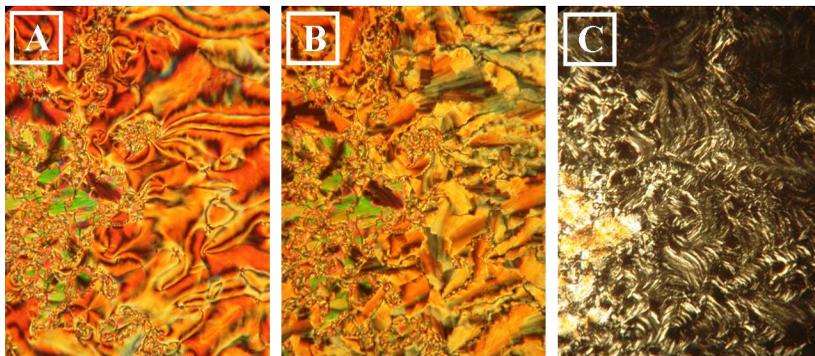


Figura 100. Texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-6** no resfriamento: a) 150 °C; b) 121 °C; c) 106 °C.

Análises de difratometria de raios-X (2D e θ -scan) para o composto **CLSi-6** (Figura 101) novamente mostram a grande semelhança dos resultados para as mesofases SmC e Col_{ob} . Estas análises mostram ainda que, em 160 °C, a inclinação molecular dentro das camadas é de 38°, enquanto que em 130 °C, a inclinação é de 42°.

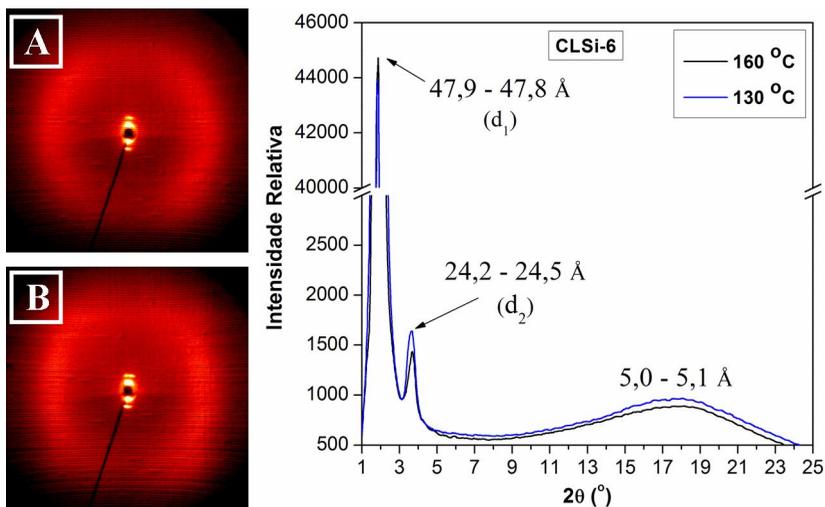


Figura 101. Difratogramas 2D (esquerda) e θ -scan (direita) para o composto **CLSi-6** nas temperaturas de 160 °C (A) e 130 °C (B).

De modo análogo ao apresentado pelo composto **CLSi-5**, as medidas eletroópticas para o composto **CLSi-6** (Figura 102) mostram claramente um comportamento polar ferroelétrico na mesofase SmC e

antiferroelétrico na mesofase Col_{ob} . Além disso, medidas utilizando campo elétrico contínuo apresentam resultados exatamente iguais aos observados na Figura 99 para o composto **CLSi-5**, confirmando um alinhamento sinclínico das moléculas em ambas as mesofases. Portanto, também para o composto **CLSi-6**, as mesofases recebem a denominação $Col_{ob}P_{AF}$ e SmC_sP_{FE} .

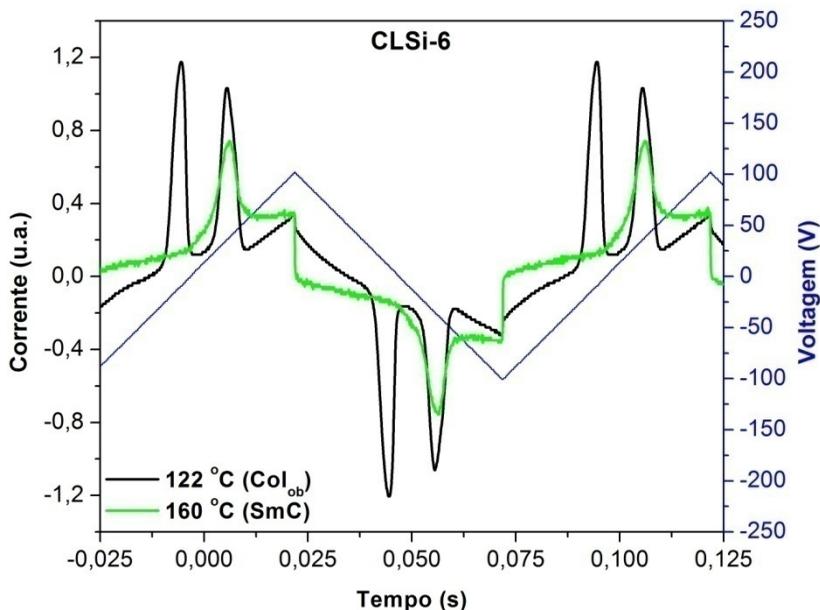


Figura 102. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-6** em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 V_{pp} e 5k Ω).

O alongamento do centro rígido através da colocação de um grupo bifenil, gerou o produto **CLSi-7**. Este alongamento promoveu um leve aumento na estabilidade das propriedades líquido-cristalinas. Por outro lado, elevou as temperaturas de fusão e transição para o estado líquido isotrópico (Tabela 11). No aquecimento, o produto funde em 143,2 °C para uma fase Col_{ob} , permanecendo nesta até 200,9 °C, quando transita para uma mesofase SmC. Prosseguindo com o aquecimento, o material passa para o estado líquido isotrópico em 245,8 °C. No resfriamento, conforme ocorrido até o momento para os outros compostos, texturas típicas para as mesofases Col_{ob} (*moisaco*) e SmC (*schlieren*) foram observadas (Figura 103).

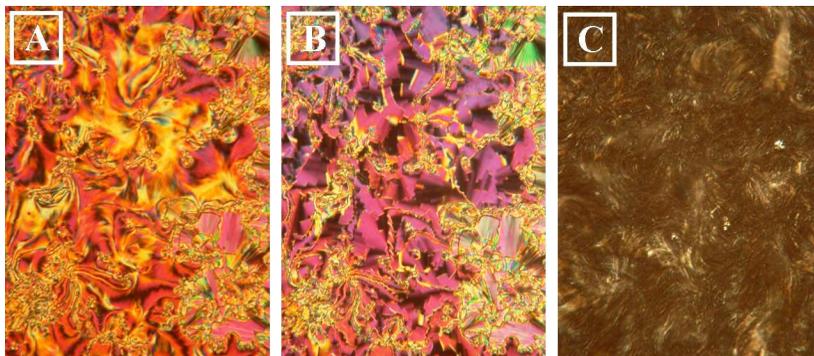


Figura 103. Texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-7** no resfriamento: a) 212 °C; b) 198 °C; c) 128 °C.

Medidas eletroópticas (Figura 104) demonstraram o ordenamento antiferroelétrico da mesofase Co_{ob} do produto **CLSi-7**. Em contrapartida, para a mesofase SmC , a baixa intensidade do pico bem como o seu grande alargamento não permitem realizar uma atribuição segura da ferroeletricidade. Conseqüentemente, é preferível não realizar nenhuma atribuição quanto à polaridade da mesofase.

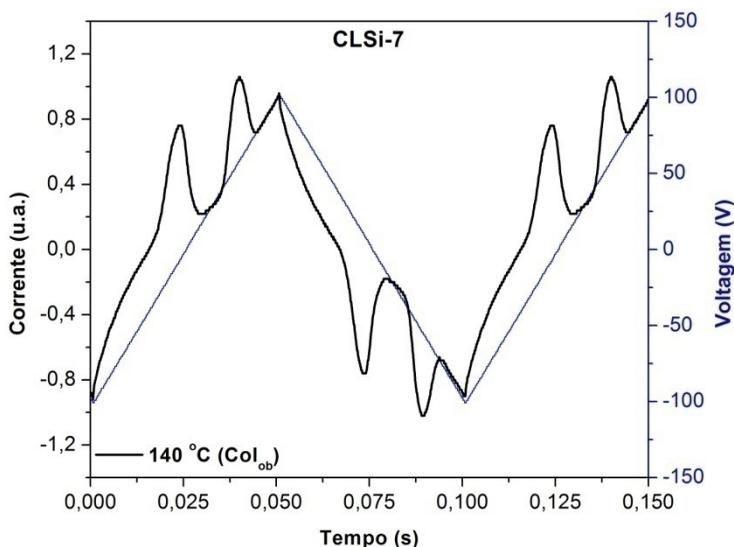


Figura 104. Medidas eletroópticas para o produto **CLSi-7** em temperaturas variadas (cela de 6 μm revestida por poliimida sob uma onda triangular de 10 Hz, 200 Vpp e 5k Ω).

Devido a alta temperatura de transição para o estado líquido, não foi possível realizar medidas de XRD para o composto **CLSi-7**. Deste modo, as atribuições das mesofases tiveram de ser realizadas exclusivamente a partir das texturas observadas por MOLP e das medidas eletroópticas, além de comparações com as propriedades térmicas das moléculas anteriores.

O último composto desta série, o **CLSi-8**, teve uma cadeia alcóxi substituída por um grupo ciano (-CN). O resultado foi o maior ponto de fusão e a temperatura de transição para o estado líquido mais elevada dentre os compostos da série. Devido a estas temperaturas elevadas, não foi possível realizar estudos de XRD nem estudos eletroópticos. Portanto, este material foi estudado exclusivamente por MOLP.

No aquecimento, o material fundiu para uma mesofase SmC em 157,7 °C. Prosseguindo com o aquecimento, houve uma transição para uma mesofase SmA em 190 °C, a qual não foi visualizada através da técnica de DSC. Nesta mesofase, observou-se a formação de uma textura do tipo *oily streaks* (Figura 105a), a qual é um forte indicativo de organização SmA. Prosseguindo-se com o aquecimento, o produto transita para o estado líquido isotrópico em 292,6 °C. A análise de TGA informa um início de decomposição em 286 °C, porém por MOLP praticamente nada de degradação foi observada até a transição ao estado líquido. No resfriamento, observou-se o crescimento de *bâtonnets* (Figura 105b), os quais coalescem formando uma textura *fan-shaped* em certas regiões. De qualquer forma, grandes áreas de alinhamento homeotrópico ainda puderam ser observadas (Figura 105c). Continuando-se com o resfriamento, em torno de 190 °C, a região inicialmente homeotrópica assume uma coloração acinzentada, com uma textura que lembra uma *schileren* (Figura 105d). Observa-se ainda, que nesta transição da mesofase SmA para a SmC, a região de textura *fan-shaped* não é convertida para uma textura de leque-quebrado, como normalmente ocorre. Pelo contrário, a textura permanece a mesma, apenas com a formação de estrias. Isto normalmente é observado em mesofases quirais.¹² De qualquer forma, devido a impossibilidade técnica de realizar medidas de XRD e eletroópticas, a mesofase será denominada simplesmente de SmC. Resfriando-se a amostra ainda mais, em torno de 146 °C, ela retorna ao estado cristalino.

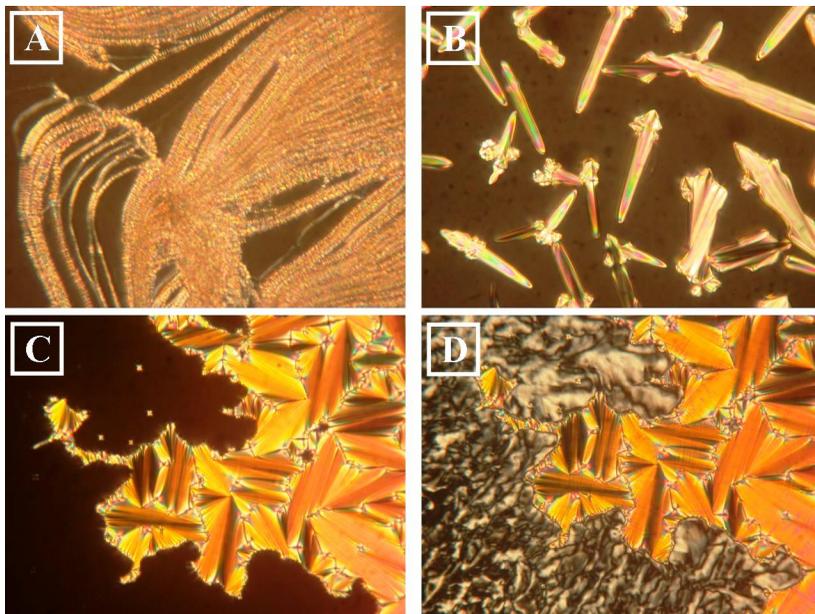


Figura 105. Texturas observadas em MOLP para o composto **CLSi-8**: a) 265 °C – aquecimento; b) 295 °C – resfriamento; c) 199 °C – resfriamento; d) 176 °C – resfriamento.

De modo geral, para os compostos desta série, houve predominância de mesofases do tipo DC, Col_{ob} e SmC. As mesofases SmC apresentaram um comportamento polar variado, porém, quase sempre com um alinhamento sinclínico dos mesógenos entre as camadas. Além disso, a reorientação molecular sofrida devido à variação do campo elétrico foi em torno do próprio eixo molecular. Com relação à fase Col_{ob}, estas apresentaram preferencialmente um ordenamento antiferroelétrico. Na transição entre a fase Col_{ob} e a fase DC notou-se uma histerese térmica de aproximadamente 30 °C, o que não é normalmente observado em transições entre diferentes fases líquido-cristalinas. Por fim, apesar de variadas modificações estruturais (tamanho de cadeia, tamanho de grupo segregante, inversão de grupo éster, etc.), as moléculas da série **CLSi** apresentaram, em geral, propriedades semelhantes, com temperaturas de transição e mesofases similares.

As moléculas da série **CLSi** apresentam uma boa estabilidade térmica, conforme apresentado na Tabela 11. De modo geral, os compostos iniciam o processo de degradação entre 225 e 245 °C, com

exceção das moléculas **CLSi-6** e **CLSi8**, as quais se decompõem em 262 e 286 °C. Vale ressaltar que estes valores são referentes ao início da perda de massa e não ao valor do “onset” de perda de massa.

4 CONCLUSÃO

Cinquenta e nove novas moléculas derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído foram planejadas e sintetizadas com êxito. As estruturas dos intermediários e de todos os produtos finais foram devidamente caracterizadas por técnicas espectrométricas de IV, RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si e análise elementar de CHN. As propriedades térmicas e líquido-cristalinas dos materiais foram investigadas por MOLP, DSC, TGA, XRD a temperatura variada e, em alguns casos, por medidas eletroópticas. Em paralelo, alguns produtos finais tiveram suas propriedades fotofísicas estudadas por espectroscopia de absorção e emissão em solução e em estado sólido.

No primeiro projeto apresentado na tese, vinte e nove moléculas iônicas e não iônicas, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol ou uma ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$ foram preparadas. As modificações estruturais planejadas (curvatura molecular, variado número de contra-íons e cadeias alifáticas, tipo do contra-íon, posição da carga, etc) foram realizadas com êxito. Um estudo sistemático permitiu demonstrar que cada parâmetro estrutural altera as propriedades térmicas e líquido-cristalinas de uma forma diferente. De modo geral, houve uma predominância de um mesomorfismo SmA, variando entre uma organização mono ou bicamada, dependendo da morfologia molecular. Também foi demonstrado que as respectivas modificações estruturais afetaram simultaneamente a absorção e a emissão de energia luminosa na região do UV-vis, além do rendimento quântico de fluorescência.

O segundo projeto apresentou a síntese de doze moléculas planas planejadas almejando a obtenção de materiais luminescentes e formadores de mesofases colunares. Foi demonstrado que ligações do tipo imina não são aplicáveis a este tipo de material devido à fácil decomposição da molécula, a qual retorna aos seus reagentes de partida. Por outro lado, as ligações amida conferem os requisitos necessários para uma auto-associação molecular. Os produtos formados apresentaram uma faixa variada de mesomorfismo (de 19,8 até 196,3 °C), porém com predominância da mesofase Col_{hex} . Medidas de XRD forneceram uma estimativa de um número médio de 1,7 a 2,5 moléculas por disco. Medidas fotofísicas em solução apresentaram um máximo de absorção em torno de 310 nm e de emissão em 380 nm, com variações dependentes de alterações na estrutura molecular. Estas alterações também afetaram o rendimento quântico de fluorescência em solução, que variou entre 0,163 e 0,601 (em relação ao padrão PBD). Medidas fotofísicas na forma de filme confirmaram a fluorescência dos materiais

também no estado sólido, com uma intensidade decrescente com o aumento de temperatura.

O terceiro projeto desenvolvido nesta tese relata a síntese de dez moléculas levemente curvadas devido à utilização do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído e apresentando um centro rígido e cadeias alifática reduzidas, a fim de favorecer a formação de mesofases nemáticas. O estudo das propriedades líquido-cristalinas mostrou que praticamente todos os produtos apresentaram a mesofase N. Além disso, análises de RXD com amostras alinhadas por campo magnético permitiram a observação de clusters cibotáticos do tipo SmC para algumas mesofase N. Apesar disso, medidas eletroópticas não foram conclusivas com relação à biaxialidade das mesofases, seja por ausência de picos de resposta elétrica, seja pela presença de picos relacionados a impurezas iônicas.

O quarto e último projeto desenvolvido nesta tese também utiliza o heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído para conferir uma curvatura à estrutura molecular. Oito novas moléculas curvadas e contendo grupos segregantes foram sintetizadas almejando a formação de mesofases polares. Análises de MOLP, DSC e XRD mostraram um comportamento mesomórfico complexo e com texturas incomuns. Houve uma predominância das fases SmC e Col_{ob}, porém fases DC, Col_{hex} e SmA também foram observadas. Medidas eletroópticas confirmaram um ordenamento ferro ou antiferroelétrico de algumas mesofases.

Portanto, de modo geral, as idéias propostas foram alcanças com êxito. Além disso, acredita-se que este grande volume de trabalho, o qual abrangeu vários ramos dos cristais líquidos, contribuiu para uma melhor compreensão dos efeitos que determinadas mudanças e/ou utilização de certo grupos provocam sobre as propriedades micro e macroscópicas de certos cristais líquidos.

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de IV foram medidos em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283. Foram realizados utilizando pastilhas de KBr ou na forma de filme.

5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si (RMN)

Os espectros de RMN- ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400-MHz ou em um Varian VXR 400-MHz. Quando descrito, os espectros de RMN- ^1H e ^{13}C foram medidos em um espectrômetro Bruker AC-200F operando em 200 MHz. Os espectros de RMN- ^{29}Si foram obtidos em um espectrômetro Varian VXR 400-MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm) e são relativos ao tetrametilsilano (TMS).

5.1.3 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar (CHN) foi realizada utilizando um instrumento Carlo Erba modelo E-1110 ou um Leco CHNS-932.

5.1.4 Pontos de Fusão e Texturas

Os pontos de fusão, transições de mesofases e texturas mesomórfica foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 ou em um Nikon Optiphot 2, ambos acoplados a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. As fotografias das texturas foram tiradas com uma câmera digital modelo Nikon Coolpix 995 ou Olympus DP73.

5.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transição bem como os respectivos valores de ΔH foram determinados utilizando um instrumento da marca TA equipado com um módulo Q2000 ou um Perkin Elmer DSC-7. Foram utilizadas taxas de aquecimento/resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e um fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} .

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As temperaturas de decomposição foram determinadas em um instrumento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50. Foram utilizadas taxas de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e um fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} .

5.1.7 Espectrometria de Absorção no UV-vis e de fluorescência

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram medidos utilizando um espectrofotômetro da marca SpectroVision UV-Vis e modelo DB-1880S. Já os espectros de fluorescência e excitação foram medidos em um espectrofotômetro Hitachi-F-4500.

5.1.8 Difratometria de Raios-X (XRD)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando dois equipamentos diferentes. Para as moléculas estudadas na seção 3.1, as medidas foram realizadas com o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), com uma potência aplicada de 1.2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de 2° até 30° (ângulo 2θ) e os feixes difratados foram coletados com o detector "X'Celerator". A preparação das amostras foi realizada pelo aquecimento de uma pequena quantidade do composto estudado sobre uma lâmina de vidro, localizada sobre uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 – Anton Paar). As medidas foram realizadas no aquecimento e/ou no resfriamento, dependendo da necessidade.

Para as moléculas estudadas nas seções 3.2, 3.3 e 3.4, utilizou-se um detector 2D (HI-STAR, Siemens AG). O alinhamento das amostras contidas em capilares finos foi geralmente obtido pelo lento resfriamento a partir do estado líquido ($0,1 - 1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sob a influência de um campo magnético ($B \approx 1\text{ T}$). Para as amostras com altas temperaturas de transição, utilizou-se o método descrito para as moléculas da seção 3.1, com o feixe de raios-X incidido paralelamente com relação à superfície.

5.1.9 Medidas eletroópticas

Medidas eletroópticas foram realizadas utilizando um setup caseiro formado por: Microscópio equipado com luz polarizada e uma placa de aquecimento controlado; gerador de onda (33220 A, Agilent); osciloscópio (TDS 2014, Tektronix), amplificador de sinais; e resistência em cascata (Typ 1435, FLC Electronics).

Foram também utilizadas celas comerciais da marca E.H.C. (Japão). Estas são formadas por duas placas de vidro recobertas por ITO, com uma área de medição de 1 cm^2 . As celas utilizadas apresentavam um espaçamento entre as placas de vidro de $6 \mu\text{m}$ e a superfície interna recoberta por uma camada de poliimida para melhor orientação das amostras.

5.2 MONTAGEM E PREENCHIMENTO DAS CELAS UTILIZADAS NOS ESTUDOS ELETROÓPTICOS

Antes de realizar as medidas eletroópticas apresentadas nesta tese, algumas etapas para a preparação das celas tiveram de ser realizadas. As celas comerciais adquiridas (E.C.H, Japão) são conforme as apresentadas na Figura 106a.

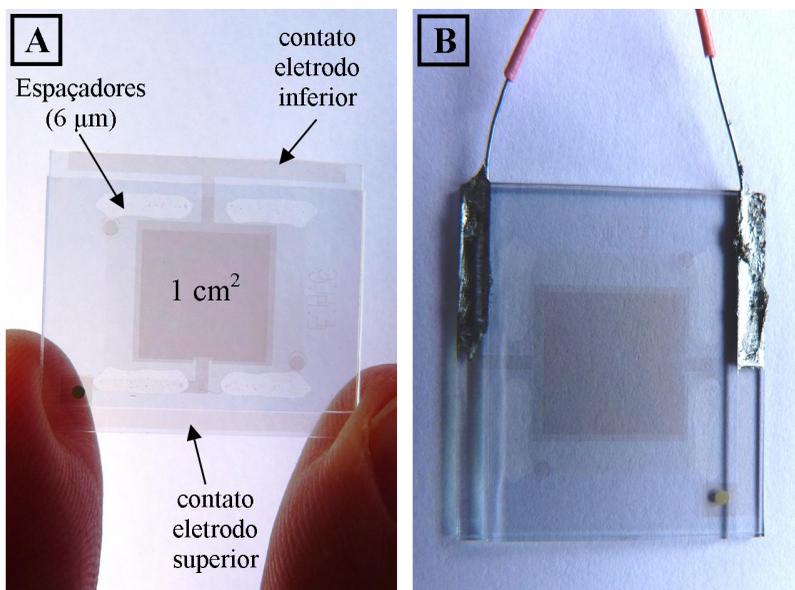


Figura 106. Montagem das celas utilizada nas medidas eletroópticas.

Conforme observado na Figura 106, a lâmina de vidro inferior é ligeiramente maior do que a lamina superior. Isto permite a exposição das regiões de contato dos eletrodos superiores e inferiores. Nestas regiões foram então soldados fios de cobre, resultando na cela apresentada na Figura 106b. Na etapa seguinte, a cela foi posicionada sobre uma chapa de aquecimento controlado, permitindo selecionar a temperatura desejada, a qual varia de acordo com o produto a ser analisado. Em seguida, o material é adicionado sólido na borda lateral da cela (Figura 107a) e o sistema aquecido acima da temperatura de transição para o estado líquido. O composto derrete e, através da capilaridade, lentamente preenche o espaço interno da cela (Figura 107b). A cela é então lentamente resfriada até solidificação do material.

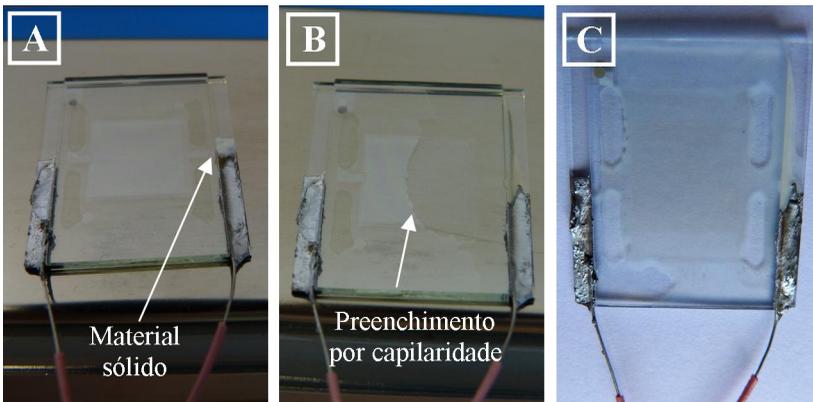


Figura 107. Preenchimento da cela.

Por fim, uma pequena fita é presa na região das soldas elétricas a fim de proteger os contatos elétricos. No final de todo esse processo, a cela fica conforme apresentado na Figura 108.

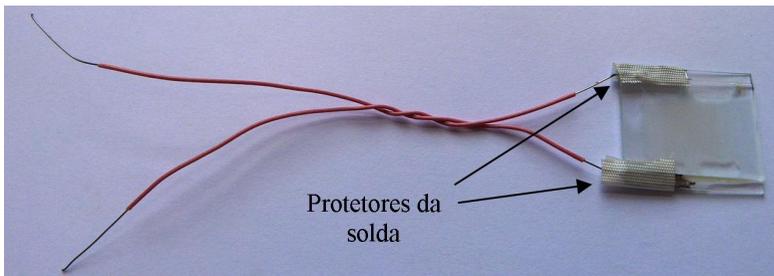
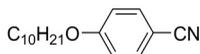


Figura 108. Cella pronta para realizar as medidas eletroópticas.

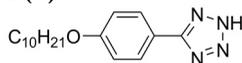
5.3 SÍNTESE

4-deciloibenzonitrila (2)



Em balão fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 4,88 g (40,9 mmol) de 4-hidroxibenzonitrila (**1**), 8,53 mL (40,9 mmol) de brometo de dodecila, 14,10 g (102,2 mmol) de K_2CO_3 e 200 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 22 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em éter etílico e lavado com solução aquosa de NaOH 5% (1 x 50 ml), com solução de HCl 5% (1 x 50 ml), H_2O (1 x 50 ml) e seca com Na_2SO_4 anidro. O solvente foi retirado com auxílio de rotaevaporador, rendendo 9,53 g (90 %) de um líquido levemente amarelado que solidifica lentamente. **p.f.**: 31.0 – 32.6 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{max}cm^{-1}$: 2917, 1851, 2215 ($C\equiv N$), 1604, 1504, 1468, 1406, 1296, 1255, 1166, 1120, 1034, 824. **RMN- 1H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.25 – 1.35 (m, 12H, $-CH_2-$), 1.46 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.80 (qui, $J = 6.8$ Hz, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 4.00 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14.10, 22.65, 25.90, 28.95, 29.29, 29.51, 31.86, 68.41, 103.45, 115.16, 119.26, 136.96, 162.49.

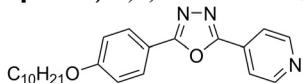
5-(4-deciloxifenil)tetrazol (3)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-deciloibenzonitrila (**2**) (9,51 g; 36,6 mmol), a NaN_3 (7,14 g; 109,9 mmol), o NH_4Cl (5,88 g; 109,9 mmol) e 100 mL de DMF e foi mantido a agitação e refluxo por 20 horas. Após esse período a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 400 mL de água/gelo e acidificada a $pH \approx 3$ com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido branco obtido foi filtrado e lavado com bastante água e recristalizado em acetona, rendendo 9,43 g (85 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 153.5 – 154.8 °C (lit. 154.9 – 155.0 °C)¹⁹. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{max}cm^{-1}$: 2920, 2857, 2549, 2467, 1903, 1615, 1493, 1461, 1402, 1254, 1168, 1045, 988, 829. **RMN- 1H** ($CDCl_3 + DMSO-d_6$) δ ppm: 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.24 – 1.40 (m, 12H, $-CH_2-$), 1.50 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.81 (qui, $J = 8.1$ Hz, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 7.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-**

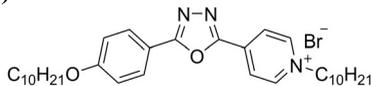
^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) δ ppm: 13.63, 22.07, 25.39, 28.58, 28.70, 28.94, 31.28, 67.64, 114.51, 115.94, 128.28.

2-(4-deciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (4)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2) foram adicionados 1,00 g (8,13 mmol) do ácido isonicotínico junto de 5 mL de SOCl_2 . A suspensão foi refluxada por 4 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl_2 retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 2,46 g de 5-(4-deciloxifenil)tetrazol (3) (8,13 mmol) e 15 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 20 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água/gelo e basificada a $\text{pH} \approx 10$ com solução aquosa de NaOH 10 %. O precipitado foi filtrado e lavado com bastante água e recristalizado em isopropanol/ H_2O , rendendo 2.86 g (93 %) de um sólido branco. **p.f.**: 94.8 – 95.4 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2916, 2854, 1608, 1570, 1536, 1494, 1475, 1414, 1398, 1325, 1301, 1259, 1179, 1062, 1016, 989, 834, 741. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.20 – 1.43 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.47 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (qui, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.97 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 8.07 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.34, 22.90, 26.21, 29.32, 29.54, 29.59, 29.78, 32.12, 68.58, 115.33, 115.66, 120.46, 129.17, 131.43, 151.04, 162.45, 162.65, 165.76.

Brometo de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-10-Br)

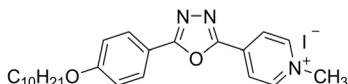


Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 2-(4-deciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (4) (1,50 g; 3,96 mmol), o 1-bromodecano (1,65 mL; 7,92 mmol) e 20 mL de acetonitrila, sendo agitado e refluxado por 26 horas. Após esse período a solução foi então resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de éter etílico, filtrada e lavado com mais éter etílico. O composto foi dissolvido em etanol a quente e a precipitação foi forçada pela adição de éter etílico, rendendo 1,71 g (72 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: Cr – 181.9 °C – SmA – 193 °C

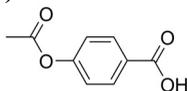
Seção Experimental

– dec. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2918, 2849, 1641, 1609, 1488, 1468, 1433, 1311, 1262, 1176, 838. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.15 – 1.53 (m, 28H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.08 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pir}^+$), 4.05 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.08 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Pir^+CH_2-), 7.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.69 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, Pir-H), 9.70 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.06, 14.09, 22.61, 22.64, 25.94, 26.13, 29.03, 29.19, 29.31, 29.33, 29.39, 29.52, 31.77, 31.86, 31.92, 62.51, 68.49, 114.10, 115.38, 124.18, 129.63, 138.03, 146.36, 159.56, 163.19, 167.40. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{BrN}_3\text{O}_2$: Calculado: C 65,98; H 8,39; N 7,00 %; Obtido: C 65,63; H 8,76; N 6,82 %.

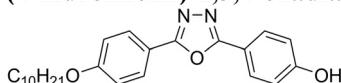
Iodeto de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-I)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 1,80 g (4,75 mmol) de 2-(4-deciloifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (**4**), 1,49 mL (23,7 mmol) de iodometano e 150 mL de acetonitrila. A solução foi agitada na temperatura de 70 °C por 24 horas. Após este período, a solução foi concentrada no rotaevaporador para a retirada do solvente e do reagente em excesso. A purificação foi feita através da maceração em heptano fervente, rendendo 2,35 g (95 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 192 °C (dec). **IV** (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2916, 2850, 1646, 1608, 1487, 1469, 1311, 1262, 1175, 838. **RMN-¹H** ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20 – 1.39 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.64 (s, 3H, Pir^+CH_3), 7.08 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, Pir-H), 9.45 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 14.01, 22.38, 25.68, 28.78, 28.99, 29.05, 29.23, 29.25, 31.58, 48.62, 68.23, 114.16, 115.23, 123.96, 129.37, 137.61, 147.02, 159.69, 162.90, 166.84. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{IN}_3\text{O}_2$: Calculado: C 55,28; H 6,19; N 8,06 %; Obtido: C 55,47; H 6,56; N 8,11 %.

Ácido 4-acetoxibenzóico (6)

Em um balão de fundo redondo foram dissolvidos 10,30 g (74,6 mmol) de ácido 4-hidroxibenzóico (**5**) em 50 mL de uma mistura piridina/anidrido acético (1:1). A solução foi agitada a temperatura ambiente por 1 hora, sendo em seguida vertida em 500 mL de água gelada e o pH foi ajustado a aproximadamente 2 com HCl concentrado. O produto foi extraído da fase aquosa com acetato de etila (3 x 150 mL). A fase orgânica combinada foi seca com NaSO₄ anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. Recristalização em acetato de etila rendeu 10,76 g (80 %) de um sólido cristalino puro. **p.f.**: 184.5 – 186.1 °C (lit. 187 – 192 °C)²²⁵. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3079 (COO-H), 3008, 2943, 2839, 2676, 2559, 1754 (C=O), 1686 (C=O), 1603, 1505, 1428, 1376, 1318, 1293, 1219, 1198, 1164, 1027, 1103, 1020, 921, 866. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 2.33 (s, 3H, -COOCH₃), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 21.17, 121.79, 127.05, 131.91, 154.98, 168.84, 171.21.

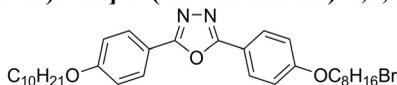
2-(4-deciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (7)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂) foram adicionados 1,05 g (5,83 mmol) do ácido 4-acetoxibenzóico (**1**) junto de 5 mL de SOCl₂. A suspensão foi refluxada por 6 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl₂ retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 1,68 g de 5-(4-deciloxifenil)tetrazol (**3**) (5,55 mmol) e 15 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 20 horas. Após este período, a temperatura foi abaixada a 70 °C e foram adicionados ao balão 0,98 g (17,5 mmol) de KOH, 50 mL de metanol e 10 mL de água, sendo a agitação mantida nesta temperatura por mais 20 horas. Por fim, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água/gelo e acidificada a pH \approx 1 com solução aquosa de HCl 10 %. O precipitado foi filtrado, lavado com bastante água e recristalizado em acetonitrila/H₂O, rendendo 1.94 g (89 %) de cristais amarelados. **p.f.**: 158.9 – 160.0 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3110 (OH), 2922, 2851, 1610, 1584, 1494, 1469, 1386, 1311, 1290, 1262, 1172, 1101, 1014, 850, 838, 746. **RMN-¹H** (CDCl₃ + gotas de DMSO-d₆) δ ppm:

Seção Experimental

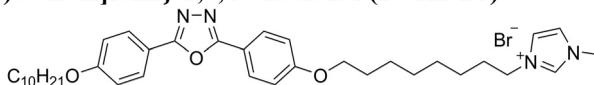
0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃), 1.21 – 1.40 (m, 12H, -CH₂-), 1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.03 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, -CH₂O-), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 14.30, 22.83, 26.14, 29.27, 29.46, 29.51, 29.69, 32.03, 68.42, 115.10, 115.26, 116.39, 116.49, 128.61, 128.80, 160.83, 161.92, 164.07, 164.57.

2-[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-5-(4-deciloixifenil)-1,3,4-oxadiazol (8)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 3,00 g (7,61 mmol) de 2-(4-deciloixifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (7), 4,20 mL (22,8 mmol) de 1,8-dibromooctano, 2,10 g (15,2 mmol) de K₂CO₃ e 150 mL de butanona. A suspensão foi aquecida a 70 °C e agitada nessa temperatura por 20 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada, o sólido lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi macerado em hexano, filtrado e lavado com mais hexano, rendendo 3,87 g (87%) do composto puro. **p.f.**: 116.1 – 117.7 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2941, 2921, 2869, 2853, 1612, 1496, 1473, 1419, 1394, 1314, 1301, 1257, 1175, 1125, 1103, 1069, 1016, 926, 835, 742. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃), 1.25 – 1.53 (m, 22H, -CH₂-), 1.72 – 1.90 (m, 6H, -CH₂-), 3.41 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, -CH₂Br), 4.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, -CH₂O-), 7.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.36, 22.91, 26.14, 26.23, 28.31, 28.90, 29.32, 29.37, 29.55, 29.60, 29.79, 32.13, 32.99, 34.22, 68.38, 68.49, 115.14, 116.56, 116.62, 128.76, 161.97, 162.03, 164.32, 164.34.

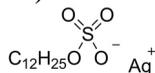
Brometo de 2-(4-deciloixifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazoi)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (1-8Im-Br)



Em um balão de 25 mL equipado com condensador, foram adicionados 2,00 g (3,42 mmol) de 2-[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-5-(4-deciloixifenil)-1,3,4-oxadiazol (8) junto de 15 mL de 1-metilimidazol. A suspensão foi irradiada com microondas com uma potência inicial de 50 W e mantendo a temperatura de 90 °C por dois períodos de 5 minutos. Ao

final, a suspensão foi vertida em mL de 400 mL de éter etílico e filtrada. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna utilizando sílica e mistura de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (gradiente de 99:1 até 80:20) como eluente, rendendo 2,01 g (88 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: Cr – 144.2 °C – SmA – 225.7 °C – I. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 3146, 3080, 2942, 2920, 2868, 2853, 1611, 1496, 1473, 1419, 1314, 1301, 1258, 1174, 1014, 835, 742, 702, 676. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.25 – 1.49 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.93 (m, 2H, $\text{Im}^+\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 4.01 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.12 (s, 3H, $\text{Im}-\text{CH}_3$), 4.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, Im^+CH_2-), 7.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, Im-H), 7.52 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, Im-H), 8.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 10.26 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.33, 22.89, 26.04, 26.19, 26.36, 29.08, 29.21, 29.24, 29.34, 29.52, 29.58, 29.75, 29.77, 30.46, 32.09, 37.02, 50.34, 68.33, 68.49, 115.16, 115.18, 116.38, 116.45, 122.08, 123.72, 128.72, 137.69, 161.98, 162.07, 164.30, 164.36. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{BrN}_4\text{O}_3$: Calculado: C 64,76; H 7,70; N 8,39 %; Obtido: C 65,00; H 8,18; N 7,95 %.

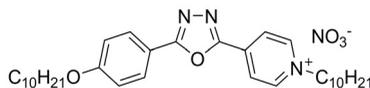
Dodecilsulfato de prata (AgDS)



Em um béquer de 100 mL foram adicionados 5,76 g (20,0 mmol) de dodecilsulfato de sódio junto de 50 mL de água destilada. Após tudo entrar em solução, foram adicionados 3,38 g (20,0 mmol) de AgNO_3 sólido. Houve formação de precipitado e a suspensão agitada por mais 30 minutos, sendo filtrado após este período. O sólido foi então transferido para um béquer contendo 25 mL de água, agitado intensamente por 5 minutos e filtrado. Este processo foi repetido mais 2 vezes. Após secagem, rendeu 3,42 g (46%) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 147 °C (dec.). **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2955, 2921, 2867, 2850, 1477, 1469, 1213, 1152, 1096, 1056, 1010, 965, 951, 834, 722, 612, 592. **RMN-¹H** (Metanol- d_4 – 50 MHz) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.24 – 1.45 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$), 3.99 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$). **RMN-¹³C** (Metanol- d_4 – 50 MHz) δ ppm: 14.45, 23.81, 26.99, 30.47, 30.55, 30.78, 30.80, 30.84, 30.86, 33.15, 69.36.

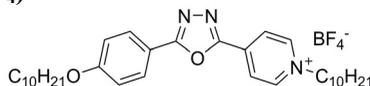
Seção Experimental

Nitrato de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-10-NO₃)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,50 mmol) do brometo de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-10-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,09 g (0,53 mmol) de AgNO₃ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/H₂O, rendendo 0,25 g (86 %) do nitrato. **p.f.**: Cr – 126,2 °C – SmA – 171 °C – dec. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.86 (m, 6H, -CH₃), 1.15 – 1.52 (m, 28H, -CH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂-), 2.04 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4.01 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.64 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H), 9.49 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.04, 14.07, 22.60, 22.64, 25.95, 26.16, 28.98, 29.06, 29.19, 29.28, 29.32, 29.40, 29.52, 31.78, 31.86, 62.57, 68.47, 114.20, 115.33, 124.35, 129.57, 137.97, 146.51, 159.72, 163.20, 167.25. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₃H₅₀N₄O₅: Calculado: C 68.01; H 8.65; N 9.61 %; Obtido: C 67.77; H 8.66; N 9.65 %.

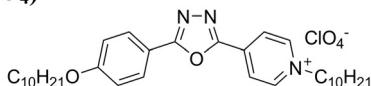
Tetrafluorborato de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-10-BF₄)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,50 mmol) do brometo de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-10-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,10 g (0,52 mmol) de AgBF₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto

recristalizado em uma mistura de metanol/H₂O, rendendo 0,27 g (90 %) do tetrafluorborato. **p.f.:** Cr – 153.1 °C – SmA – 212.7 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.87 (m, 6H, -CH₃), 1.15 – 1.51 (m, 28H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂-), 2.02 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.99 (dd, *J* = 2.1 Hz e 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (dd, *J* = 2.1 Hz e 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.59 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H), 8.98 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.05, 14.08, 22.62, 22.65, 25.97, 26.07, 28.96, 29.08, 29.20, 29.30, 29.38, 29.54, 31.49, 31.79, 31.87, 62.75, 68.46, 114.23, 115.31, 124.45, 129.58, 138.19, 145.71, 159.70, 163.15, 167.24. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₃H₅₀BF₄N₃O₂: Calculado: C 65.24; H 8.29; N 6.92 %; Obtido: C 65.00; H 8.16; N 6.72 %.

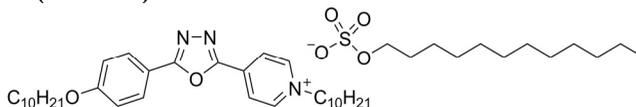
Perclorato de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-10-ClO₄)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,50 mmol) do brometo de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-10-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,11 g (0,53 mmol) de AgClO₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/H₂O, rendendo 0,28 g (90 %) do perclorato. **p.f.:** Cr – 167.2 °C – SmA – 217.0 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.87 (m, 6H, -CH₃), 1.15 – 1.51 (m, 28H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂-), 2.05 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.73 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H), 9.02 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.06, 22.62, 22.64, 25.96, 26.09, 28.95, 29.07, 29.20, 29.30, 29.38, 29.54, 31.49, 31.79, 31.86, 62.81, 68.46, 114.22, 115.29, 124.56, 129.60, 138.24, 145.74, 159.72, 163.14, 167.24. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₃H₅₀ClN₃O₆: Calculado: C 63.91; H 8.13; N 6.78 %; Obtido: C 63.91; H 8.01; N 6.58 %.

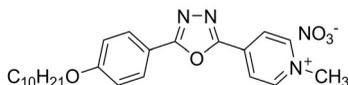
Seção Experimental

Dodecilsulfato de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-10-DS)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,50 mmol) do brometo de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-10-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,20 g (0,53 mmol) de AgDS foi solubilizado em 10 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/H₂O, rendendo 0,36 g (92 %) do nitrato. **p.f.**: Cr – 134.9 °C – SmA – 172.0 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.86 (m, 9H, -CH₃), 1.14 – 1.51 (m, 46H, -CH₂-), 1.63 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂-), 2.03 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4.01 (m, 4H, -CH₂O- and -CH₂O-SO₃⁻), 4.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, Pir-H), 9.33 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.06, 22.64, 25.94, 26.13, 29.06, 29.22, 29.32, 29.36, 29.44, 29.54, 29.62, 31.74, 31.80, 31.86, 62.50, 67.77, 68.46, 114.23, 115.29, 124.33, 129.55, 137.81, 146.54, 159.70, 163.14, 167.16. **Análise Elementar (CHN)** para C₄₅H₇₅N₃O₆S: Calculado: C 68.75; H 9.62; N 5.34 %; Obtido: C 68.65; H 9.45; N 5.10 %.

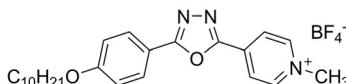
Nitrato de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-NO₃)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,35 g (0,67 mmol) do iodeto de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-1-I**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,12 g (0,71 mmol) de AgNO₃ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão

filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/éter etílico, rendendo 0,25 g (83 %) do nitrato. **p.f.:** 194 °C (dec). **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 200 MHz) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH₃), 1.21 – 1.54 (m, 14H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.59 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.62 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H), 9.25 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 50 MHz) δ ppm: 14.04, 22.63, 25.93, 29.03, 29.27, 29.33, 29.51, 31.85, 48.70, 68.49, 114.15, 115.35, 124.12, 129.55, 137.89, 147.03, 159.75, 163.22, 167.29. **Análise Elementar (CHN)** para C₂₄H₃₂N₄O₅: Calculado: C 63.14; H 7.06; N 12.27 %; Obtido: C 63.29; H 7.19; N 11.99 %.

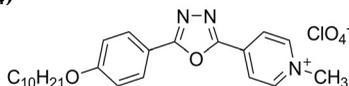
Tetrafluorborato de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-BF₄)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,35 g (0,67 mmol) do iodeto de 2-(4-deciloxifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-I) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,14 g (0,72 mmol) de AgBF₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/éter etílico, rendendo 0,28 g (88 %) do tetrafluorborato. **p.f.:** Cr – 192.8 °C – SmA – 256 °C – dec. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 200 MHz) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH₃), 1.20 – 1.57 (m, 14H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.09 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.51 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.65 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H), 9.05 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + Metanol-d₄ – 50 MHz) δ ppm: 14.14, 22.82, 26.15, 29.24, 29.47, 29.51, 29.72, 32.06, 68.79, 114.35, 115.71, 124.46, 129.85, 138.43, 146.89, 159.96, 163.65, 167.76. **Análise Elementar (CHN)** para C₂₄H₃₂BF₄N₃O₂: Calculado: C 59.89; H 6.70; N 8.73 %; Obtido: C 59.60; H 6.88; N 8.45 %.

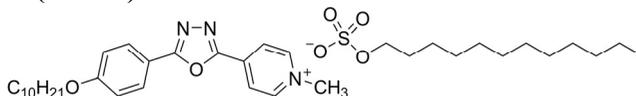
Seção Experimental

Perclorato de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-CIO₄)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,35 g (0,67 mmol) do iodeto de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-1-I**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,15 g (0,72 mmol) de AgClO₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de metanol/éter etílico, rendendo 0,28 g (85 %) do perclorato. **p.f.**: Cr – 202.2 °C – SmA – 257 °C – dec. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 200 MHz) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, -CH₃), 1.20 – 1.57 (m, 14H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.60 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.66 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H), 9.19 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 50 MHz) δ ppm: 14.12, 22.82, 26.15, 29.25, 29.46, 29.52, 29.71, 32.07, 68.80, 114.38, 115.73, 124.55, 129.90, 138.51, 146.93, 159.99, 163.68, 167.81. **Análise Elementar (CHN)** para C₂₄H₃₂ClN₃O₆: Calculado: C 58.35; H 6.53; N 8.51 %; Obtido: C 58.23; H 6.36; N 8.30 %.

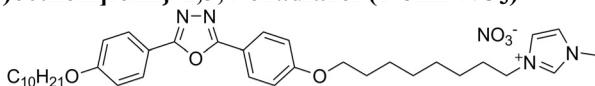
Dodecilsulfato de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (1-1-DS)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,35 g (0,67 mmol) do iodeto de 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(1-metilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (**1-1-I**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,26 g (0,70 mmol) de AgDS foi solubilizado em 10 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto

recristalizado em uma mistura de metanol/éter etílico, rendendo 0,37 g (84 %) do dodecilsulfato. **p.f.:** Cr – 122.3 °C – SmA – 208 °C – dec. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 200 MHz) δ ppm: 0.88 (m, 6H, -CH₃), 1.12 – 1.52 (m, 32H, -CH₂-), 1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂-), 3.98 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, -CH₂O-SO₃⁻), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.60 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H), 9.24 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas Metanol-d₄ – 50 MHz) δ ppm: 14.04, 22.63, 25.80, 28.92, 29.04, 29.27, 29.29, 29.33, 29.46, 29.52, 29.56, 29.58, 29.60, 29.63, 31.85, 48.89, 67.95, 68.47, 114.22, 115.33, 124.13, 129.55, 137.78, 147.16, 159.76, 163.19, 167.22. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₆H₅₇N₃O₆S: Calculado: C 65.52; H 8.71; N 6.37 %; Obtido: C 65.23; H 8.70; N 6.37 %.

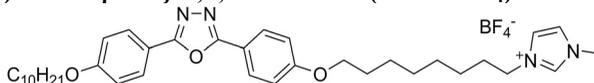
Nitrato de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazol)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (1-8Im-NO₃)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,45 mmol) do brometo de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazol)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,08 g (0,47 mmol) de AgNO₃ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em isopropanol, rendendo 0,24 g (83 %) do nitrato. **p.f.:** Cr – 123.2 °C – SmA – 213.0 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21 – 1.53 (m, 22H, -CH₂-), 1.83 (m, 6H, -CH₂CH₂O- + Im⁺CH₂CH₂-), 4.00 (m, 7H, -OCH₂- + Im-CH₃), 4.23 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Im⁺CH₂-), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.36 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.42 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 8.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 9.74 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.04, 22.60, 25.73, 25.93, 26.04, 28.74, 28.93, 29.07, 29.24, 29.30, 29.48, 30.06, 31.82, 36.28, 50.03, 68.06, 68.24, 114.92, 116.15, 116.21, 121.89, 123.45, 128.45, 137.81, 161.73, 161.81, 164.03, 164.07. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₆H₅₁N₅O₆: Calculado: C 66.54; H 7.91; N 10.78 %; Obtido: C 66.45; H 7.65; N 10.68 %.

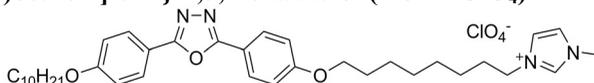
Seção Experimental

Tetrafluorborato de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazoil)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-BF₄**)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,45 mmol) do brometo de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazoil)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,09 g (0,47 mmol) de AgBF₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH₂Cl₂ ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em metanol, rendendo 0,26 g (87 %) do tetrafluorborato. **p.f.**: Cr – 125.0 °C – SmA – 195.1 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21 – 1.54 (m, 22H, -CH₂-), 1.81 (m, 6H, -CH₂CH₂O- + Im⁺CH₂CH₂-), 3.95 (s, 3H, Im-CH₃), 4.00 (m, 4H, -OCH₂-), 4.17 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Im⁺CH₂-), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.36 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 8.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.83 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14.07, 22.64, 25.74, 25.97, 26.01, 28.73, 28.93, 29.11, 29.28, 29.34, 29.52, 29.92, 31.85, 36.26, 50.05, 68.09, 68.25, 114.93, 116.23, 116.26, 122.02, 123.61, 128.46, 136.45, 161.75, 161.81, 164.05, 164.10. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₆H₅₁BF₄N₄O₃: Calculado: C 64.09; H 7.62; N 8.30 %; Obtido: C 64.29; H 7.64; N 8.12 %.

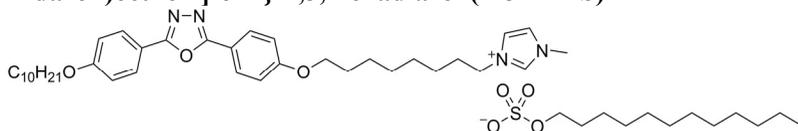
Perclorato de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazoil)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-ClO₄**)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,45 mmol) do brometo de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazoil)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,10 g (0,48 mmol) de AgClO₄ foi solubilizado em 5 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL

de CH_2Cl_2 ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em metanol, rendendo 0,29 g (94 %) do perclorato. **p.f.**: Cr – 124.4 °C – SmA – 179.5 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3 – 200 MHz) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH_3), 1.22 – 1.54 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ + $\text{Im}^+\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.98 (s, 3H, $\text{Im}-\text{CH}_3$), 4.00 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.19 (t, J = 7.4 Hz, 2H, Im^+CH_2-), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.35 (t, J = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.38 (t, J = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 8.01 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.90 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 – 50 MHz) δ ppm: 14.06, 22.63, 25.73, 25.96, 26.02, 28.72, 28.90, 29.10, 29.17, 29.33, 29.51, 29.91, 31.84, 36.48, 50.16, 68.12, 68.26, 114.97, 116.22, 122.17, 123.66, 128.46, 136.46, 161.77, 161.83, 164.09. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{O}_7$: Calculado: C 62.91; H 7.48; N 8.15 %; Obtido: C 62.75; H 7.50; N 8.00 %.

Dodecilsulfato de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazol)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (1-8Im-DS)

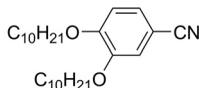


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,30 g (0,45 mmol) do brometo de 2-(4-deciloifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazol)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**1-8Im-Br**) e 40 mL de metanol, sendo a suspensão aquecida a 40 °C utilizando um banho de água. Em paralelo, 0,18 g (0,48 mmol) de AgDS foi solubilizado em 10 mL de metanol e lentamente adicionado à solução contendo o brometo. Após completa adição, a suspensão foi agitada a 40 °C por mais 3 horas. Ao final, o solvente foi removido a pressão reduzida, adicionados 50 mL de CH_2Cl_2 ao balão e a suspensão filtrada em celite. O solvente foi novamente evaporado e o produto recristalizado em metanol, rendendo 0,28 g (74 %) do dodecilsulfato. **p.f.**: 92.3 °C. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (m, 6H, CH_3), 1.18 – 1.53 (m, 40H, $-\text{CH}_2-$), 1.59 – 2.00 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$ + $\text{Im}^+\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.97 – 4.09 (m, 9H, $-\text{OCH}_2-$ + $\text{Im}-\text{CH}_3$ + $-\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_3^-$), 4.22 (t, J = 7.4 Hz, 2H, Im^+CH_2-), 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (t, J = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.37 (t, J = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 9.65 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.02, 22.61, 25.81, 25.95, 26.12, 28.83, 29.01, 29.09, 29.30, 29.40, 29.50, 29.60, 30.10, 31.85, 36.50, 50.10, 67.72, 68.11, 68.30, 114.98, 116.33, 116.42, 121.69, 123.36, 128.51, 138.10, 161.77, 161.85, 164.09,

Seção Experimental

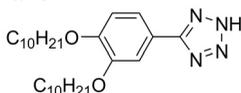
164.14. **Análise Elementar (CHN)** para $C_{48}H_{76}N_4O_7S$: Calculado: C 67.57; H 8.98; N 6.57 %; Obtido: C 67.78; H 8.98; N 6.77 %.

3,4-dideciloxibenzonitrila



Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 3,4-dihidroxibenzonitrila (3,00 g; 22,2 mmol), o K_2CO_3 (15,32 g; 111,0 mmol), o TBAB (0,03 g; 0,9 mmol), o 1-bromodecano (11,58 mL; 55,5 mmol) e 90 mL de butanona e foi mantido a agitação e o refluxo por 28 horas. A suspensão foi filtrada ainda quente e lavada com butanona quente. O solvente foi retirado no rotaevaporador, restando um óleo amarelado que lentamente solidificava. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e lavado com solução aquosa de NaOH 5% (1 x 50 ml), com solução de HCl 5% (1 x 50 ml), H_2O (1 x 50 ml). A fase orgânica foi então seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente retirado no rotaevaporador. A recristalização foi realizada em acetonitrila, restando um sólido branco 8,75 g (95 %). **p.f.**: 72,1 – 73,3 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{max} \text{ cm}^{-1}$: 2954, 2918, 2872, 2849, 2221 ($C\equiv N$), 1597, 1581, 1519, 1468, 1422, 1280, 1244, 1139, 992, 812, 722. **RMN- 1H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.23 – 1.35 (m, 24H, $-CH_2-$), 1.46 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.84 (m, 4H, $-CH_2CH_2O-$), 3.99 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14.35, 22.92, 26.16, 29.17, 29.24, 29.56, 29.79, 29.81, 32.14, 69.32, 69.65, 103.69, 112.90, 116.20, 119.69, 126.53, 149.26, 153.29.

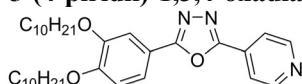
5-(3,4-dideciloxifenil)tetrazol



Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados a 3,4-dideciloxibenzonitrila (8,35 g; 20,1 mmol), a NaN_3 (3,92 g; 60,3 mmol), o NH_4Cl (3,23 g; 60,3 mmol) e 60 ml de DMF sendo mantida a agitação e refluxo por 24 horas. A suspensão, após resfriada a temperatura ambiente, foi vertida em 400 mL de água/gelo e acidificado a $pH \approx 2$ com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água. Após recristalização feita em metilisobutilcetona, obteve-se 8,93 g (97 %) de um sólido branco. **p.f.**:

159,3 – 162,0 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2921, 2848, 2744, 2613, 1607, 1512, 1465, 1272, 1239, 1133, 1039, 812, 746. **RMN-¹H** (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.25 – 1.40 (m, 22H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.85 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -CH₂O-), 4.09 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -CH₂O-), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 14.26, 22.78, 26.09, 26.13, 29.23, 29.30, 29.44, 29.66, 29.67, 29.70, 29.72, 32.00, 69.23, 69.43, 112.37, 113.38, 120.48, 149.46, 151.55.

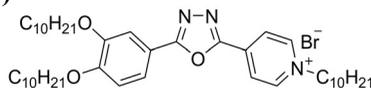
2-(3,4-dideciloifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂) foram adicionados 1,00 g (8,13 mmol) do ácido isonicotínico e 5 mL de SOCl₂. A suspensão foi refluxada por 4 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl₂ retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 3,73 g de 5-(3,4-dideciloifenil)tetrazol (8,13 mmol) e 15 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 20 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 400 mL de água/gelo e basificada a pH \approx 10 com solução aquosa de NaOH 10 %. O precipitado foi filtrado e lavado com bastante água e recristalizado em acetonitrila, rendendo 3,91 g (90 %) de um sólido branco. **p.f.**: 79,0 – 80,1 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2955, 2920, 2872, 2849, 1609, 1571, 1551, 1538, 1500, 1467, 1448, 1409, 1391, 1336, 1319, 1280, 1256, 1223, 1144, 1111, 1065, 1020, 989, 829, 739. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH₃), 1.25 - 1.40 (m, 24H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.87 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.09 (m, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 8.85 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.36, 22.93, 26.22, 29.29, 29.40, 29.59, 29.63, 29.65, 29.81, 29.82, 29.85, 29.87, 32,15, 69.37, 69.68, 111,85, 113.01, 115.74, 120.50, 120.98, 131.44, 149.60, 151.07, 152.95, 162.54, 165.89.

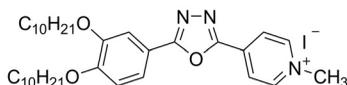
Seção Experimental

Brometo de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (2-10-Br)



Em um balão de 25 mL equipado com condensador foram adicionados o 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (1,00 g; 1,86 mmol) e 10,0 mL do 1-bromodecano. A suspensão foi aquecida a 90 °C e agitada durante 3 dias. Após esse período foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 200 mL de hexano e filtrada. O sólido obtido foi macerado duas vezes em hexano fervente e filtrado a quente, rendendo 0,93 g (66 %) de um sólido amarelado. **p.f.:** Cr – 148.1 °C – SmA – 194 °C – dec. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2956, 2920, 2872, 2851, 1642, 1603, 1550, 1493, 1467, 1400, 1334, 1280, 1257, 1225, 1147, 1019, 862, 826, 743. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 9H, -CH₃), 1.18 – 1.42 (m, 36H, -CH₂-), 1.47 (m, 6H, -CH₂-), 1.85 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 2.08 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺), 4.06 (m, 4H, -OCH₂-), 5.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.67 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, Pir-H), 9.77 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.34, 22.86, 22.90, 26.20, 26.26, 26.37, 29.26, 29.30, 29.39, 29.43, 29.58, 29.66, 29.82, 32.02, 32.13, 62.67, 69.38, 69.70, 111.75, 113.01, 114.34, 121.89, 124.40, 138.15, 146.75, 149.72, 153.81, 159.89, 167.68. **Análise Elementar (CHN)** para C₄₃H₇₀BrN₃O₃: Calculado: C 68,23; H 9,32; N 5,55 %; Obtido: C 67,83; H 9,63; N 5,43 %.

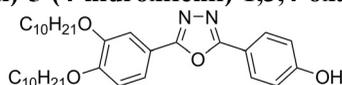
Iodeto de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (2-1-I)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (1,00 g; 1,86 mmol), o iodometano (0,58 mL; 9,30 mmol) e 60 mL de acetonitrila. A solução foi agitada na temperatura de 70 °C por 24 horas. Após este período, a solução foi concentrada no rotaevaporador para a retirada do solvente e do reagente em excesso. A purificação foi realizada através de maceração em éter, rendendo 1,06 g (84 %) de um sólido amarelo escuro. **p.f.:** 185 °C (dec). **IV** (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2954, 2920, 2872, 2850, 1647, 1603, 1553, 1490, 1465, 1391, 1279, 1260, 1226, 1147, 1112, 1019, 858, 741. **RMN-¹H** (CDCl₃ + gotas de DMSO-d₆) δ

ppm: 0.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH₃), 1.20 – 1.44 (m, 24H, -CH₂-), 1.54 (m, 4H, -CH₂-), 1.89 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.11 (m, 4H, -OCH₂-), 4.67 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.78 (dd, $J = 8.5$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.71 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, Pir-H), 9.53 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 14.44, 22.82, 26.17, 26.23, 29.24, 29.39, 29.48, 29.51, 29.55, 29.68, 29.70, 29.76, 29.78, 32.03, 49.03, 69.24, 69.66, 112.16, 113.31, 114.65, 121.89, 124.39, 137.85, 147.49, 149.55, 153.64, 160.26, 167.27. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₄H₅₂IN₃O₃: Calculado: C 60,26; H 7,73; N 6,20 %; Obtido: C 60,85; H 7,45; N 6,03 %.

2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (9)

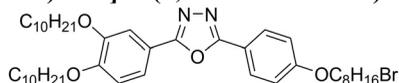


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂) foram adicionados 1,05 g (5,83 mmol) do ácido 4-acetoxibenzóico junto de 5 mL de SOCl₂. A suspensão foi refluxada por 6 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl₂ retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 2,55 g de 5-(3,4-dideciloxifenil)tetrazol (5,55 mmol) e 20 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 20 horas. Após este período, a temperatura foi abaixada a 70 °C e foram adicionados ao balão 0,98 g (17,5 mmol) de KOH e 50 mL de metanol, sendo a agitação mantida nesta temperatura por mais 20 horas. Por fim, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água/gelo e acidificada a pH \approx 1 com solução aquosa de HCl 10 %. O produto foi extraído da fase aquosa com acetato de etila (3 x 100 mL), a fase orgânica combinada foi seca com NaSO₄ anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto obtido foi recristalizado em mistura isopropanol/H₂O, rendendo 2.60 g (85 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 113.8 – 115.5 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3184 (OH), 2954, 2922, 2870, 2849, 1614, 1591, 1501, 1465, 1438, 1385, 1295, 1274, 1257, 1227, 1175, 1139, 1106, 1068, 1023, 987, 867, 846, 802, 742. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.19 – 1.40 (m, 24H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.86 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.09 (m, 4H, -CH₂O-), 6.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.65 (dd, $J = 1.9$ Hz e 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.35, 22.92, 26.22, 29.31, 29.41, 29.59, 29.63,

Seção Experimental

29.66, 29.81, 29.85, 32.14, 69.37, 69.63, 111.74, 113.10, 116.30, 116.36, 116.46, 120.57, 129.14, 149.53, 152.42, 159.56, 164.50.

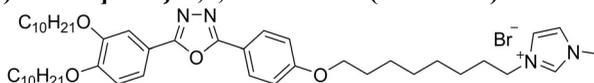
2-[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-5-(3,4-dideciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 1,50 g (2,72 mmol) de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol, 1,50 mL (8,18 mmol) de 1,8-dibromooctano, 0,75 g (5,45 mmol) de K_2CO_3 e 100 mL de butanona. A suspensão foi aquecida a 70 °C e agitada nessa temperatura por 20 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada, o sólido lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi recristalizado em hexano, rendendo 1,80 g (89%) do composto puro.

p.f.: 75.8 – 76.9 °C. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 2955, 2921, 2871, 2849, 1610, 1585, 1551, 1511, 1498, 1475, 1467, 1444, 1418, 1393, 1298, 1279, 1257, 1219, 1175, 1142, 1103, 1069, 1021, 1006, 986, 937, 856, 831, 811, 740. **RMN-¹H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.20 – 1.53 (m, 36H, $-CH_2-$), 1.79 – 1.91 (m, 8H, $-CH_2-$), 3.41 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, $-CH_2Br$), 4.01 – 4.11 (m, 6H, $-CH_2O-$), 6.95 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (dd, $J = 1.9$ Hz e 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14.37, 22.93, 26.14, 26.23, 26.25, 28.31, 28.91, 29.32, 29.34, 29.40, 29.43, 29.59, 29.64, 29.66, 29.82, 29.85, 29.87, 32.16, 32.99, 34.24, 68.38, 69.33, 69.62, 111.73, 113.05, 116.61, 116.68, 120.46, 128.80, 149.48, 152.26, 161.97, 164.38, 164.44.

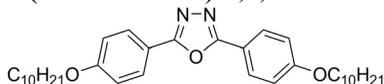
Brometo de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-{4-[8-(1-metil-3-imidazolil)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (2-8Im-Br)



Em um balão de 25 mL equipado com condensador, foram adicionados 2,00 g (3,42 mmol) de 2-[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-5-(3,4-dideciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol junto de 10 mL de 1-metilimidazol. A suspensão foi irradiada com microondas com uma potência inicial de 50 W e mantendo a temperatura de 90 °C por dois períodos de 5 minutos. Ao final, a suspensão foi vertida em mL de 300 mL de éter etílico e filtrada. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna utilizando sílica e mistura de $CHCl_3/MeOH$ (gradiente de 100:0 até

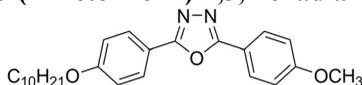
80:20) como eluente, rendendo 1,02 g (92 %) de um sólido ceroso e esbranquiçado. **p.f.:** Cr – 67.3 °C – Col – 118.9 °C – SmA – 227.1 °C – I. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 3146, 3080, 2921, 2850, 1611, 1583, 1513, 1496, 1466, 1390, 1301, 1276, 1256, 1217, 1174, 1136, 1068, 1019, 834, 741. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.23 – 1.53 (m, 36H, -CH₂-), 1.76 – 1.95 (m, 8H, -CH₂CH₂O- e Im⁺CH₂CH₂-), 3.99 – 4.11 (m, 6H, -OCH₂-), 4.12 (s, 3H, Im-CH₃), 4.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, Im⁺CH₂-), 6.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, Im-H), 7.53 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, Im-H), 7.62 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (dd, $J = 1.9$ Hz e 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 10.21 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.33, 22.89, 26.04, 26.19, 26.22, 26.36, 29.08, 29.22, 29.24, 29.31, 29.41, 29.55, 29.61, 29.63, 29.79, 29.82, 29.84, 30.46, 32.11, 37.01, 50.32, 68.33, 69.33, 69.65, 111.73, 113.08, 115.18, 116.45, 116.52, 120.49, 122.07, 123.78, 128.76, 137.65, 149.48, 152.34, 161.99, 164.37, 164.45. **Análise Elementar (CHN)** para C₄₆H₇₁BrN₄O₄: Calculado: C 67,05; H 8,69; N 6,80 %; Obtido: C 67,38; H 8,84; N 6,51 %.

2-(4-deciloifenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (1-10)



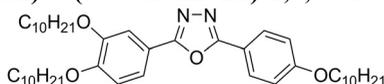
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 0,75 g (1,90 mmol) de 2-(4-deciloifenil)-5-(4-hidroxiifenil)-1,3,4-oxadiazol (**7**), 0,47 mL (2,28 mmol) de 1-bromodecano, 0,52 g (3,80 mmol) de K₂CO₃ e 30 mL de butanona. A suspensão foi refluxada pelo período de 20 horas. Após este período, o material em suspensão foi filtrado, lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido obtido foi recristalizado em heptano, obtendo-se 0,96 g (95 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.:** 129.5 °C (lit. 123.8 °C)²²⁶. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 2920, 2853, 1611, 1496, 1473, 1314, 1301, 1256, 1175, 1015, 836, 742. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, -CH₃), 1.23 – 1.40 (m, 24H, -CH₂-), 1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.81 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, -CH₂O-), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.37, 22.93, 26.24, 29.37, 29.56, 29.62, 29.79, 29.81, 32.13, 68.48, 115.14, 116.56, 128.76, 162.02, 164.34. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₄H₅₀N₂O₃: Calculado: C 76,36; H 9,42; N 5,24 %; Obtido: C 76,75; H 9,90; N 5,38 %.

2-(4-deciloxifenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (1-1)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 0,75 g (1,90 mmol) de 2-(4-deciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**7**), 0,36 mL (5,70 mmol) de iodometano, 0,52 g (3,80 mmol) de K_2CO_3 e 30 mL de acetona. A suspensão foi refluxada pelo período de 20 horas. Após este período, o material em suspensão foi filtrado, lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido obtido foi recristalizado em heptano, obtendo-se 0,67 g (87 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 99,7 °C (lit. 89,1 °C)²²⁶. **IV** (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2920, 2852, 1610, 1495, 1469, 1442, 1314, 1302, 1254, 1173, 1022, 836, 743. **RMN-¹H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, $-CH_3$), 1,23 – 1,40 (m, 12H, $-CH_2-$), 1,48 (m, 2H, $-CH_2-$), 1,82 (m, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 3,89 (s, 3H, $-OCH_3$), 4,03 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-CH_2O-$), 7,01 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 8,04 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14,37, 22,93, 26,23, 29,37, 29,56, 29,61, 29,79, 29,81, 32,13, 55,68, 68,50, 114,70, 115,17, 116,46, 116,79, 128,80, 128,82, 162,08, 162,42, 164,30, 164,42. **Análise Elementar (CHN)** para $C_{25}H_{32}N_2O_3$: Calculado: C 73,50; H 7,90; N 6,86 %; Obtido: C 73,05; H 8,25; N 7,15 %.

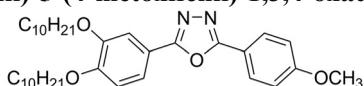
2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (2-10)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 0,25 g (0,45 mmol) de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**9**), 0,11 mL (0,54 mmol) de 1-bromodecano, 0,13 g (0,94 mmol) de K_2CO_3 e 25 mL de butanona. A suspensão foi refluxada pelo período de 20 horas. Após este período, o material em suspensão foi filtrado, lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido obtido foi purificado por coluna cromatográfica em sílica usando clorofórmio como eluente, obtendo-se 0,29 g (94 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 77,4 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2919, 2849, 1611, 1585, 1563, 1512, 1497, 1478, 1466, 1424, 1409, 1388, 1326, 1300, 1274, 1254, 1215, 1178, 1137, 1069, 1046, 1014, 987, 979, 962, 940, 891, 853, 829, 811. **RMN-¹H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 9H, $-CH_3$), 1,18 – 1,41 (m, 36H, $-CH_2-$), 1,48

(m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.84 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.06 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.96 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (dd, $J = 1.9$ Hz e 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.35, 22.93, 26.23, 29.34, 29.37, 29.43, 29.55, 29.59, 29.63, 29.66, 29.80, 29.85, 29.87, 32.15, 68.49, 69.34, 69.64, 111.75, 113.09, 115.14, 116.57, 116.71, 120.43, 128.79, 149.51, 152.27, 162.04, 164.41, 164.44. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4$: Calculado: C 76,47; H 10,21; N 4,05 %; Obtido: C 76,92; H 11,73; N 4,31 %.

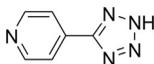
2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (2-1)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 0,25 g (0,45 mmol) de 2-(3,4-dideciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**9**), 0,08 mL (1,35 mmol) de iodometano, 0,13 g (0,94 mmol) de K_2CO_3 e 30 mL de acetona. A suspensão foi aquecida a 50 °C e agitada nesta temperatura pelo período de 20 horas. Após este período, o material em suspensão foi filtrado, lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido obtido foi purificado por coluna cromatográfica em sílica usando clorofórmio como eluente, obtendo-se 0,23 g (92 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 82.0 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2953, 2917, 2872, 2847, 1615, 1564, 1502, 1470, 1445, 1392, 1328, 1314, 1276, 1251, 1215, 1189, 1141, 1104, 1066, 1046, 1020, 1000, 980, 938, 890, 853, 840, 809. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.19 – 1.39 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.86 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.86 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.09 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.64 (dd, $J = 1.9$ Hz e 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.35, 22.93, 26.23, 29.34, 29.43, 29.59, 29.63, 29.81, 29.85, 32.15, 55.66, 69.35, 69.64, 111.76, 113.09, 114.67, 116.68, 116.87, 120.46, 128.83, 149.50, 152.30, 162.40, 164.33, 164.49. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$: Calculado: C 74,43; H 9,28; N 4,96 %; Obtido: C 74,33; H 9,73; N 5,34 %.

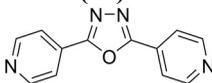
Seção Experimental

5-(4-piridil)-tetrazol (11)

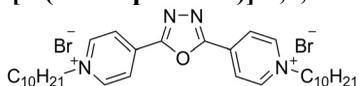


Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-cianopiridina (**10**) (10,0 g; 96,1 mmol), a NaN_3 (18,73 g; 288,2 mmol), o NH_4Cl (15,41 g; 288,2 mmol) e 50 mL de DMF, sendo o conjunto mantido sob aquecimento e agitação a uma temperatura de 125 °C por 28 horas. Em seguida, a solução foi vertida em 200 mL de água e o pH foi ajustado a aproximadamente 6 utilizando HCl (10%). O precipitado formado foi filtrado e recristalizado em água, rendendo 9,61 g (68 %) de um sólido branco. **p.f.**: 253 °C (dec.) (lit. 253-254 °C (dec.))²²⁷. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 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-¹³C** (DMSO- d_6) δ ppm: 121.63, 133.81, 150.93, 155.97.

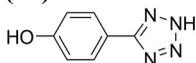
2,5-di(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (12)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados o ácido isonicotínico (1,50g; 12,2 mmol) e o SOCl_2 (5,0 mL), sendo refluxado por 6 horas. O excesso de SOCl_2 foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 5-(4-piridil)-tetrazol (**11**) (1,79g; 12,2 mmol) e 15 mL de piridina seca. A solução foi refluxada por mais 20 horas. Ao final deste período, o conjunto foi resfriado a temperatura ambiente, vertido em 400 mL de água e basificado a $\text{pH} \approx 10$ (com NaOH 10%). O produto foi extraído da fase aquosa com CHCl_3 (4 x 50mL) e recristalizado em mistura de isopropanol/heptano. Rendeu 1,68 g (79%) de cristais amarelados. **p.f.**: 185.9 – 188.1 °C (lit. 185 °C)²²⁸. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 3040, 1608, 1565, 1536, 1483, 1418, 1331, 1316, 1273, 1220, 1115, 1065, 987, 834. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 7.98 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 8.84 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 120.63, 130.66, 151.28, 163.88.

Dibrometo de 2,5-di[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol (10-2Br)

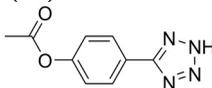
Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,50 g (2,23 mmol) de 2,5-di(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (**12**), 2,31 mL de 1-bromodecano (11,2 mmol) e 25 mL de DMF. O conjunto mantido sob agitação na temperatura de 120 °C por 2 dias. Posteriormente, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 200 mL de éter etílico, o precipitado filtrado e lavado com mais éter. O produto foi recristalizado em mistura de heptano/isopropanol. Após secagem, foram obtidos 1,41 g (95%) de um sólido levemente amarelado. **p.f.**: 194 °C (dec). **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2923, 2852, 1645, 1497, 1466, 1459, 1334, 1215, 1172, 1088, 970, 884, 859. **RMN**⁻¹**H** (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.20 – 1.46 (m, 28H, -CH₂-), 2.10 (m, 4H, -CH₂CH₂Pir⁺), 4.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H, -CH₂Pir⁺), 9.18 (d, J = 7.0 Hz, 4H, Pir-H), 9.75 (d, J = 7.0 Hz, 4H, Pir-H). **RMN**⁻¹³**C** (CDCl₃ + DMSO-d₆) δ ppm: 14.08, 22.49, 25.98, 28.86, 29.06, 29.20, 29.28, 31.65, 31.77, 62.25, 125.98, 136.75, 146.76, 162.63. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₂H₅₀Br₂N₄O: Calculado: C 57,66; H 7,56; N 8,41 %; Obtido: C 57,24; H 7,41; N 8,23 %.

5-(4-hidroxifenil)-tetrazol (13)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 15,00 g de 4-cianopiridina (**1**) (126,0 mmol), 24,60 g de NaN₃ (378,5 mmol), 20,20 g de NH₄Cl (378,5 mmol) e 100 mL de DMF, sendo o conjunto mantido sob aquecimento e agitação a uma temperatura de 125 °C por 20 horas. Em seguida, a solução foi vertida em 300 mL de água e o pH foi ajustado a aproximadamente 1 utilizando HCl (20%). O precipitado formado foi filtrado e recristalizado em água, rendendo 19,8 g (91 %) de um sólido cristalino. **p.f.**: 239.6 °C (dec.) (lit. 241.8 °C (dec.))²²⁹. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3367 (O-H), 3099, 3065, 3021, 2937, 2847, 2743, 2632, 2494, 1647, 1615, 1599, 1515, 1471, 1415, 1379, 1280, 1249, 1181, 1154, 1061, 1025, 995, 918, 842, 792. **RMN**⁻¹**H** (DMSO-d₆) δ ppm: 3.52 (largo, 1H, tet-H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 10.23 (largo, 1H, Ar-OH). **RMN**⁻¹³**C** (DMSO-d₆) δ ppm: 115.27, 116.82, 129.43, 155.44, 160.78.

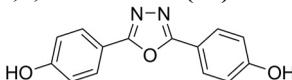
Seção Experimental

5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (14)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 19,00 g (117,0 mmol) de 5-(4-hidroxifenil)-tetrazol (**13**) junto de 80 mL de água. A esta suspensão foram adicionados uma solução aquosa de NaOH (3M) até completa dissolução do fenol. Em seguida a solução foi resfriada em banho de gelo e lentamente adicionou-se 12,0 mL (127,0 mmol) de anidrido acético gelado. Após completa adição, o sistema foi agitado por mais 5 minutos em banho de gelo e 15 minutos a temperatura ambiente. A suspensão foi então vertida em 300 mL de água/gelo, acidificada a pH \approx 2 e filtrada. Recristalização em água rendeu 20,31 g (85%) de um sólido cristalino. **p.f.**: 182.3 – 183.0 °C (dec.) (lit. 182 °C)¹⁵¹. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3072, 3017, 2924, 2859, 2775, 2724, 2630, 2485, 1756 (C=O), 1614, 1501, 1440, 1407, 1364, 1288, 1212, 1170, 1054, 1026, 1007, 994, 913, 850, 751. **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 2.33 (s, 3H, -COOCH₃), 7.41 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 21.54, 122.45, 123.71, 129.06, 153.21, 169.67.

2,5-di(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (16)

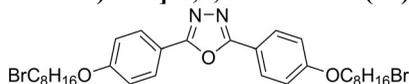


i) 2,5-di(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol: Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados o ácido 4-acetoxibenzóico (**6**) (1,50 g; 8,33 mmol) e o SOCl₂ (5,0 mL), sendo refluxado por 12 horas. O excesso de SOCl₂ foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (**14**) (1,70 g; 8,33 mmol) e 15 mL de piridina seca. A solução foi refluxada por mais 24 horas. Ao final deste período, o conjunto foi resfriado a temperatura ambiente, vertido em 400 mL de água/gelo. O precipitado foi então filtrado e lavado com mais água. O sólido obtido foi purificado por uma coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando acetato de etila como eluente. O produto foi usado na próxima etapa sem realizar caracterizações.

ii) 2,5-di(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (desproteção): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados o 2,5-di(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (1,10 g; 3,25 mmol) junto de KOH (0,73 g; 13,0 mmol), MeOH (50 mL) e água (25 mL). O sistema foi

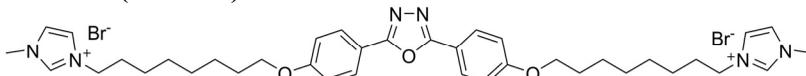
agitado na temperatura de 70 °C por 5 horas, sendo em seguida parte do solvente retirado a pressão reduzida. Foram então adicionados 100 mL de água e o pH ajustado a aproximadamente 1 utilizando HCl concentrado. O precipitado formado foi filtrado e lavado intensamente com água destilada, sendo obtidos 0,79 g (37 % após as 2 etapas) do produto puro. **p.f.**: > 300 °C (lit. 350-352 °C)²³⁰. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3174 (OH), 3070, 3026, 1609, 1570, 1511, 1494, 1439, 1378, 1313, 1286, 1232, 1168, 836, 744, 704. **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 6.97 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Ar-H), 10.33 (largo, 2H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 114.96, 116.82, 129.14, 161.33, 164.16.

2,5-di[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (17)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 0,50 g (1,97 mmol) de 2,5-di(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**16**), 2,17 mL (11,8 mmol) de 1,8-dibromooctano, 1,09 g (7,88 mmol) de K₂CO₃ e 70 mL de butanona. A suspensão foi aquecida a 70 °C e agitada nessa temperatura por 20 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada, o sólido lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna flash e utilizando clorofórmio como eluente. Obteve-se 0,57 g (46%) do composto puro. **p.f.**: 124.1 – 125.4 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 1.32 – 1.53 (m, 16H, -CH₂-), 1.78 – 1.91 (m, 8H, -CH₂-), 3.42 (t, J = 6.7 Hz, 4H, -CH₂Br), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 4H, -CH₂O-), 7.01 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 26.15, 28.31, 28.91, 29.32, 29.40, 32.99, 34.27, 68.38, 115.13, 116.61, 128.77, 161.97, 164.34.

Dibrometo de 2,5-di{4-[8-(1-metil-3-imidazol)octiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (8Im-2Br)

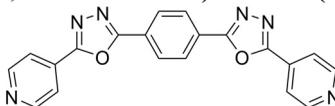


Em um balão de 25 mL equipado com condensador, foram adicionados 0,50 g (0,78 mmol) de 2,5-di[4-(8-bromooctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**17**) junto de 10 mL de 1-metilimidazol. A suspensão foi irradiada com microondas com uma potência inicial de 50 W e mantendo a temperatura de 90 °C por um período de 10 minutos. Ao final, a

Seção Experimental

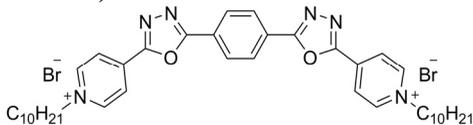
suspensão foi vertida em mL de 300 mL de éter etílico, filtrada e lavada com mais éter etílico. O sólido obtido foi recristalizado em acetonitrila/éter etílico, rendendo 0,59 g (95 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: 143.1 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas DMSO-d₆) δ ppm: 1.33 – 1.52 (m, 16H, -CH₂-), 1.80 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 1.92 (m, 4H, Im⁺CH₂CH₂-), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, -OCH₂-), 4.08 (s, 6H, Im-CH₃), 4.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, Im⁺CH₂-), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.44 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H, Im-H), 7.49 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H, Im-H), 8.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 10.07 (s, 2H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas DMSO-d₆) δ ppm: 25.78, 26.07, 28.83, 28.94, 28.99, 30.19, 36.53, 49.92, 68.11, 115.02, 116.11, 122.26, 123.70, 128.45, 137.09, 161.76, 164.02. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₈H₅₂Br₂N₆O₃: Calculado: C 57.00; H 6.55; N 10.50 %; Obtido: C 57.12; H 6.58; N 10.69 %.

1,4-di(5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzeno (19)



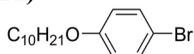
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂) foram adicionados 2,15g de ácido tereftálico (**18**) (13,0 mmol) junto de 10 mL de SOCl₂, sendo refluado por 27 horas. Após esse período o SOCl₂ restante foi retirado por destilação a vácuo. Ao balão, foram então adicionados o 5-(4-piridil)-tetrazol (**11**) (4,00 g; 27,2 mmol) e 40 mL de piridina e o sistema mantido em refluxo por mais 20 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 500 mL água/gelo, basificada a pH ≈ 12 (com NaOH 10%) e o precipitado filtrado. Após recristalização em DMF, foram obtidos 3,39 g (74 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: > 300 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3088, 3040, 1605, 1568, 1538, 1487, 1477, 1420, 1412, 1323, 1296, 1273, 1225, 1213, 1115, 1081, 1003, 989, 970, 964, 862, 837, 740. **RMN-¹H** (TFA-d) δ ppm: 8.68 (s, 4H, Ar-H), 9.05 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, Pir-H), 9.29 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H, Pir-H). **RMN-¹³C** (TFA-d) δ ppm: 124.97, 125.97, 129.12, 139.92, 143.28, 167,08.

Dibrometo de 1,4-di{5-[4-(1-decilpiridínio)]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (10-ext-2Br)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,50 g (1,35 mmol) do 1,4-di(5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzeno (**19**), 1,40 mL de 1-bromodecano (6,75 mmol) e 25 mL de DMF. O conjunto mantido sob agitação na temperatura de 120 °C por 3 dias. Posteriormente, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de acetona e o precipitado filtrado. O produto foi macerado em tolueno fervente, filtrado e lavado com acetona. Após secagem, foi obtido 1,03g (94%) de um sólido levemente acinzentado. **p.f.**: 254 °C (dec). **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 2917, 2851, 1644, 1566, 1487, 1174, 1085, 862, 718. **RMN-¹H** (CDCl₃ + CD₃OD) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, -CH₃), 1.20 – 1.37 (m, 24H, -CH₂-), 1.43 (m, 4H, -CH₂-), 2.12 (qui, $J = 6.8$ Hz, 4H, -CH₂CH₂Pir⁺), 4.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, -CH₂Pir⁺), 8.52 (s, 4H, Ar-H), 8.87 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, Pir-H), 9.39 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + CD₃OD) δ ppm: 13.98, 22.73, 26.28, 29.14, 29.35, 29.49, 29.56, 31.81, 31.95, 62.81, 125.34, 126.46, 128.83, 138.16, 146.41, 161.21, 166.34. **Análise Elementar (CHN)** para C₄₀H₅₄Br₂N₆O₂: Calculado: C 59,26; H 6,71; N 10,37 %; Obtido: C 59,22; H 6,46; N 9,89 %.

4-deciloxybenzeno (21)



Para um balão de 500 mL, foram transferidos o 4-bromofenol (**20**) (7,90 g; 45,7 mmol), o 1-bromodecano (10,0 mL; 47,9 mmol), o K₂CO₃ (12,60 g; 91,34 mmol) e 200 mL de butanona, sendo a mistura foi refluxada por 20 horas. Após este período, a fração insolúvel foi filtrada, lavada com butanona e a fase orgânica concentrada em rotaevaporador. O óleo restante foi dissolvido em éter etílico (200 mL) e lavado com solução de NaOH 5% (2 x 50 mL) e H₂O (1 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e o solvente retirado a pressão reduzida, resultando em 13,5 g (94 %) de um óleo incolor. **IV** (Filme) $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$: 2942, 2903, 2835, 2537, 2277, 2037, 1872, 1584, 1488, 1459, 1289, 1246, 1175, 1103, 1072, 1032, 1004, 821, 599, 506 cm⁻¹. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH₃), 1.24 – 1.39 (m, 12H, -CH₂-), 1.46 (m, 2H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O -), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-

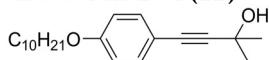
Seção Experimental

), 6.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.40, 22.96, 26.28, 29.45, 29.61, 29.66, 29.84, 29.85, 32.18, 68.47, 112.77, 116.49, 132.39, 158.49.

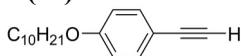
Catalisador de Sonogashira - Dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio PdCl₂(PPh₃)₂

Um um balão de fundo redondo, foram transferidos 0,163 g de PdCl₂ (99,9%), 0,202 g de LiCl e 10 mL de metanol. O conjunto foi aquecido a 50 °C até completa solubilização do material. Então, aos poucos foi adicionado 0,868 g de trifenilfosfina. Há formação de um sólido amarelado. O aquecimento foi desligado e a agitação a temperatura ambiente é mantida por mais 2 horas. O precipitado amarelo é filtrado, seco no dessecador por 24 horas e armazenado em frasco protegido da luz.

4-(4-deciloifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (**22**)



Em um balão de 2 bocas com entrada de gás e equipado com funil de adição e condensador e mantido sob fluxo constante de argônio, foram transferidos 5,00 g de p-deciloibromobenzeno (**21**) (16,0 mmol), 0,112 g (0,16 mmol) de catalisador PdCl₂(PPh₃)₂, 0,042 g (0,16 mmol) de PPh₃ e 50 mL de TEA seca. O sistema foi aquecido e quando a temperatura atingiu 60 °C foi então adicionado o CuI (0,0152 g; 0,08 mmol) e lentamente gotejado o 2-metil-3-butin-2-ol (2,02g; 24,1 mmol) dissolvido em 20 mL de TEA seca, sendo levado a refluxo por mais 20 horas. Após esse período a solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite, lavada com THF e o solvente retirado no rotaevaporador. A purificação foi realizada em coluna de sílica utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, rendendo 4,65 g (92 %) de um óleo levemente amarelado, o qual lentamente solidifica. **p.f.**: 39,8 – 41,4 °C. **IV** (pastilha KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3324, 2921, 2852, 1606, 1509, 1247, 1168, 834. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH₃), 1.24 – 1.36 (m, 12H, -CH₂-), 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 1.61 (s, 6H, -CH₃), 1.77 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.05 (s, 1H, -OH), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 6.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.35, 22.90, 26.22, 29.40, 29.54, 29.51, 29.78, 31.78, 32.12, 65.96, 68.27, 82.39, 92.39, 114.63, 133.27, 159.40.

1-deciloxi-4-etinilbenzeno (23)

Para um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(4-deciloifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (**22**) (2,94 g; 9,29 mmol), tolueno (50 mL) e NaOH (0,37 g; 9,29 mmol). Um aparelho de micro destilação foi adaptado, a solução foi lentamente aquecida e durante um período de 4 horas, foi destilado o azeótropo acetona/tolueno. Análise de TLC indicou término da reação a purificação foi feita em coluna cromatográfica de sílica utilizando hexano como eluente, resultando em 2,16 g (90 %) de um óleo incolor. **IV** (Filme) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3316, 3298, 2925, 2854, 1606, 1505, 1288, 1246, 1169, 830. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.25 – 1.38 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2.99 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.37, 22.93, 26.24, 29.40, 29.57, 29.62, 29.80, 32.14, 68.29, 75.86, 75.90, 84.01, 114.09, 114.67, 133.79, 159.78.

4-iodopiridina (25)

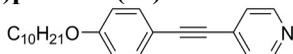
i) Tetrafluorborato de 4-piridildiazônio (diazotação): A uma solução de 4-aminopiridina (**24**) (4,00 g; 42,5 mmol) em 35 mL de ácido tetrafluorbórico e resfriada a -10 °C em um banho de gelo/NaCl/acetona, foi adicionado durante aproximadamente 45 minutos o NaNO_2 (3,08 g; 44,6 mmol) em pequenas porções e sob intensa agitação. Após o término da adição, manteve-se o banho resfriado por mais 60 minutos. A suspensão foi então filtrada, obtendo-se o sal de diazônio. **RMN-¹H** ($\text{DMSO-d}_6 - 200\text{MHz}$) δ ppm: 7.26 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Pir-H), 8.57 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Pir-H).

ii) 4-iodopiridina (reação de Sandmeyer): À uma solução saturada de KI (11,20 g; 67,40 mmol) em acetona/ H_2O (20 mL/30 mL) foi adicionado o sal de diazônio sólido obtido anteriormente. Ao término da adição, agitou-se por mais 10 minutos e em seguida foi adicionada uma solução saturada de tiosulfato de sódio até completa descoloração. Na seqüência foi realizada a neutralização com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio. O produto foi extraído com éter etílico (3 x 150 mL), a fase orgânica lavada com água (3 x 50 mL). A fase orgânica foi então seca usando NaSO_4 e o solvente retirado no rotaevaporador. O composto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando clorofórmio como eluente, rendendo 6,61 g (76 %) de um sólido

Seção Experimental

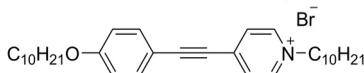
esbranquiçado. **p.f.**: 101,1 – 102,0 °C (dec.) (lit. 100 – 102 °C (dec.))²³¹. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3070, 3038, 1560, 1542, 1477, 1471, 1400, 1309, 1217, 1209, 1057, 803, 723. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 7.66 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, Pir-H), 8.25 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 105.63, 133.32, 150.46.

4-(4-deciloifeniletinil)piridina (26)



A um balão de 125 mL, flambado sob fluxo de argônio, equipado com condensador e funil de adição, foram adicionados a 4-iodopiridina (**25**) (0,40 g; 1,94 mmol), o catalisador PdCl₂(PPh₃)₂ (0,068 g; 0,097 mmol), a PPh₃ (0,025 g; 0,097 mmol), 20 mL de TEA e 10 mL de THF seco. O conjunto foi aquecido até 60 °C e então o CuI (0,0152g; 0,080 mmol) foi adicionado. Posteriormente, com a temperatura em 70 °C, o alquino 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**23**) (0,50 g; 1,94 mmol) foi dissolvido em 10 mL de THF seco e lentamente adicionado à solução, sendo então mantido o refluxo por 3 horas. A solução foi filtrada em celite e lavada com THF. Após evaporação do solvente, o produto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica, usando clorofórmio como eluente, obtendo-se 0,61 g (95 %) de um sólido levemente amarelado. **p.f.**: 58,1 – 59,0 °C. **IV** (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2935, 2917, 2851, 2223 (C≡C), 1607, 1591, 1513, 1288, 1253, 1017, 825. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH₃), 1.25 – 1.38 (m, 12H, -CH₂-), 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 6.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 7.46 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.35, 22.92, 26.24, 29.38, 29.56, 29.61, 29.79, 29.80, 32.13, 68.36, 85.79, 94.72, 114.03, 114.89, 125.60, 132.13, 133.68, 149.90, 160.20.

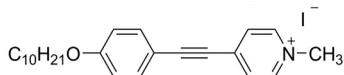
Brometo de 1-decil-4-(4-deciloifeniletinil)piridínio (CC-10-Br)



Em um balão de 50 mL foram adicionados o 4-(4-deciloifeniletinil)piridina (**26**) (0,50 g; 1,49 mmol), o 1-bromodecano (0,66 g; 2,98 mmol) e 30 mL de acetonitrila. O conjunto foi agitado na temperatura de 80 °C por 48 horas. A acetonitrila foi evaporada a pressão reduzida e o sólido obtido purificado por cromatografia usando sílica flash e uma mistura clorofórmio/metanol (99:1) como eluente. Ao

final, obteve-se 0,61 g (83 %) de um sólido amarelado. **p.f.**: Cr – 174,2 °C – SmA – 192 °C – dec. **IV** (Pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2923, 2853, 2220 e 2191 (C≡C), 1638, 1600, 1521, 1465, 1293, 1254, 1139, 854. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.80 (m, 6H, -CH₃), 1.12 – 1.33 (m, 24H, -CH₂-), 1.40 (m, 4H, -CH₂-), 1.73 (qui, $J = 6.6$ Hz, 2H, -CH₂CH₂O-), 1.98 (qui, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 6.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H), 9.45 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.08, 22.61, 22.63, 25.92, 26.06, 29.02, 29.09, 29.20, 29.26, 29.30, 29.35, 29.42, 29.49, 31.78, 31.85, 31.88, 61.33, 68.31, 85.14, 106.81, 111.63, 114.99, 128.94, 134.74, 140.89, 144.59, 161.63. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₃H₅₀BrNO: Calculado: C 71,20; H 9,05; N 2,52 %; Obtido: C 71,16; H 9,42; N 2,61 %.

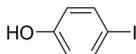
Iodeto de 1-metil-4-(4-deciloifeniletinil)piridínio (CC-1-I)



Em um balão de fundo redondo foi adicionado a 4-(4-deciloifeniletinil)piridina (**26**) (0,60 g; 1,79 mmol), o iodometano (1,27 g; 8,95 mmol) e 30 mL de acetonitrila. A solução foi aquecida a 70 °C e a agitação mantida por 24 horas. Após este período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O produto foi então macerado em hexano quente com algumas gotas de metanol e filtrado, rendendo 0,83 g (97 %). **p.f.**: Cr – 138,3 °C – SmA – 193 °C – dec. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 2921, 2850, 2218 e 2189 (C≡C), 1633, 1602, 1567, 1554, 1523, 1463, 1293, 1253, 1224, 1189, 1173, 1141, 1023, 839. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃), 1.21 – 1.48 (m, 14H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.61 (s, 3H, Pir⁺CH₃), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, Pir-H), 9.16 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, Pir-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.07, 22.62, 25.91, 29.00, 29.26, 29.30, 29.49, 31.83, 49.08, 68.32, 85.13, 107.29, 111.54, 115.01, 128.72, 134.84, 141.06, 144.93, 161.68. **Análise Elementar (CHN)** para C₂₄H₃₂INO: Calculado: C 60,38; H 6,76; N 2,93 %; Obtido: C 60,14; H 7,09; N 2,78 %.

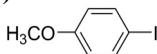
Seção Experimental

4-iodofenol (27)



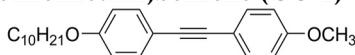
Preparado de forma idêntica ao apresentado no livro “Vogel’s Textbook of Practical Organic Chemistry” na página 930.²³² **P.f.:** 90.2 – 91.8 °C (lit. 94 °C)²³². **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3374 (OH), 1582, 1486, 1425, 1336, 1247, 1213, 1174, 1112, 1005, 824. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 5.25 (s, 1H, Ar-OH), 6.63 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 83.08, 118.07, 138.73, 155.46.

1-iodo-4-metoxibenzeno (28)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 2,00 g (9,09 mmol) de 4-iodofenol (27), 1,20 mL (19,11 mmol) de iodometano, 2,51 g (18,2 mmol) de K₂CO₃ e 20 mL de acetona. A suspensão aquecida a 50 °C e agitada nesta temperatura pelo período de 20 horas. Após este período, o material em suspensão foi filtrado, o sólido retirado lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. O sólido obtido foi dissolvido em 150 mL de acetato de etila e a fase orgânica lavada com solução saturada de NaHSO₃ (1 x 50 mL), NaOH 5% (2 x 50 mL) e água (1 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com NaSO₄ anidro e o solvente evaporado, rendendo 2,06 g (97 %) do produto puro. **p.f.:** 48.7 – 49.4 °C (lit. 47 – 49.5 °C)²³³. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3006, 2966, 2937, 2838, 1586, 1568, 1486, 1456, 1400, 1301, 1287, 1247, 1179, 1174, 1116, 1102, 1063, 1028, 999 954, 834, 829, 813, 808, 784. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 3.77 (s, 3H, -OCH₃), 6.68 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 55.53, 82.94, 116.58, 138.42, 159.68.

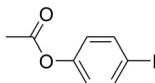
1-deciloxi-4-(4-metoxifeniletinil)benzeno (CC-1)



A um balão de 100 mL, flambado sob fluxo de argônio e equipado com condensador e funil de adição, foram adicionados o 1-iodo-4-metoxibenzeno (28) (0,50 g; 2,14 mmol), o catalisador PdCl₂(PPh₃)₂ (0,075 g; 0,107 mmol), a PPh₃ (0,028 g; 0,107 mmol) e 20 mL de TEA seca. O conjunto foi aquecido até 70 °C e então o CuI (0,010 g; 0,054 mmol) foi adicionado. Logo em seguida, o alquino 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (23) (0,55 g; 2,14 mmol) foi dissolvido em 10 mL de TEA

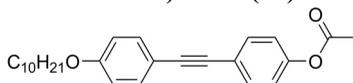
seca e lentamente adicionado à solução, sendo então refluxado por 6 horas. A solução foi filtrada em celite, lavada com THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação deu-se por coluna cromatográfica em sílica flash, usando hexano como eluente, obtendo-se 0,70 g (91 %) de um sólido levemente amarelado. **p.f.**: 82.3 – 84.2 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3383 e 3312 (N-H prim.), 2918, 2851, 1610, 1516, 1468, 1390, 1248. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20 – 1.39 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.79 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.82 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.86 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.39, 22.94, 26.26, 29.45, 29.58, 29.65, 29.81, 29.96, 32.15, 55.51, 68.28, 88.06, 88.29, 114.17, 114.71, 115.62, 115.99, 133.08, 159.22, 159.56. **Análise Elementar (CHN)** para $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_2$: Calculado: C 82,37; H 8,85; Obtido: C 82,56; H 8,96.

Acetato de 4-iodofenila (31)



Em um balão de fundo redondo foram dissolvidos 5,00 g (22,7 mmol) de 4-iodofenol (**27**) em 20 mL de uma mistura piridina/anidrido acético (1:1). Ao final deste período, o anidrido acético foi decomposto utilizando solução aquosa saturada de NaHCO_3 , e o produto extraído com 100 mL de éter etílico. A fase aquosa foi então lavada com solução saturada de NaHCO_3 (3 x 50 mL), HCl 5% (3 x 50 mL), brime (1 x 50 mL) e água destilada (1 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com NaSO_4 anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. Rendeu 5,71 g (96 %) de um óleo que solidifica lentamente. **P.f.**: 33.8 – 35.6 °C (lit. 33 – 36 °C)²³⁴. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3088, 3065, 2935, 1757 (C=O), 1481, 1371, 1220, 1194, 1164, 1098, 1054, 1009, 915, 837, 789, 703. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 2.28 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 6.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 21.39, 90.18, 124.06, 138.71, 150.71, 169.33.

Acetato de 4-(4-deciloifeniletinil)fenila (32)

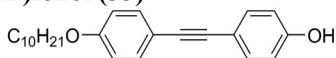


A um balão de 125 mL, flambado sob fluxo de argônio e equipado com condensador e funil de adição, foram adicionados o acetato de 4-

Seção Experimental

iodofenila (**31**) (1,02 g; 3,87 mmol), o catalisador PdCl₂(PPh₃)₂ (0,136 g; 0,194 mmol), a PPh₃ (0,051 g; 0,194 mmol) e 30 mL de TEA seca. O conjunto foi aquecido até 70 °C e então o CuI (0,018 g; 0,097 mmol) foi adicionado. Logo em seguida, o alquino 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**23**) (1,00 g; 3,87 mmol) foi dissolvido em 20 mL de TEA seca e lentamente adicionado à solução, sendo então mantida a agitação a 70 °C por 7 horas. A solução foi filtrada em celite, lavada com THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação deu-se por coluna cromatográfica em sílica flash, usando uma mistura de hexano/CHCl₃ (1:1) como eluente, seguida de maceração em metanol frio, obtendo-se 0,93 g (61 %) de um sólido amarelado. **p.f.**: 92.1 – 93.4 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2955, 2920, 2872, 2850, 1748 (C=O), 1605, 1568, 1473, 1369, 1285, 1231, 1204, 1108, 1018, 915, 846, 838, 821. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.19 – 1.39 (sinal largo, 12H, -CH₂-), 1.45 (m, 2H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.30 (s, 3H, -COOCH₃), 3.96 (t, J = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 6.86 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H -), 7.44 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.39, 21.39, 22.93, 26.26, 29.43, 29.57, 29.63, 29.80, 29.82, 32.14, 68.31, 87.38, 89.80, 114.75, 115.11, 121.59, 121.87, 132.77, 133.25, 150.38, 159.50, 169.47.

4-(4-deciloifeniletinil)fenol (**33**)



Em um balão de 125 mL foram adicionados o acetato de 4-(4-deciloifeniletinil)fenila (**32**) (0,75 g; 1,91 mmol), 50 mL de metanol e 10 mL de THF. O conjunto foi aquecido a 40 °C e após tudo entrar em solução, adicionou-se KOH (0,21 g; 3,82 mmol) dissolvido em 10 mL de H₂O. Após o período de 1 hora (término indicado por TLC), parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida. Ao balão, foram então adicionados 100 mL de H₂O e o pH ajustado a aproximadamente 3. O produto foi extraído da fase aquosa com 100 mL de éter etílico e a fase orgânica foi lavada com mais H₂O (2 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação deu-se por coluna cromatográfica em sílica utilizado diclorometano como eluente, obtendo-se 0,61 g (91 %) de um sólido. **p.f.**: 113.3 – 114.5 °C. **IV** (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2953, 2931, 2917, 2870, 2850, 1902 (C≡C), 1610, 1591, 1569, 1518, 1474, 1439, 1396, 1375, 1320, 1304, 1285, 1249, 1174, 1108, 1053, 1028, 834, 782. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.24 – 1.37

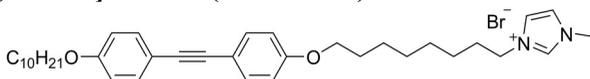
(sinal largo, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.11 (s, 1H, Ar-OH), 6.80 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.36, 22.92, 26.25, 29.43, 29.56, 29.63, 29.79, 29.81, 32.13, 68.33, 87.94, 88.27, 114.75, 115.59, 115.69, 116.23, 133.09, 133.31, 155.64, 159.23.

1-(8-bromooctiloxi)-4-(4-deciloxilifeniletinil)benzeno (**30**)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 0,50 g (1,43 mmol) de 4-(4-deciloxilifeniletinil)fenol (**33**), 0,79 mL (4,29 mmol) de 1,8-dibromooctano, 0,39 g (2,86 mmol) de K_2CO_3 e 50 mL de butanona. A suspensão foi aquecida a 70 °C e agitada nessa temperatura por 20 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada, o sólido lavado com clorofórmio e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação deu-se por coluna cromatográfica em sílica flash, usando um gradiente de hexano puro a uma mistura de hexano/diclorometano (9:1) como eluente, obtendo-se 0,67 g (87 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: Cr – 84 °C – SmA – 98 °C – I. **IV** (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2954, 2936, 2920, 2874, 2850, 1901 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1609, 1569, 1516, 1475, 1464, 1394, 1322, 1305, 1284, 1250, 1174, 1109, 1022, 838, 824, 784. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.21 – 1.48 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}-$), 3.41 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.43 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.37, 22.93, 26.16, 26.26, 28.32, 28.92, 29.41, 29.39, 29.42, 29.44, 29.56, 29.63, 29.80, 32.14, 33.01, 34.24, 68.18, 68.29, 86.81, 88.15, 88.21, 114.71, 115.68, 115.76, 133.06, 159.13, 159.19.

Brometo de 1-(4-deciloxilifeniletinil)-4-[8-(1-metil-3-imidazolil)octiloxi]benzeno (CC-8Im-Br)

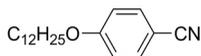


Em um balão de 25 mL equipado com condensador, foram adicionados 0,50 g (0,92 mmol) de 1-(8-bromooctiloxi)-4-(4-deciloxilifeniletinil)benzeno (**30**) junto de 8 mL de 1-metilimidazol. A suspensão foi irradiada com microondas com uma potência inicial de 50

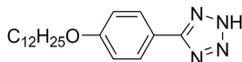
Seção Experimental

W e mantendo a temperatura de 90 °C por dois períodos de 5 minutos. Ao final, a suspensão foi vertida em mL de 200 mL de éter etílico, filtrada e lavada com mais éter etílico. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna utilizando sílica e mistura de CH₂Cl₂/MeOH (gradiente de 100:0 até 90:10) como eluente, rendendo 0,52 g (91 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: Cr – 109,4 °C – SmC – 145,5 °C – SmA – 229 °C – dec. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25 – 1.49 (m, 22H, -CH₂-), 1.80 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 1.93 (m, 2H, Im⁺CH₂CH₂-), 3.96 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -CH₂O-), 4.12 (s, 3H, Im-CH₃), 4.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Im⁺CH₂-), 6.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.52 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Im-H), 7.43 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 10.26 (s, 1H, Im-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.37, 22.90, 26.10, 26.23, 26.33, 28.99, 29.21, 29.24, 29.34, 29.44, 29.42, 29.52, 29.58, 29.75, 29.77, 30.46, 32.14, 37.02, 50.34, 68.20, 68.49, 86.80, 88.17, 114.76, 114.88, 115.69, 115.75, 133.12, 159.10, 159.22. **Análise Elementar (CHN)** para C₃₆H₅₁BrN₂O₂: Calculado: C 69,33; H 8,24; N 4,49 %; Obtido: C 69,83; H 8,75; N 4,80 %.

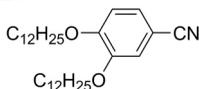
4-dodeciloxibenzonitrila



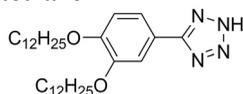
Em balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 10,00 g (84,0 mmol) de 4-hidroxibenzonitrila (**47**), 20,0 mL (84,0 mmol) de brometo de dodecila, 23,18 g (168,0 mmol) de K₂CO₃ e 200 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 22 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em éter etílico e lavado com solução aquosa de NaOH 5% (1 x 50 ml), com solução de HCl 5% (1 x 50 ml), H₂O (1 x 50 ml) e seca com Na₂SO₄ anidro. Por fim, o solvente foi retirado com auxílio de rotaevaporador, rendendo 21,46 g (89 %) de um sólido branco. **p.f.**: 42.8 – 43.9 °C (lit. 42 - 43 °C)²³⁵. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.22 – 1.33 (m, 16H, -CH₂-), 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.35, 22.93, 26.16, 29.21, 29.55, 29.58, 29.77, 29.81, 29.86, 29.88, 32.15, 68.64, 103.83, 115.40, 119.54, 134.15, 162.69.

5-(4-dodeciloxifenil)tetrazol

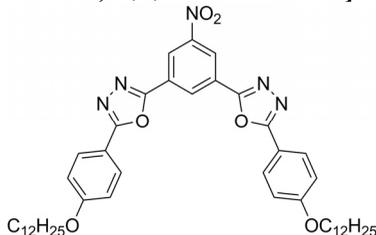
Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-dodeciloxibenzonitrila (19,90 g; 69,3 mmol), a NaN_3 (13,51 g; 207,9 mmol), o NH_4Cl (11,12 g; 207,9 mmol) e 100 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 20 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 400 mL de água/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 3 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido foi filtrado, lavado com bastante água e posteriormente recristalizado em acetona, rendendo 19,7 g de um sólido esbranquiçado (86 %). **p.f.:** 148,4 – 150,7 °C (lit. 152 - 155 °C)²³⁶. **RMN-¹H** (CDCl_3 + DMSO-d₆) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H, CH_3), 1,21 – 1,39 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,03 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,02 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,01 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 + DMSO-d₆) δ ppm: 13.63, 22.07, 25.39, 28.53, 28.70, 28.76, 28.94, 29.01, 29.05, 31.28, 67.63, 114.51, 115.92, 128.28, 128.90, 160.80.

3,4-didodeciloxibenzonitrila

Em balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados 5,00 g (37,0 mmol) de 3,4-dihidroxibenzonitrila, 22,0 mL (92,5 mmol) de brometo de dodecila, 25,00 g (181,2 mmol) de K_2CO_3 , 0,5 g (1,55 mmol) de TBAB e 150 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 31 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em CH_2Cl_2 e lavado com solução aquosa de NaOH (5 %), HCl (5 %) e H_2O . A fase orgânica foi secada com Na_2SO_4 anidro e o solvente retirado com auxílio de rotaevaporador. Por fim, o produto foi recristalizado em acetonitrila, gerando 15,87 g de um sólido branco (91 %). **p.f.:** 79,8 – 82,8 °C (lit. 81 - 83 °C)²³⁵. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H, CH_3), 1.25 – 1.36 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.86 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 7.07 (d, J = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, J = 8.4 Hz e 1.9 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆ – 90 °C) δ ppm: 12.31, 20.59, 24.07, 27.23, 27.27, 27.51, 27.56, 27.61, 29.87, 67.61, 68.05, 107.97, 112.88, 115.84, 117.59, 125.13, 147.72, 151.81.

5-(3,4-didodeciloifenil)tetrazol

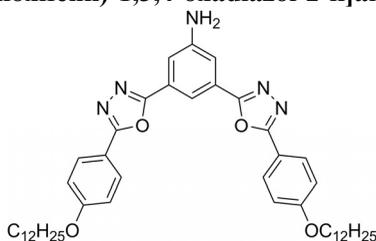
Em balão de 100 mL equipado com condensador foram adicionados: 3,4-didodeciloibenzonitrila (5,00 g, 10,6 mmol), NaN_3 (2,07 g, 31,8 mmol), NH_4Cl (1,70 g, 31,8 mmol) e 30 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 24 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 200 mL de água/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 2 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido foi filtrado, lavado com bastante água e posteriormente recristalizado em acetona, rendendo 5,06 g de um sólido branco (93 %). **p.f.**: 157,8 – 159,0 °C (lit. 159,3 – 159,5 °C)²³⁷. **RMN-¹H** (CDCl_3 + 2 gotas de DMSO-d_6) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.22 – 1.40 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.84 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.09 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 + 2 gotas de DMSO-d_6) δ ppm: 14.05, 22.57, 25.88, 25.92, 29.02, 29.09, 29.22, 29.28, 29.45, 29.46, 29.49, 29.52, 31.78, 69.02, 69.22, 112.16, 113.16, 114.48, 116.86, 120.26, 149.25, 151.35.

3,5-bis[5-(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno (42)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2) foram adicionados 3,20 g (15,1 mmol) do ácido 5-nitroisoftálico (**40**), 15 mL de SOCl_2 e 3 gotas de DMF. A suspensão foi refluxada por 7 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl_2 retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido recentemente preparado foram adicionados 10,20 g (30,8 mmol) de 5-(4-dodeciloifenil)tetrazol e 40 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 22 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 500 mL de água/gelo e basificada a $\text{pH} \approx 10$ com solução aquosa de NaOH 10 %. O precipitado foi filtrado, lavado com bastante água e

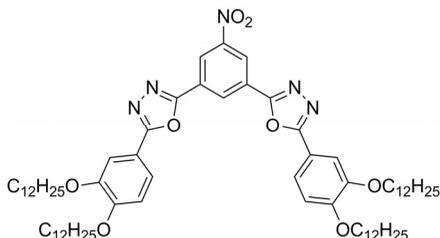
recristalizado em acetonitrila/tolueno, rendendo 9,90 g (84 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.:** (resfriamento) I – 135 °C – SmA – 109 °C – Cr. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.22 - 1.39 (m, 32H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.84 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 7.07 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 9.08 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, Ar-H), 9.18 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.13, 22.69, 25.99, 29.10, 29.35, 29.37, 29.56, 29.59, 29.63, 29.66, 31.91, 68.41, 115.03, 115.20, 123.49, 126.93, 129.14, 129.52, 149.20, 161.44, 162.66, 165.82.

3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (NH₂-2)

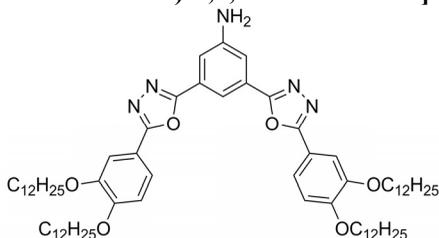


Em balão de 500 mL equipado com condensador foram adicionados 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno (**42**) (8,00 g; 10,2 mmol), cloreto de estanho (II) dihidratado (11,57 g; 51,0 mmol), etanol (200 mL) e THF (100 mL). Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 16 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente. Ao balão foram então adicionados 50 mL de uma solução aquosa de NaOH (10%) e a mistura agitada por mais 2 horas. Ao final o solvente foi evaporado a pressão reduzida, o produto dissolvido em 400 mL de diclorometano e a fração insolúvel filtrada, primeiramente em papel pregueado e em seguida em celite. A fase orgânica foi lavada com NaOH 5% (1 x 100 mL) e H₂O (2 x 100 mL), seca com sulfato de sódio anidro e o solvente novamente evaporado a pressão reduzida. Após recristalização em butanona/acetonitrila foram obtidos 6,93 g (90 %) de um sólido levemente amarelado. **p.f.:** 168,3 – 169,9 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.24 - 1.40 (m, 32H, -CH₂-), 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -OCH₂-), 4.13 (s largo, 2H, -NH₂), 7.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.60 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 8.16 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.68, 25.99, 29.14, 29.34, 29.37, 29.56, 29.59, 29.63, 29.65, 31.91, 68.32, 114.76, 115.02, 115.32, 115.94, 125.94, 128.79, 147.64, 162.13, 163.47, 164.89.

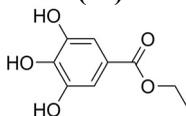
3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno (43)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2) foram adicionados 3,20 g (15,1 mmol) do ácido 5-nitroisoftálico (40), 15 mL de SOCl_2 e 3 gotas de DMF. A suspensão foi refluxada por 7 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl_2 retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido recentemente preparado foram adicionados 15,80 g (30,8 mmol) de 5-(3,4-didodeciloxifenil)tetrazol e 40 mL de piridina seca, sendo refluxado por mais 24 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 500 mL de água/gelo e basificada a $\text{pH} \approx 10$ com solução aquosa de NaOH 10 %. O precipitado foi filtrado, lavado com bastante água e recristalizado em metilisobutilcetona, rendendo 16,01 g (92 %) de um sólido esbranquiçado. **p.f.:** Cr – 121 °C – Col_{hex} – 147 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (m, 12H, CH_3), 1.20 – 1.41 (m, 64H, $-\text{CH}_2-$), 1.50 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.88 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.10 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.13 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.75 (dd, $J = 8.6$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 9.09 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 9.20 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.12, 22.69, 25.98, 26.02, 29.05, 29.17, 29.36, 29.39, 29.43, 29.61, 29.63, 29.66, 29.71, 31.92, 69.12, 69.50, 111.55, 112.74, 115.16, 120.96, 123.48, 126.95, 129.61, 149.16, 149.42, 152.88, 161.52, 165.93.

3,5-bis[5-(3,4-didodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (NH₂-4)

Em balão de 500 mL equipado com condensador foram adicionados 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno (**43**) (14,10 g; 12,3 mmol), cloreto de estanho (II) dihidratado (13,80 g; 61,5 mmol), etanol (100 mL) e THF (200 mL). Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 15 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente. Ao balão foram então adicionados 60 mL de uma solução aquosa de NaOH (10%) e a mistura agitada por mais 2 horas. Ao final o solvente foi evaporado a pressão reduzida, o produto dissolvido em 500 mL de diclorometano e a fração insolúvel filtrada, primeiramente em papel pregueado e em seguida em celite. A fase orgânica foi lavada com NaOH 5% (1 x 100 mL) e H₂O (2 x 100 mL), seca com sulfato de sódio anidro e o solvente novamente evaporado a pressão reduzida. Após recristalização em butanona/acetonitrila foram obtidos 12,07 g (88 %) de um sólido levemente amarelado. **p.f.:** Cr – 132 °C – Col_{hex} – 160 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 12H, CH₃), 1.22 – 1.41 (m, 64H, -CH₂-), 1.50 (m, 8H, -CH₂-), 1.87 (m, 8H, -CH₂CH₂O-), 4.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 4.12 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.68, 26.00, 26.04, 29.13, 29.23, 29.36, 29.41, 29.44, 29.62, 29.64, 29.66, 29.70, 31.92, 69.16, 69.51, 111.74, 112.91, 114.88, 115.36, 116.05, 120.59, 125.93, 147.61, 149.40, 152.44, 163.55, 165.02.

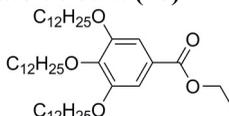
3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (45)

Em balão de 250 mL equipado com sistema Dean Stark, foram adicionados: ácido gálico (**44**) (10,00 g, 58,82 mmol), etanol (35 mL), 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e 50 mL de tolueno. O sistema foi então levado a refluxo por 24 horas. Ao final, ao balão foram adicionados 50

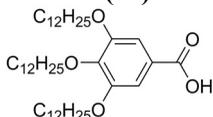
Seção Experimental

mL de água e 50 mL de solução saturada de NaHCO_3 , sendo a fase orgânica separada através de funil de separação. Posteriormente, a fase aquosa foi extraída com éter etílico (3 x 50 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente retirado através de rotaevaporador. O sólido obtido foi então recristalizado em mistura de acetato de etila e heptano, rendendo 8,54 g de um sólido branco (73 %). **p.f.:** 153 – 156 °C (lit. 160 °C)²³⁸. **RMN-¹H** (Acetona- d_6) δ ppm: 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4.25 (qua, $J = 7.1$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.12 (s, 2H, Ar-H), 8.16 (s largo, 3H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (Acetona- d_6) δ ppm: 14.63, 60.88, 109.73, 122.10, 138.59, 145.99, 166.66.

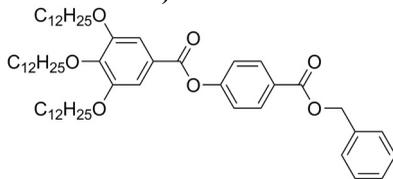
3,4,5-tridodeciloibenzoato de etila (46)



Em um balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados: 3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (**45**) (8,00 g, 40,40 mmol), carbonato de cálcio anidro (33,45 g, 242,4 mmol), TBAB (0,65 g, 2,02 mmol) e 200 mL de butanona. Por fim, foram adicionados 31,0 mL de brometo de dodecila (129,2 mmol) e o sistema levado a refluxo por 18 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente, o carbonato lavado com butanona e o solvente evaporado. Obteve-se um óleo, o qual lentamente cristalizou. O sólido foi então transferido a um béquer de 1 L contendo 500 mL de metanol. O conjunto foi aquecido até a solubilização do produto e lentamente resfriado sob forte agitação da solução até o aparecimento de um precipitado branco. Por fim, o produto foi filtrado, rendendo 27,28 g de um sólido branco (96 %) **p.f.:** 41,3 – 42,9 °C (lit. 42,5 °C)²³⁹. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H, CH_3), 1.21 – 1.35 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.38 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.47 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.70 – 1.85 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.01 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.35 (qua, $J = 7.1$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.25 (s, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.10, 14.39, 22.68, 26.04, 26.07, 29.21, 29.29, 29.35, 29.39, 29.56, 29.62, 29.64, 29.68, 29.72, 29.74, 30.30, 31.92, 60.95, 69.13, 73.46, 107.91, 125.00, 142.24, 152.76, 166.46.

Ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzoico (34)

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 24,00 g (34,14 mmol) de 3,4,5-tridodeciloxibenzoato de etila (**46**) junto de 80 mL de etanol, sendo o sistema aquecido a 50 °C. Em seguida, foi adicionado 1,54 g (38,50 mmol) de NaOH em pastilhas e a solução levada a refluxo até hidrólise completa do reagente de partida (acompanhada por TLC). A solução foi 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. O sólido obtido foi dissolvido em CH_2Cl_2 , filtrado para remover sólidos insolúveis e o solvente evaporado em rotaevaporador, rendendo 21,66 g do produto puro (94 %). **p.f.**: 57,3 – 59,8 °C (lit. 60,0 °C)²³⁹. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H, CH_3), 1.18 – 1.38 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.47 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 – 1.86 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.03 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.33 (s, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.11, 22.69, 26.04, 26.08, 29.27, 29.37, 29.39, 29.56, 29.64, 29.66, 29.70, 29.72, 29.74, 29.75, 30.32, 31.92, 69.15, 73.54, 108.51, 123.80, 143.06, 152.82, 171.84.

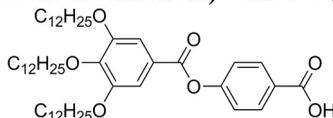
4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzoato de benzila (48)

A um sistema composto por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador previamente flambado sobre fluxo de argônio foram adicionados 3,72 g (5,52 mmol) de ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzoico (**34**), 1,26 g (5,52 mmol) de benzil-4-hidroxibenzoato, quantidade catalítica de DMAP e 50 mL de CH_2Cl_2 seco. Após 10 minutos foram adicionados 1,25 g (6,06 mmol) de DCC e mantida agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio durante 12 horas. Após esse período a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado em rota-evaporador. O produto foi purificado através de cromatografia em coluna usando sílica-gel como fase estacionária e CHCl_3 como eluente, gerando 3,91 g (80 %) do produto puro. **p.f.**: 46,8 - 47,3 °C. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (m, 9H, CH_3),

Seção Experimental

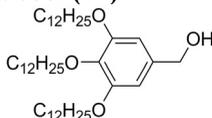
1.19 – 1.38 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 – 1.87 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.38 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ar}$), 7.28 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32 – 7.48 (m, 7H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.11, 22.69, 26.05, 26.07, 29.27, 29.35, 29.38, 29.39, 29.56, 29.62, 29.65, 29.69, 29.72, 29.74, 29.75, 30.34, 31.92, 66.82, 69.26, 73.59, 108.57, 121.87, 123.34, 127.66, 128.20, 128.29, 128.61, 131.32, 135.93, 143.21, 152.98, 154.82, 164.49, 165.67.

Ácido 4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzóico (37)



Em um frasco apropriado para hidrogenação catalítica foram adicionados 3,57 g (4,03 mmol) de 4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzoato de benzila (**48**), 50 mL de THF e aproximadamente 0,4 g de catalisador Pd/C (10 %). Após 16 horas, a suspensão foi filtrada em celite e eluída com THF. A fase orgânica foi evaporada a pressão reduzida e o sólido resultante purificado por recristalização em etanol, gerando 3,01 g (94 %) de um sólido branco. **p.f.**: 83,5 – 84,8 °C (lit. 87 °C).²⁴⁰ **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (m, 9H, CH_3), 1.23 – 1.40 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 – 1.88 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.06 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.10, 22.69, 26.06, 26.09, 29.30, 29.36, 29.39, 29.57, 29.63, 29.66, 29.70, 29.73, 29.75, 30.35, 31.94, 69.33, 73.62, 108.70, 122.03, 123.29, 126.71, 131.90, 143.37, 153.02, 155.48, 164.44, 170.59.

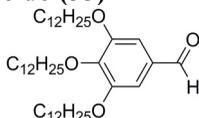
3,4,5-tridodeciloxibenzil álcool (47)



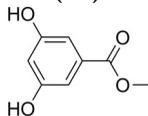
Em um balão de 500 mL equipado com funil de adição e previamente flambado sob fluxo de Argônio, foram adicionados 1,07 g (28,2 mmol) de LiAlH_4 junto de 100 mL de THF seco. A suspensão foi resfriada a -5 °C com banho de gelo/ NaCl . Através do funil de adição foram lentamente adicionados 13,20 g (18,8 mmol) de 3,4,5-tridodeciloxibenzoato de etila (**46**) dissolvidos em de 75 mL de THF seco (≈ 1 hora). Após término da adição, a suspensão foi agitada a -5 °C

por mais 30 minutos e a temperatura ambiente por mais 3 horas. O excesso de LiAlH_4 foi destruído através da lenta adição de metanol (30 mL) seguida de água (30 mL). O solvente foi evaporado a pressão reduzida, o produto dissolvido em 300 mL de acetato de etila e filtrado em papel pregueado para remover os sólidos insolúveis. Após evaporação do solvente, obteve-se 11,66 g (94 %) de um sólido esbranquiçado que não necessitou de mais purificações. **p.f.**: 52,2 – 52,9 °C (lit. 51,6 °C)²⁴¹. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H, CH_3), 1.23 – 1.37 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.59 (s largo, 1H, $-\text{OH}$), 1.70 – 1.82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.59 (s largo, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 7.56 (s, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.11, 22.69, 26.11, 26.14, 29.37, 29.40, 29.42, 29.43, 29.63, 29.66, 29.70, 29.74, 29.76, 30.34, 31.93, 31.95, 65.71, 69.14, 73.43. 105.41, 135.99, 137.68, 153.30.

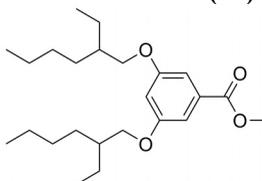
3,4,5-tridodeciloxibenzaldeído (35)



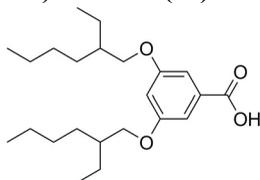
Em um balão de 250 mL, foram adicionados 4,00 g (6,05 mmol) do 3,4,5-tridodeciloxibenzil álcool (**47**) junto de 80 mL de CH_2Cl_2 . O sistema foi resfriado a 0 °C com banho de gelo/ NaCl . Em seguida, foram adicionados 1,30 g (6,05 mmol) de PCC (clorocromato de piridínio) em pequenas porções (≈ 10 minutos). Ao término da adição, a solução foi agitada a 0 °C por mais 15 minutos, seguido de 3 horas a temperatura ambiente. Em seguida o solvente foi evaporado e o sólido preto resultante purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica-gel e clorofórmio como eluente. Por fim, o produto foi recristalizado em acetona, rendendo 3,58 g do produto puro (90 %). **p.f.**: 50,6 – 51,3 °C (lit. 48,4 °C)²⁴¹. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H, CH_3), 1.23 – 1.38 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 – 1.87 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.04 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 9.83 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.10, 22.69, 26.03, 26.07, 29.27, 29.36, 29.38, 29.54, 29.62, 29.65, 29.69, 29.71, 29.74, 30.35, 31.93, 31.94, 69.27, 73.64. 107.90, 131.45, 143.90, 153.53. 191.25.

3,5-dihidroxibenzoato de metila (50)

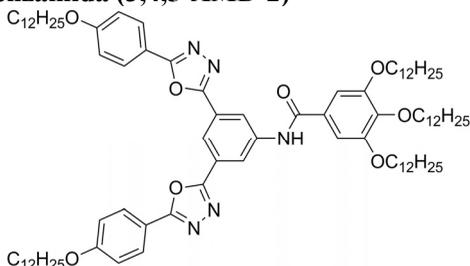
Em balão de fundo redondo foram adicionados 10,00 g (64,9 mmol) de ácido 3,5-dihidroxibenzoico (**49**), 150 mL de metanol e 1 mL de H₂SO₄ concentrado. O sistema foi então levado a refluxo por 18 horas e, ao final deste período, o solvente evaporado. O sólido obtido foi dissolvido em 150 mL de acetato de etila, lavado com H₂O (3 x 50 mL) e seco com sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do solvente, foram obtidos 10,11 g (93%) de um sólido branco e puro. **p.f.**: 164,3 – 165,8 °C (lit. 163 – 165,0 °C)²⁴². **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 3.78 (s, 3H, -OCH₃), 6.44 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.82 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 9.65 (s largo, 2H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 52.03, 107.15, 131.36, 158.60, 166.33.

3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzoato de metila (51)

Em um balão de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados 4,00 g (23,8 mmol) de 3,5-dihidroxibenzoato de metila (**50**), 13,10 g (95,2 mmol) de carbonato de potássio anidro, 11,0 g (57,1 mmol) de 2-etilbromohexano, 0,39 g de éter coroa (18-crown-6) e 100 mL de acetonitrila. O sistema foi levado a refluxo por 20 horas e, após esse período, o carbonato foi filtrado ainda quente e o solvente evaporado. O óleo resultante foi purificado por cromatografia em sílica, utilizando hexano puro como eluente para retirar o excesso do bromo alcano e uma mistura hexano/CHCl₃ (1:1) para obter 8,58 g (92 %) do produto puro, o qual se apresenta na forma de um óleo incolor. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.92 (m, 12H, CH₃), 1.29 – 1.55 (m, 16H, -CH₂-), 1.72 (m, 2H, -CH₂(Et)-), 3.86 (dd, *J* = 5.6 Hz e *J* = 1.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 6.65 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 11.03, 14.01, 22.99, 23.81, 29.02, 30.46, 39.31, 52.03, 70.57, 106.40, 107.45, 131.67, 160.33, 166.94.

Ácido 3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzóico (36)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 8,30 g (21,2 mmol) de 3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzoato de metila (**51**), 1,01 g (25,4 mmol) de NaOH e 50 mL de metanol, sendo o sistema levado a refluxo por 20 horas. O conjunto foi então resfriado a temperatura ambiente, foram adicionados 100 mL de água destilada e a solução acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com HCl concentrado (12 M). O produto formado foi extraído da fase aquosa com 150 mL de acetato de etila e a fase orgânica foi lavada com H_2O (3 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado, rendendo 7,84 g (98 %) de um óleo puro. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.92 (m, 12H, CH_3), 1.29 – 1.55 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.73 (m, 2H, $-\text{CH}(\text{Et})-$), 3.87 (dd, $J = 5.6$ Hz e $J = 1.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.70 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 11.11, 14.07, 23.04, 23.87, 29.07, 30.52, 39.37, 70.80, 107.40, 108.08, 130.72, 160.46, 170.80.

***N*-{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (3,4,5-AMD-2)**

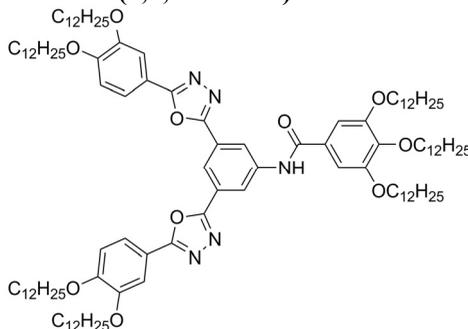
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,27 g (0,40 mmol) do ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzóico (**34**), 10 mL de CH_2Cl_2 seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,24 mL (0,48 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH_2Cl_2 . A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido

Seção Experimental

recém preparado, foram adicionados 0,30 g (0,40 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**) e 10 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após recristalização em acetona, foi obtido 0,44 g (79 %) do produto puro.

p.f.: Cr – 73 °C – Col_{hex} – 143 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.85 – 0.91 (m, 15H, CH₃), 1.22 – 1.42 (m, 80H, -CH₂-), 1.49 (m, 10H, -CH₂-), 1.72 – 1.89 (m, 10H, -CH₂CH₂O-), 4.05 (m, 10H, -CH₂O-), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.29 (largo, 1H, -CONH-), 8.64 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.72 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.11, 22.68, 26.03, 26.10, 29.17, 29.35, 29.37, 29.40, 29.59, 29.61, 29.64, 29.66, 29.67, 29.72, 29.76, 29.77, 30.37, 31.92, 31.95, 68.33, 69.46, 73.57, 105.95, 115.02, 115.58, 120.23, 120.51, 125.83, 128.91, 129.03, 140.16, 141.97, 153.38, 162.26, 163.11, 165.26, 166.23. **Análise Elemental** - Calculado (C₈₉H₁₃₉N₅O₈): C 75,97 %; H 9,96 %; N 4,98 %. Obtido: C 76,03 %; H 9,78 %; N 4,97 %.

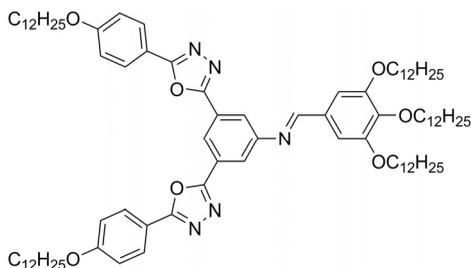
N-{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (**3,4,5-AMD-4**)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,30 g (0,45 mmol) do ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzóico (**34**), 5 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,24 mL (0,48 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por

destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,50 g (0,45 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**) e 10 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após recristalização em acetato de etila, foi obtido 0,46 g (59 %) do produto puro. **p.f.**: Cr – 88 °C – Col_{hex} – 173 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.85 – 0.90 (m, 21H, CH₃), 1.21 – 1.43 (m, 112H, -CH₂-), 1.50 (m, 14H, -CH₂-), 1.72 – 1.91 (m, 14H, -CH₂CH₂O-), 4.01 – 4.13 (m, 14H, -CH₂O-), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (s, 2H, Ar-H), 7.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (largo, 1H, -CONH-), 8.63 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.71 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.68, 26.01, 26.06, 29.09, 29.14, 29.24, 29.37, 29.40, 29.42, 29.46, 29.56, 29.63, 29.65, 29.66, 29.71, 29.74, 29.76, 30.36, 31.92, 31.94, 69.13, 69.51, 73.60, 105.83, 111.71, 112.84, 115.74, 120.42, 120.53, 120.81, 125.90, 128.80, 139.90, 142.03, 149.42, 152.60, 153.41, 163.17, 165.40, 165.91. **Análise Elemental** - Calculado (C₁₁₃H₁₈₇N₅O₁₀): C 76,43 %; H 10,61 %; N 3,94 %. Obtido: C 76,31 %; H 10,47 %; N 3,95 %.

N-3,4,5-tridodeciloxibenzilideno-3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**3,4,5-IM-2**)

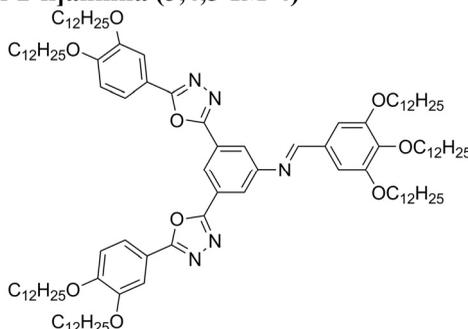


Em um sistema fechado formado por um balão de fundo redondo equipado com condensador e mantido sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,29 g (0,45 mmol) de 3,4,5-tridodeciloxibenzaldeído (**35**), 0,33 g (0,45 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**), 15 mL de tolueno seco, 1 gota de ácido acético e peneira molecular (3Å). A solução foi aquecida a 90 °C e agitada por 24.

Seção Experimental

Após este período, a solução foi vertida em 50 mL de CH_2Cl_2 , filtrada e os solventes evaporados. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em alumina neutra (50-200 Micron), utilizando uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEA}$ (99:1) como eluente. Após duas posteriores recristalizações em acetona, foi obtido 0,21 g (34 %) do produto puro. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (m, 15H, CH_3), 1.22 – 1.42 (m, 80H, $-\text{CH}_2-$), 1.50 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.74 – 1.90 (m, 10H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.07 (m, 10H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (s, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.50 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 8.69 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 14.11, 22.68, 26.00, 26.10, 26.13, 29.14, 29.34, 29.36, 29.38, 29.39, 29.43, 29.56, 29.59, 29.63, 29.66, 29.71, 29.74, 29.76, 30.38, 30.91, 31.95, 68.34, 69.27, 73.62, 107.51, 115.07, 115.83, 121.60, 121.86, 126.07, 128.89, 130.53, 141.99, 153.51, 153.71, 162.23, 162.55, 163.14, 165.12. **Análise Elemental** - Calculado ($\text{C}_{89}\text{H}_{139}\text{N}_5\text{O}_7$): C 76,84 %; H 10,07 %; N 5,03 %. Obtido: C 76,65 %; H 10,06 %; N 4,98 %.

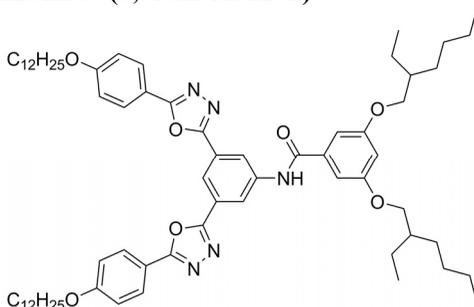
N-3,4,5-tridodeciloxibenzilideno-3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (3,4,5-IM-4)



Em um sistema fechado formado por um balão de fundo redondo equipado com condensador e mantido sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,29 g (0,45 mmol) de 3,4,5-tridodeciloxibenzaldeído (**35**), 0,50 g (0,45 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**), 15 mL de tolueno seco, 1 gota de ácido acético e peneira molecular (3Å). A solução foi aquecida a 90 °C e agitada por 30. Após este período, a solução foi vertida em 50 mL de CH_2Cl_2 , filtrada e os solventes evaporados. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em alumina neutra (50-200 Micron), utilizando uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEA}$ (99:1) como eluente. Após recristalização em acetato de etila, foi obtido 0,29 g (37 %) do produto puro. **RMN- ^1H**

(CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 21H, CH₃), 1.22 – 1.43 (m, 112H, -CH₂-), 1.51 (m, 14H, -CH₂-), 1.74 – 1.92 (m, 14H, -CH₂CH₂O-), 4.05 – 4.16 (m, 14H, -CH₂O-), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 2H, Ar-H), 7.68 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (dd, $J = 8.4$ Hz e $J = 1.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (s, 1H, -CH=N-), 8.70 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.69, 26.00, 26.05, 26.10, 26.12, 29.13, 29.23, 29.36, 29.39, 29.41, 29.42, 29.44, 29.60, 29.62, 29.64, 29.66, 29.70, 29.71, 29.73, 29.76, 30.38, 30.90, 31.92, 31.94, 69.17, 69.28, 69.54, 73.63, 107.51, 111.76, 112.93, 115.93, 120.69, 121.89, 126.08, 130.50, 142.02, 149.44, 152.55, 153.53, 153.72, 162.65, 163.23, 165.26. **Análise Elemental** - Calculado (C₁₁₃H₁₈₇N₅O₉): C 77,13 %; H 10,71 %; N 3,98 %. Obtido: C 76,91 %; H 10,85 %; N 4,03 %.

***N*-{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzamida (3,5ram-AMD-2)**

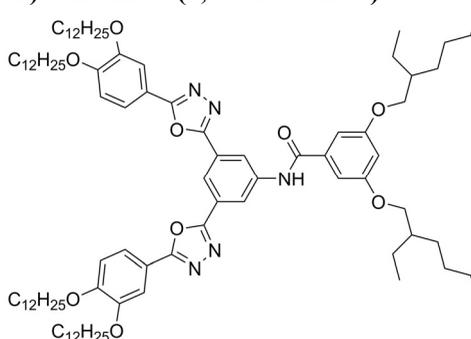


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,25 g (0,66 mmol) do ácido 3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzóico (**36**), 5 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,36 mL (0,73 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,50 g (0,66 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após

Seção Experimental

recristalização em acetona, foi obtido 0,69 g (94 %) do produto puro. **p.f.:** 129,3 – 130,3 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.86 – 0.96 (m, 18H, CH₃), 1.24 – 1.54 (m, 52H, -CH₂-), 1.73 (m, 2H, -CH(Et)-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3.89 (dd, *J* = 5.6 Hz e *J* = 1.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.64 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.07 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.59 (largo, 1H, -CONH-), 8.64 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.79 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 11.12, 14.09, 22.69, 23.04, 23.87, 26.02, 29.08, 29.16, 29.35, 29.39, 29.58, 29.60, 29.64, 29.67, 30.52, 31.92, 39.41, 68.33, 70.89, 105.40, 105.46, 115.03, 115.66, 120.38, 120.44, 125.91, 128.94, 136.15, 139.97, 160.96, 162.24, 163.07, 165.24, 166.25. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₉H₉₉N₅O₇): C 74,62 %; H 8,99 %; N 6,31 %. Obtido: C 74,44 %; H 8,94 %; N 6,19 %.

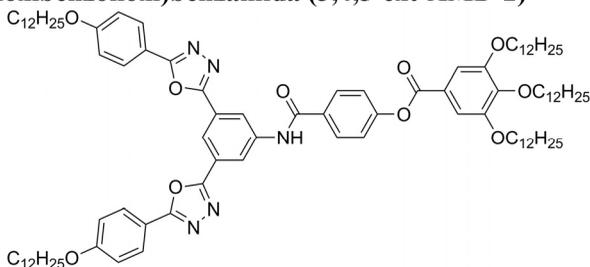
N-{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzamida (3,5ram-AMD-4)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,20 g (0,54 mmol) do ácido 3,5-bis(2-etilhexiloxi)benzóico (**36**), 5 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,30 mL (0,59 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,60 g (0,54 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi

purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente, rendendo 0,49 g (62 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – 57 °C – Col_{hex} – 77 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.85 – 0.98 (m, 24H, CH₃), 1.22 – 1.55 (m, 88H, -CH₂-), 1.71 (m, 2H, -CH(Et)-), 1.86 (m, 8H, -CH₂CH₂O-), 3.85 (dd, *J* = 5.6 Hz e *J* = 1.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, -OCH₂-), 6.62 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.65 (dd, *J* = 8.6 Hz e *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.62 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.82 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.88 (largo, 1H, -CONH-). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 11.07, 14.06, 14.09, 22.67, 23.02, 23.83, 26.01, 26.06, 29.04, 29.13, 29.23, 29.36, 29.42, 29.45, 29.62, 29.64, 29.70, 30.47, 31.91, 39.36, 69.11, 69.44, 70.86, 105.42, 105.52, 111.63, 112.80, 115.69, 120.39, 120.78, 120.85, 125.78, 135.99, 140.01, 149.39, 152.54, 160.89, 163.17, 165.35, 166.18. **Análise Elemental** - Calculado (C₉₃H₁₄₇N₅O₉): C 75,51 %; H 10,02 %; N 4,73 %. Obtido: C 75,34 %; H 10,07 %; N 4,74 %.

N-{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzamida (3,4,5-ext-AMD-2)

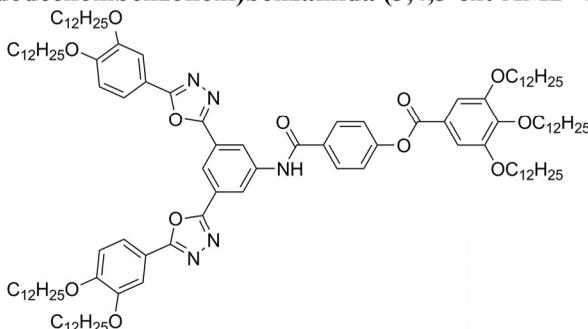


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,42 g (0,53 mmol) do ácido 4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzóico (**37**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,29 mL (0,58 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,40 g (0,53 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada

Seção Experimental

a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente, rendendo 0,64 g (79 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – -24 °C – Col_{hex} – 173 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 15H, CH₃), 1.22 – 1.41 (m, 80H, -CH₂-), 1.49 (m, 10H, -CH₂-), 1.73 – 1.88 (m, 10H, -CH₂CH₂O-), 4.05 (m, 10H, -CH₂O-), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.37 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 2H, Ar-H), 8.07 (m, 6H, Ar-H), 8.56 (largo, 1H, -CONH-), 8.63 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.73 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.11, 22.68, 26.01, 26.07, 26.11, 29.14, 29.33, 29.36, 29.40, 29.41, 29.57, 29.60, 29.64, 29.66, 29.70, 29.73, 29.76, 30.37, 31.92, 31.94, 68.33, 69.34, 73.63, 108.69, 115.04, 115.65, 120.66, 122.44, 123.24, 125.94, 128.83, 128.93, 131.63, 139.75, 143.41, 153.05, 154.29, 162.25, 162.99, 164.55, 165.24, 165.34. Análise Elemental - Calculado (C₉₆H₁₄₃N₅O₁₀): C 75,50 %; H 9,44 %; N 4,59 %. Obtido: C 75,66 %; H 9,26 %; N 4,58 %.

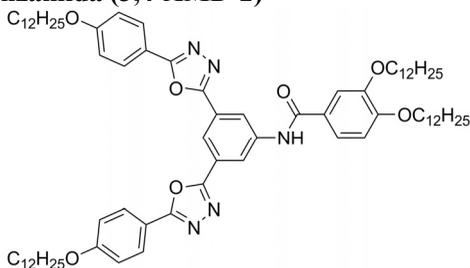
N-{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzamida (3,4,5-ext-AMD-4)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,36 g (0,45 mmol) do ácido 4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzóico (**37**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,25 mL (0,50 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,50 g (0,45 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e

mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente, rendendo 0,33 g (38 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – 133 °C – Col_{hex} – 178 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.88 (m, 21H, CH₃), 1.22 – 1.42 (m, 112H, -CH₂-), 1.50 (m, 14H, -CH₂-), 1.74 – 1.90 (m, 14H, -CH₂CH₂O-), 4.03 – 4.13 (m, 14H, -CH₂O-), 6.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.43 (largo, 1H, -CONH-), 8.65 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.69 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.68, 26.01, 26.06, 26.11, 29.14, 29.24, 29.32, 29.36, 29.39, 29.40, 29.43, 29.46, 29.57, 29.63, 29.65, 29.67, 29.69, 29.72, 29.74, 29.76, 30.37, 31.92, 31.94, 69.14, 69.34, 69.51, 73.63, 108.70, 111.72, 112.87, 115.78, 120.71, 120.80, 122.49, 123.21, 125.99, 128.77, 131.57, 139.65, 143.43, 149.41, 152.58, 153.05, 154.31, 163.07, 164.56, 165.21, 165.38. **Análise Elemental** - Calculado (C₁₂₀H₁₉₁N₅O₁₂): C 76,02 %; H 10,15 %; N 3,69 %. Obtido: C 75,90 %; H 10,37 %; N 3,66 %.

N-{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,4-didodeciloxibenzamida (3,4-AMD-2)

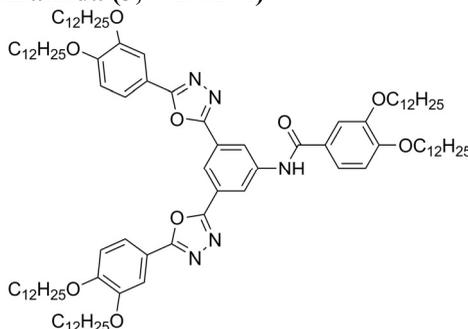


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,33 g (0,66 mmol) do ácido 3,4-didodeciloxibenzóico (**38**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,36 mL (0,73 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,50 g (0,66 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**) e 15 mL de

Seção Experimental

piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após recristalização em acetato de etila, foi obtido 0,68 g (84 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – 88 °C – Col_{hex} – 178 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.86 – 0.91 (m, 12H, CH₃), 1.23 – 1.42 (m, 64H, -CH₂-), 1.49 (m, 8H, -CH₂-), 1.85 (m, 8H, -CH₂CH₂O-), 4.03 – 4.12 (m, 8H, -CH₂O-), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.47 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.25 (largo, 1H, -CONH-), 8.63 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.70 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.11, 22.69, 26.00, 26.03, 26.04, 29.11, 29.17, 29.26, 29.36, 29.38, 29.41, 29.43, 29.45, 29.58, 29.61, 29.64, 29.67, 29.72, 31.92, 31.93, 68.32, 69.14, 69.44, 112.23, 112.77, 114.99, 115.65, 120.12, 120.22, 120.50, 125.80, 126.44, 128.93, 140.26, 149.24, 152.82, 162.22, 163.13, 165.21, 166.05. **Análise Elemental** - Calculado (C₇₇H₁₁₅N₅O₇): C 75,63 %; H 9,48 %; N 5,73 %. Obtido: C 75,44 %; H 9,60 %; N 5,68 %.

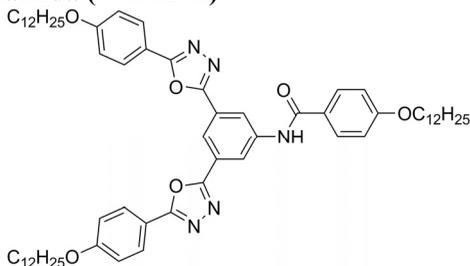
N-{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-3,4-didodeciloibenzamida (3,4-AMD-4)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,26 g (0,54 mmol) do ácido 3,4-didodeciloibenzóico (**38**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,30 mL (0,59 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido

recém preparado, foram adicionados 0,60 g (0,54 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após maceração em uma mistura de acetato de etila e etanol, foi obtido 0,45 g (53 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – 132 °C – Col_{hex} – 193 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.86 – 0.91 (m, 18H, CH₃), 1.23 – 1.42 (m, 96H, -CH₂-), 1.51 (m, 12H, -CH₂-), 1.87 (m, 12H, -CH₂CH₂O-), 4.06 – 4.15 (m, 12H, -CH₂O-), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (largo, 1H, -CONH-), 8.62 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.71 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.09, 22.69, 26.00, 26.02, 26.06, 29.11, 29.14, 29.24, 29.36, 29.42, 29.46, 29.63, 29.64, 29.67, 29.70, 29.72, 31.93, 69.14, 69.17, 69.45, 69.51, 111.73, 112.27, 112.71, 112.86, 115.78, 120.08, 120.30, 120.56, 120.81, 125.86, 126.25, 140.06, 149.28, 149.41, 152.57, 152.86, 163.20, 165.36, 165.75. **Análise Elemental** - Calculado (C₁₀₁H₁₆₃N₅O₉): C 76,23 %; H 10,32 %; N 4,40 %. Obtido: C 76,11 %; H 10,41 %; N 4,38 %.

N-{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-4-dodeciloxibenzamida (4-AMD-2**)**

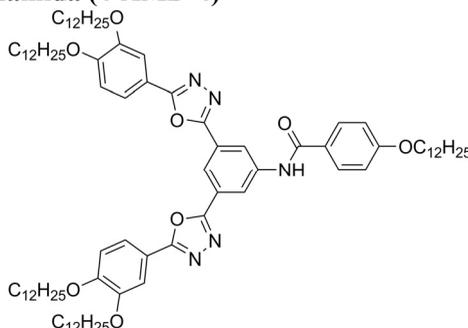


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,20 g (0,66 mmol) do ácido 4-dodeciloxibenzóico (**39**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,36 mL (0,73 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por

Seção Experimental

destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,50 g (0,66 mmol) de 3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-2**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após recristalização em acetato de etila, foi obtido 0,56 g (82 %) do produto puro. **p.f.**: 167,2 – 168,1 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH₃), 1.24 – 1.41 (m, 48H, -CH₂-), 1.48 (m, 6H, -CH₂-), 1.82 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.52 (largo, 1H, -CONH-), 8.60 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.75 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.11, 22.69, 25.99, 26.02, 29.13, 29.16, 29.35, 29.39, 29.57, 29.60, 29.63, 29.66, 31.92, 68.32, 68.34, 114.61, 114.99, 115.68, 120.18, 120.50, 125.83, 126.02, 128.93, 129.18, 140.15, 162.21, 162.59, 163.10, 165.19, 165.81. Análise Elemental - Calculado (C₆₅H₉₁N₅O₆): C 75,18 %; H 8,83 %; N 6,74 %. Obtido: C 75,40 %; H 8,90 %; N 6,76 %.

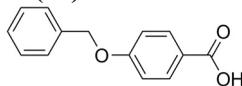
N-{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}-4-dodeciloxibenzamida (**4-AMD-4**)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,16 g (0,54 mmol) do ácido 4-dodeciloxibenzóico (**39**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,30 mL (0,59 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente e sob argônio. Após este período, o

solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,60 g (0,54 mmol) de 3,5-bis[5-(3,4-didodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina (**NH2-4**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 80 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após recristalização em acetato de etila, foi obtido 0,48 g (65 %) do produto puro. **p.f.:** Cr – 154 °C – Col_{hex} – 195 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.86 – 0.90 (m, 15H, CH₃), 1.23 – 1.42 (m, 80H, -CH₂-), 1.50 (m, 10H, -CH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 1.87 (m, 8H, -CH₂CH₂O-), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂O-), 4.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 4.09 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -CH₂O-), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (dd, *J* = 8.4 Hz e *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.48 (largo, 1H, -CONH-), 8.61 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.72 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.68, 26.00, 26.02, 29.06, 29.14, 29.24, 29.35, 29.37, 29.40, 29.43, 29.47, 29.57, 29.61, 29.63, 29.66, 29.67, 29.71, 29.72, 31.92, 68.35, 69.13, 69.49, 111.69, 112.84, 114.61, 115.78, 120.29, 120.67, 120.80, 125.83, 125.89, 129.15, 140.07, 149.38, 152.54, 162.59, 163.19, 165.33, 165.66. **Análise Elemental** - Calculado (C₈₉H₁₃₉N₅O₈): C 75,97 %; H 9,96 %; N 4,98 %. Obtido: C 75,86 %; H 10,02 %; N 4,94 %.

Ácido 4-benziloxibenzóico (**54**)



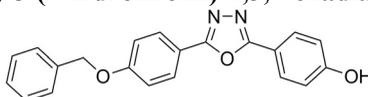
i) 4-benziloxibenzoato de metila (benzilação): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 13,42 g (88,3 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila (**53**), 10,0 mL (86,9 mmol) de cloreto de benzila, 24,37 g (176,6 mmol) de K₂CO₃ e 200 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 20 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante butanona quente. O solvente foi então retirado no rotaevaporador resultando em um sólido esbranquiçado, o qual foi utilizado na próxima etapa sem realizar purificações.

ii) Ácido 4-benziloxibenzóico (desproteção): Ao balão contendo o sólido esbranquiçado foram adicionados 14,83 g (264,9 mmol) de KOH, 100

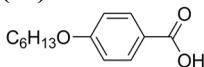
Seção Experimental

mL de metanol e 200 mL de água, sendo o conjunto foi refluxado por mais 7 horas. Por fim, a solução foi vertida em 200 mL de água/gelo e acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com solução aquosa de HCl 10 %. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água. Recristalização em etanol/ H_2O rendeu 16.89 g (88 %) de um sólido cristalino branco. **p.f.**: 187,6 – 189,4 °C (lit. 185 - 187 °C)²⁴³. **RMN-¹H** (DMSO- d_6) δ ppm: 5.17 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.09 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31-7.48 (m, 5H, Ar-H), 7.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 12.65 (largo, 1H, Ar-COOH). **RMN-¹³C** (DMSO- d_6) δ ppm: 69.48, 114.62, 123.20, 127.83, 128.03, 128.51, 131.39, 136.54, 161.96, 167.02.

2-(4-benziloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (55)

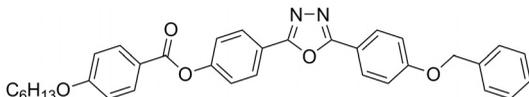


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2) foram adicionados 5,00 g (21,9 mmol) de ácido 4-benziloxibenzóico junto de 15 mL de SOCl_2 . A suspensão foi refluxada por 15 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl_2 retirado por destilação a vácuo. Ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 4,47 g de 5-(4-acetoxifenil)-tetrazol (**14**) (21,9 mmol) e 30 mL de piridina seca, sendo agitado por mais 30 horas a 100 °C. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 500 mL de água/gelo e o precipitado filtrado e lavado com água. O sólido acinzentado foi transferido para um balão de 500 mL equipado com condensador. A este balão foram adicionados 3,68 g (65,7 mmol) de KOH, 200 mL de metanol e 50 mL de água. O sistema foi aquecido a 70 °C e agitado nesta temperatura por mais 5 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida e o restante vertido em 300 mL de água. A solução foi acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com solução aquosa de HCl 10 %, o precipitado formado foi filtrado e lavado com água. Após recristalização em acetonitrila, foram obtidos 6.26 g (83 %) de um sólido amarelados. **p.f.**: 212.3 – 214.0 °C. **RMN-¹H** (DMSO- d_6) δ ppm: 5.22 (s, 2H, OCH_2Bn), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.51 (m, 5H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, Ar-H), 10.34 (s, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (DMSO- d_6) δ ppm: 69.52, 114.19, 115.62, 116.08, 116.14, 127.82, 128.01, 128.31, 128.48, 128.53, 136.47, 160.71, 160.97, 163.17, 163.74.

Ácido 4-hexiloxibenzoico (70)

i) *4-hexiloxibenzoato de metila (alquilação)*: Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 11,30 g (74,4 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila (**53**), 10,0 mL (70,9 mmol) de bromohexano, 20,53 g (148,8 mmol) de K_2CO_3 e 200 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 22 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante butanona quente. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o óleo obtido utilizado na próxima etapa sem realizar purificações.

ii) *Ácido 4-hexiloxibenzoico (desproteção)*: Ao balão contendo o óleo foram adicionados 12,50 g (223,2 mmol) de KOH, 200 mL de metanol e 100 mL de água, sendo o conjunto foi refluxado por mais 3 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida e o restante vertido em 500 mL de água/gelo. A solução foi acidificada a $pH \approx 1$ com solução aquosa de HCl 10 %, o precipitado formado foi filtrado e lavado com bastante água. Recristalização em etanol/ H_2O rendeu 14,60 g (93 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 106 °C – N – 152 °C – I (lit. Cr – 106 °C – N – 153 °C – I)²⁴⁴. **RMN-¹H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, -CH₃), 1.35 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14.01, 22.57, 25.64, 29.03, 31.52, 68.27, 114.16, 121.36, 132.31, 163.66, 172.03.

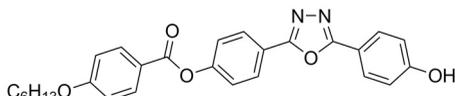
2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (56)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante ($CaCl_2$), foram adicionados ácido 4-hexiloxibenzoico (2,50g; 11,2 mmol), $SOCl_2$ (5,0 mL) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 16 horas. O excesso de $SOCl_2$ foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 2-(4-benziloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**55**) (3,87g; 11,2 mmol), diclorometano seco (80 mL), TEA seca (4,7 mL; 33,6 mmol) e quantidade catalítica de DMAP. A solução foi refluxada por mais 24 horas. Ao final deste período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o produto

Seção Experimental

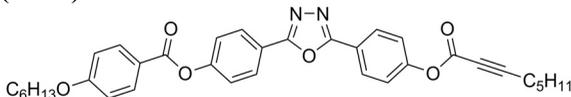
recristalizado em acetonitrila. Rendeu 5,84 g (95%) de um sólido branco. **p.f.**: (resfriamento) I – 182 °C – N – 109 °C – Cr (lit. I – 181 °C – N – 109 °C – Cr)²⁴⁵. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.34 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 5.14 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.97 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.31-7.46 (m, 7H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.01, 22.57, 25.64, 29.03, 31.52, 68.37, 70.18, 114.39, 115.38, 116.61, 120.95, 121.51, 122.64, 127.49, 128.18, 128.24, 128.69, 128.73, 132.38, 136.16, 153.61, 161.50, 163.61, 163.78, 164.43, 164.51.

2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (57)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,50 g (4,56 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**56**) junto de 0,25 g de catalisador Pd/C (10%) e 100 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H₂ por 20 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (8:2) como eluente, rendendo 1,91 g (92%) de um sólido branco. **p.f.**: 186.7 – 188.1 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.33 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 (m, 2H, -CH₂-), 1.79 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 13.79, 22.32, 25.39, 28.79, 31.28, 68.16, 114.21, 114.58, 116.09, 120.68, 121.31, 122.43, 127.88, 128.57, 132.13, 153.34, 160.67, 163.12, 163.58, 164.23, 164.74.

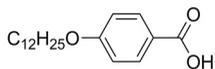
2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-[4-(2-octinoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-1)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,51 g (1,12 mmol) de 2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**57**), 0,17 g (1,23 mmol) de ácido 2-octínico, 0,015 g (0,12 mmol) de DMAP e 25 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,25 g (1,23 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi recristalizado em etanol, rendendo 0,45 g (71%) de um sólido branco.

p.f.: Cr – 129 °C – N – 158 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (m, 6H, -CH₃), 1.33-1.52 (m, 10H, -CH₂-), 1.64 (m, 2H, -CH₂CH₂CC-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂CC-), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 13.83, 13.99, 18.80, 22.07, 22.55, 25.62, 27.08, 29.02, 30.95, 31.51, 68.37, 72.43, 93.23, 114.40, 120.92, 121.21, 121.89, 122.34, 122.71, 128.31, 128.36, 132.37, 151.25, 152.67, 153.85, 163.80, 163.82, 164.14, 164.37. **Análise Elemental** - Calculado (C₃₅H₃₆N₂O₆): C 72,39 %; H 6,25 %; N 4,82 %. Obtido: C 72,36 %; H 6,03 %; N 4,84 %.

Ácido 4-dodeciloxibenzoico

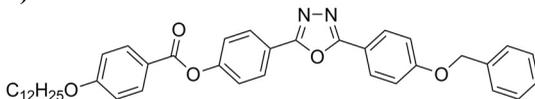


i) 4-hexiloxibenzoato de metila (alquilação): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 3,32 g (21,8 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila (**53**), 5,0 mL (20,8 mmol) de bromododecano, 5,75 g (41,6 mmol) de K₂CO₃ e 100 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 22 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante butanona quente. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o óleo obtido utilizado na próxima etapa sem realizar purificações.

Seção Experimental

ii) Ácido 4-dodeciloxibenzóico (desproteção): Ao balão contendo o óleo foram adicionados 3,67 g (65,5 mmol) de KOH, 100 mL de metanol e 50 mL de água, sendo o conjunto foi refluxado por mais 3 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida e o restante vertido em 500 mL de água/gelo. A solução foi acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com solução aquosa de HCl 10 %, o precipitado formado foi filtrado e lavado com bastante água. Recristalização em isopropanol/ H_2O rendeu 6,18 g (97 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 95 °C – SmA – 131 °C – N – 138 °C – I (lit. Cr – 95,1 °C – SmA – 128,9 °C – N – 137,2 °C – I)²⁴⁶. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.21-1.39 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** ($\text{CDCl}_3 + 1$ gota $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 14.31, 22.84, 26.13, 29.27, 29.49, 29.50, 29.70, 29.73, 29.78, 29.80, 32.06, 68.33, 114.12, 122.96, 131.99, 163.04, 168.91.

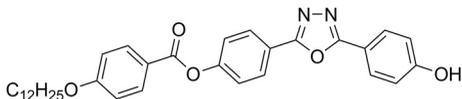
2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (58)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados ácido 4-dodeciloxibenzóico (2,50g; 8,17 mmol), SOCl_2 (5,0 mL) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 16 horas. O excesso de SOCl_2 foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 2-(4-benziloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**55**) (2,81g; 8,17 mmol), diclorometano seco (80 mL), TEA seca (3,4 mL; 24,5 mmol) e quantidade catalítica de DMAP. A solução foi refluxada por mais 24 horas. Ao final deste período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o produto recristalizado em isopropanol. Rendeu 4,73 g (92%) de um sólido branco. **p.f.**: (monotrópico - resfriamento) I – 165 °C – N – 113 °C – SmX – 110 °C – Cr (lit. I – 159 °C – N – 126 °C – SmA – 117 °C – SmX – 112 °C – Cr)²⁴⁵. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20-1.41 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 5.15 (s, 2H, OCH_2Bn), 6.99 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31-7.46 (m, 7H, Ar-H), 8.08 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.12, 22.68, 25.95, 29.04, 29.33, 29.54, 29.57, 29.61, 29.63,

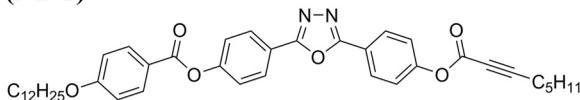
31.89, 68.34, 70.12, 114.36, 115.34, 116.54, 120.88, 121.46, 122.64, 127.50, 128.16, 128.24, 128.71, 132.37, 136.12, 153.56, 161.46, 163.57, 163.75, 164.43, 164.49.

2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (59)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4,30 g (6,80 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**58**) junto de 0,43 g de catalisador Pd/C (10%) e 150 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H₂ por 24 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (8:2) como eluente. Após a cromatografia, foi realizada ainda recristalização em etanol, rendendo 3,42 g (93%) de um sólido branco. **p.f.**: 184.0 – 185.1 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.26-1.42 (m, 16H, -CH₂-), 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 7.00 (m, 4H, Ar-H), 7.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 9.61 (largo, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 13.53, 22.06, 25.35, 28.46, 28.70, 28.72, 28.91, 28.94, 28.99, 29.01, 31.28, 67.79, 113.84, 114.22, 115.68, 120.31, 121.00, 122.06, 127.48, 128.17, 131.75, 152.95, 160.34, 162.72, 163.21, 163.81, 164.35.

2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-[4-(2-octinoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-2)

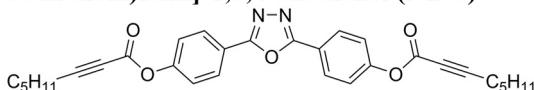


Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,60 g (1,11 mmol) de 2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**59**), 0,17 g (1,23 mmol) de ácido 2-octínico, 0,015 g (0,12 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,25 g (1,23

Seção Experimental

mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente. Após a cromatografia, o produto foi recristalizado em uma mistura CHCl_3 /metanol, rendendo 0,46 g (59%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 129 °C – N – 145 °C – I. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.52 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CC}-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2.42 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CC}-$), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 13.84, 14.09, 18.82, 22.07, 22.67, 25.96, 27.10, 29.07, 29.33, 29.54, 29.57, 29.61, 29.64, 30.97, 31.90, 68.38, 72.43, 93.25, 114.42, 120.93, 121.21, 121.90, 122.36, 122.72, 128.33, 128.38, 132.38, 151.28, 152.69, 153.86, 163.82, 163.84, 164.16, 164.39. **Análise Elemental** - Calculado ($\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$): C 74,07 %; H 7,28 %; N 4,21 %. Obtido: C 74,17 %; H 7,12 %; N 4,18 %.

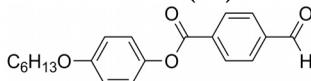
2,5-bis[4-(2-octinoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-3)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,40 g (1,57 mmol) de 2,5-bis(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**16**), 0,53 g (3,77 mmol) de ácido 2-octínico, 0,045 g (0,37 mmol) de DMAP e 20 mL de DMF seco. Em seguida, foram adicionados 0,77 g (3,77 mmol) de DCC sólido. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 48 horas. Ao final deste período, a suspensão foi vertida em 70 mL de água destilada, agitada por 30 minutos e filtrada. A purificação foi realizada inicialmente por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente. Por fim, o produto foi recristalizado 2 vezes em etanol, rendendo 0,46 g (59%) de um sólido levemente amarelado. **p.f.:** 96.1 – 97.8 °C. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.65 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CC}-$), 2.42 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CC}-$), 7.34 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H), 8.17 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 13.84, 18.82, 22.07, 27.09, 30.97, 72.43, 93.27, 121.82, 122.37, 128.39, 151.26, 152.73, 163.92. **Análise Elemental** - Calculado ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$):

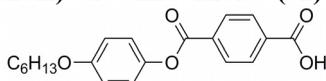
C 72,27 %; H 6,06 %; N 5,62 %. Obtido: C 72,56 %; H 5,90 %; N 5,70 %.

4-formilbenzoato de 4-hexiloxifenila (61)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 1,50 g (10,0 mmol) de 4-carboxibenzaldeído, 1,94 g (10,0 mmol) de 4-hexiloxifenol (**60**), 0,13 g (1,10 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 2,27 g (11,0 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 15 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando CHCl₃ como eluente, rendendo 3,12 g (96%) de um sólido branco. **p.f.**: 89.6 – 90.5 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.32 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.94 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 10.14 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.02, 22.60, 25.71, 29.22, 31.57, 68.46, 115.18, 122.18, 129.59, 130.70, 134.67, 139.51, 143.96, 157.13, 164.51, 191.50.

Ácido 4-(4-hexiloxifenoxi)carbonilbenzóico (62)

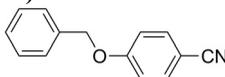


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 3,10 g (9,51 mmol) de 4-formilbenzoato de 4-hexiloxifenila (**61**) junto de 70 mL de acetona. Após completa solubilização do reagente, foram adicionados ao balão 2,26 g (14,3 mmol) de KMnO₄ sólido. A solução foi agitada a temperatura ambiente por 3 horas. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 20 mL de solução aquosa saturada de NaHSO₃, mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi vertido em 100 mL de solução aquosa de HCl (5%) e filtrado, lavando o produto com bastante água. O sólido obtido foi recristalizado em etanol/água, rendendo 3,18 g (98%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 165 °C – SmC – 209 °C – N – 239 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ + gota de DMSO-*d*₆) δ ppm: 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.34 (m, 4H, -CH₂-), 1.46 (m, 2H, -CH₂-

Seção Experimental

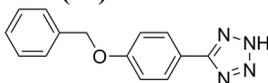
), 1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3 + gota de DMSO-d_6) δ ppm: 14.02, 22.60, 25.70, 29.22, 31.57, 68.46, 115.15, 122.26, 129.93, 129.98, 133.25, 135.23, 144.09, 157.03, 164.87.

4-benziloxibenzonitrila (**63**)



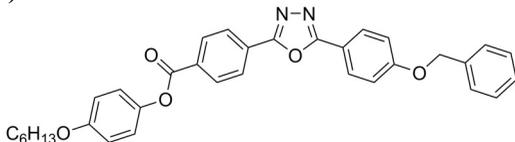
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 5,25 g (44,1 mmol) de 4-cianofenol (**1**), 5,0 mL (42 mmol) de brometo de benzila, 11,60 g (84,0 mmol) de K_2CO_3 e 150 mL de acetona. A suspensão foi levada a refluxo por 15 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante acetona e o solvente retirado no rotaevaporador. O produto obtido foi dissolvido em 200 mL de éter etílico e lavado com solução aquosa de NaOH 5% (2X 50 mL) e água destilada (2X 50 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado, rendendo 8,78 g (93%) do produto puro. **p.f.**: 88,2 – 90,8 °C (lit. 87-89 °C)²⁴⁷. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 5.12 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34-7.43 (m, 5H, Ar-H), 7.59 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 70.26, 104.24, 115.57, 119.12, 127.44, 128.39, 128.74, 133.98, 135.68, 161.94.

5-(4-benziloxifenil)-tetrazol (**64**)



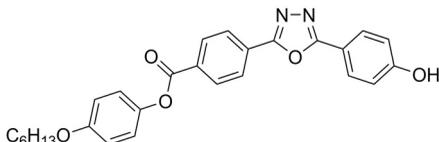
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados o 4-benziloxibenzonitrila (**63**) (8,00 g; 38,2 mmol), a NaN_3 (7,45 g; 114,6 mmol), o NH_4Cl (6,13 g; 114,6 mmol) e 150 mL de DMF. A suspensão foi aquecida a 100 °C e agitada por 14 horas. Em seguida, a solução foi vertida em 400 mL de água e o pH foi ajustado a aproximadamente 3 utilizando HCl (10%). O precipitado formado foi filtrado, lavado com água e recristalizado em isopropanol/água, rendendo 8,77 g (91 %) de um sólido branco. **p.f.**: 228 °C (dec.) (lit. 228 °C)²⁴⁸. **RMN- ^1H** (DMSO-d_6) δ ppm: 5.20 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.24 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33-7.49 (m, 5H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (DMSO-d_6) δ ppm: 69.43, 115.63, 116.47, 127.77, 127.95, 128.44, 128.59, 136.51, 160.50.

2-(4-benziloxifenil)-5-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-1,3,4-oxadiazol (65)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados ácido 4-(4-hexiloxifenoxi)carbonilbenzóico (**62**) (0,80g; 2,34 mmol), SOCl₂ (5,0 mL) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 7 horas. O excesso de SOCl₂ foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 5-(4-benziloxifenil)-tetrazol (**64**) (0,59 g; 2,34 mmol) e piridina seca (10 mL). A solução foi agitada a 100 °C por 20 horas e, ao final deste período, foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água gelada. O precipitado foi então filtrado e purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando CHCl₃ como eluente. Rendeu 1,23 g (96%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 159 °C – SmA – 179 °C – N – 194 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.36 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 5.17 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.34-7.47 (m, 5H, Ar-H), 8.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.02, 22.60, 25.71, 29.23, 31.58, 68.47, 70.24, 115.18, 115.49, 116.34, 122.24, 126.82, 127.50, 128.28, 128.34, 128.72, 128.91, 130.78, 132.20, 136.12, 144.04, 157.09, 161.76, 163.34, 164.62, 165.07.

2-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (66)

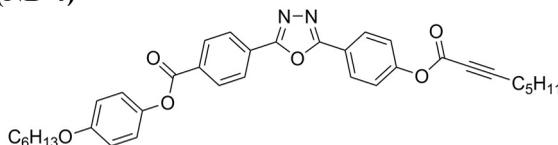


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,55 g (4,65 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**65**) junto de 0,25 g de catalisador Pd/C (10%) e 70 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob

Seção Experimental

atmosfera de H₂ por 24 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (8:2) como eluente, rendendo 2,01 g (94%) de um sólido branco. **p.f.**: 212.1 – 213.0 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.34 (m, 4H, -CH₂-), 1.46 (m, 2H, -CH₂-), 1.79 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.94 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.04, 22.60, 25.72, 29.24, 31.58, 68.48, 114.89, 115.19, 116.39, 122.26, 126.81, 128.39, 129.06, 130.78, 132.13, 144.06, 157.09, 160.79, 163.15, 164.68, 165.48.

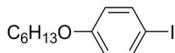
2-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-[4-(2-octinoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-4)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,51 g (1,12 mmol) de 2-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**66**), 0,17 g (1,23 mmol) de ácido 2-octinóico, 0,015 g (0,12 mmol) de DMAP e 25 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,25 g (1,23 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 5 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi recristalizado em etanol, rendendo 0,51 g (80%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 118 °C – N – 164 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.93 (m, 6H, -CH₃), 1.34-1.51 (m, 10H, -CH₂-), 1.65 (m, 2H, -CH₂CH₂CC-), 1.80 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂CC-), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 13.84, 14.03, 18.84, 22.09, 22.60, 25.72, 27.11, 29.24, 30.98, 31.58, 68.47, 72.43, 93.33, 115.18, 121.63, 122.23, 122.46, 126.98, 128.05, 128.55, 130.83,

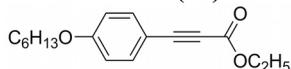
132.48, 144.03, 151.24, 152.92, 157.10, 163.88, 164.38, 164.56. **Análise Elemental** - Calculado ($C_{35}H_{36}N_2O_6$): C 72,39 %; H 6,25 %; N 4,82 %. Obtido: C 72,42 %; H 6,10 %; N 4,85 %.

4-hexiloxiidobenzeno (67)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 1,20 g (5,45 mmol) de 4-iodofenol (27), 0,70 mL (4,96 mmol) de bromohexano, 1,37 g (9,92 mmol) de K_2CO_3 e 50 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 20 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com acetona. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o óleo obtido purificado por cromatografia em sílica gel e utilizando hexano como eluente. Rendeu 1,41 g (93 %) de um óleo incolor. **RMN- 1H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$), 1.32 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.42 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.74 (m, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 3.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 6.65 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$) δ ppm: 14.00, 22.55, 25.64, 29.08, 31.52, 68.06, 82.35, 116.88, 138.07, 158.96.

3-(4-hexiloxifenil)propiolato de etila (68)

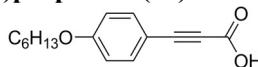


Em um balão de 2 bocas com entrada de gás, equipado com funil de adição e condensador e mantido sob fluxo constante de argônio, foram transferidos 0,70 g (2,30 mmol) de 4-hexiloxiidobenzeno (67), 0,079 g (0,069 mmol) de catalisador $Pd(PPh_3)_4$, 0,009 g (0,046 mmol) de CuI e 15 mL de TEA seca. O sistema foi aquecido a $50^\circ C$ e então 0,34 g (3,45 mmol) de propiolato de etila dissolvido em 15 mL de TEA seca foi lentamente adicionado através do funil de adição (aproximadamente 30 minutos). A temperatura de $50^\circ C$ e a agitação sob atmosfera de argônio foram mantidas por mais 5 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite, lavando-se com THF. O solvente foi evaporado a pressão reduzida e o produto purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando-se uma mistura de hexano/acetato de etila (96:4) como eluente. Foi obtido 0,42 g (67 %) de um óleo levemente amarelado. **RMN- 1H** ($CDCl_3$) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $-CH_3$), 1.33 (m, 7H, $-CH_2-$ + $-COOCH_2CH_3$), 1.44 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.77 (m, 2H, $-CH_2CH_2O-$), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 4.27 (qua, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-COOCH_2CH_3$), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H),

Seção Experimental

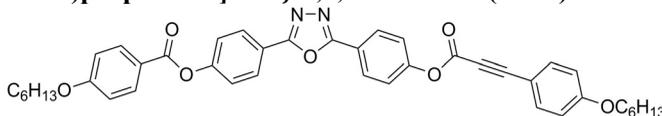
7.51 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 13.94, 14.06, 22.51, 25.58, 28.99, 31.46, 61.79, 68.14, 80.06, 86.99, 111.04, 114.69, 134.83, 154.26, 161.06.

Ácido 3-(4-hexiloxifenil)propiólico (69)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,15 g (4,19 mmol) de 3-(4-hexiloxifenil)propiolato de etila (**68**) junto de 50 mL de metanol. A solução foi aquecida a 50 °C e a esta foi adicionado 0,47 g (8,38 mmol) de KOH dissolvido em 10 mL de H_2O . A solução foi agitada a 50 °C por 2 horas (término da reação indicado por TLC). Ao final deste período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida, o produto dissolvido em 100 mL de água e a solução acidificada a $\text{pH} \approx 3$ com solução aquosa de HCl 10 %. O produto foi extraído com diclorometano (3 x 50 mL), as fases orgânicas secas com Na_2SO_4 anidro e o solvente novamente evaporado a pressão reduzida. Por fim, recristalização em hexano/acetato de etila rendeu 0,95 g (92%) de um sólido levemente amarelado. **p.f.**: 126 °C (dec.). **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.34 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.85 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.40 (largo, 1H, $-\text{COOH}$). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 13.99, 22.56, 25.63, 29.03, 31.52, 68.23, 80.05, 89.35, 110.84, 114.76, 135.23, 158.41, 161.35.

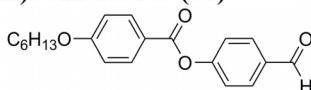
2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-{4-[3-(4-hexiloxifenil)propioliloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (NB-5)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,09 mmol) de 2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**57**), 0,27 g (1,09 mmol) de ácido 3-(4-hexiloxifenil)propiólico (**69**), 0,015 g (0,12 mmol) de DMAP e 30 mL de CH_2Cl_2 seco. Em seguida, foram adicionados 0,25 g (1,21 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente.

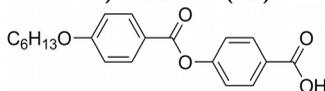
Rendeu 0,49 g (66%) de um sólido levemente amarelado. **p.f.:** Cr – 124 °C – N – 212 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.91 (m, 6H, -CH₃), 1.36 (m, 8H, -CH₂-), 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.81 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 13.99, 14.00, 22.56, 25.62, 25.63, 29.00, 29.03, 31.49, 31.53, 68.30, 68.38, 79.51, 90.80, 110.37, 114.41, 114.93, 120.93, 121.22, 121.89, 122.42, 122.72, 128.33, 128.40, 132.38, 135.31, 151.84, 152.81, 153.86, 161.68, 163.82, 163.86, 164.16, 164.38. **Análise Elemental** - Calculado (C₄₂H₄₂N₂O₇): C 73,45 %; H 6,16 %; N 4,08 %. Obtido: C 73,13 %; H 6,07 %; N 4,01 %.

4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzaldeído (71)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 2,00 g (9,01 mmol) de ácido 4-hexiloxibenzoico (70), 1,10 g (9,01 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído, 2,22 g (10,8 mmol) de DCC, 0,13 g (1,08 mmol) de DMAP e 40 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando CHCl₃ como eluente, rendendo 2,75 g (94%) de um sólido incolor. **p.f.:** 57.8 – 59.2 °C (lit. 58 - 60 °C)²⁴⁹. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.34 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 10.02 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.00, 22.57, 25.63, 29.03, 31.53, 68.40, 114.43, 120.82, 122.58, 131.20, 132.41, 133.90, 155.91, 163.88, 164.21, 190.93.

Ácido 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzoico (72)

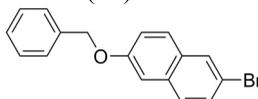


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 3,00 g (9,20 mmol) de 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzaldeído (71) junto de 70 mL de acetona.

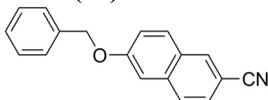
Seção Experimental

Após completa solubilização do reagente, foram adicionados ao balão 2,18 g (13,8 mmol) de KMnO_4 sólido. A solução foi agitada a temperatura ambiente por 4 horas. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 20 mL de solução aquosa saturada de NaHSO_3 , mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi vertido em 100 mL de solução aquosa de HCl (5%), agitado por mais 30 minutos e filtrado, lavando o produto com bastante água. O sólido obtido foi recristalizado em isopropanol/água, rendendo 2,71 g (86%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 164 °C – N – 234 °C – I (lit. Cr – 130 °C – N – 232 °C – I)²⁵⁰. **RMN-¹H** (CDCl_3 + gota de DMSO-d_6) δ ppm: 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.35 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.97 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (m, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 + gota de DMSO-d_6) δ ppm: 13.91, 22.46, 25.53, 28.93, 31.42, 68.26, 114.28, 120.99, 121.58, 128.13, 131.31, 132.24, 154.57, 163.63, 164.31, 167.96.

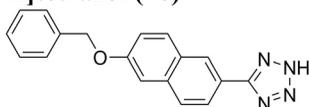
2-benziloxi-6-bromonaftaleno (74)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 3,00 g (13,4 mmol) de 6-bromo-2-naftol (**73**), 1,7 mL (14,3 mmol) de brometo de benzila, 3,70 g (26,8 mmol) de K_2CO_3 e 100 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 20 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante acetona. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o sólido obtido recristalizado em etanol/ H_2O . Reação rendeu 4,08 g (97%) de um sólido levemente amarelado. **p.f.:** 112,9 – 114,0 °C (lit. 110 °C)¹⁹⁹. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 5.17 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.19 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (dd, $J = 2.4$ Hz e 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.34-7.52 (m, 6H, Ar-H), 7.59 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.93 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 70.08, 107.15, 117.16, 120.07, 127.54, 128.09, 128.41, 128.54, 128.63, 129.61, 129.63, 130.10, 132.97, 136.60, 157.01.

2-benziloxi-6-cianonaftaleno (75)

Em um balão de 100 mL e fundo redondo foram adicionados o 2-benziloxi-6-bromonaftaleno (**74**) (8,00 g; 25,5 mmol) junto de 20 mL de DMF. A solução foi aquecida 140 °C e então 3,43 g (38,3 mmol) de CuCN foram adicionados de uma vez ao balão. A suspensão foi agitada na temperatura de 140 °C por 20 horas sendo então o sistema resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi vertida em 150 mL de solução ácida de FeCl₃ (15 g de FeCl₃ em 150 mL de solução aquosa de HCl 6%), fortemente agitado por 10 minutos e o precipitado formado filtrado em Buchner e lavado abundantemente com água destilada. A purificação do sólido obtido foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e hexano (1:1) como eluente, rendendo 4,43 g (67%) de um sólido levemente marrom. **p.f.**: 132,2 – 134,3 °C (lit. 138 °C)¹⁹⁹. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 5.21 (s, 2H, OCH₂Bn), 7.24 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (dd, *J* = 2.4 Hz e 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.36-7.51 (m, 5H, Ar-H), 7.55 (dd, *J* = 1.6 Hz e 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 70.22, 106.85, 107.21, 119.51, 120.91, 127.03, 127.53, 127.80, 127.83, 128.26, 128.70, 130.03, 133.71, 136.12, 136.30, 159.09.

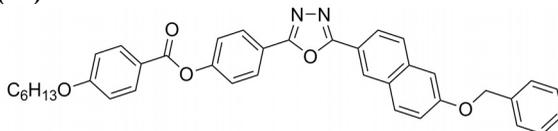
5-[(6-benziloxi)naft-2-il]tetrazol (76)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o 2-benziloxi-6-cianonaftaleno (**75**) (4,70 g; 18,1 mmol), a NaN₃ (3,53 g; 54,3 mmol), o NH₄Cl (2,90 g; 54,3 mmol) e 50 mL de DMF, sendo o conjunto mantido sob agitação a uma temperatura de 100 °C por 48 horas. Após este período, a solução foi vertida em 300 mL de água gelada e o pH foi ajustado a aproximadamente 2 utilizando HCl (10%). O precipitado formado foi filtrado e purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (gradiente de 8:2 até 0:1) como eluente. Ao final, foram obtidos 4,03 g (74%) de um sólido branco. **p.f.**: 214 °C (dec.). **RMN-¹H** (DMSO-*d*₆) δ ppm: 5.27 (s, 2H, OCH₂Bn), 7.34-7.56 (m, 7H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (dd, *J* = 1.6 Hz e 8.6 Hz, 1H, Ar-

Seção Experimental

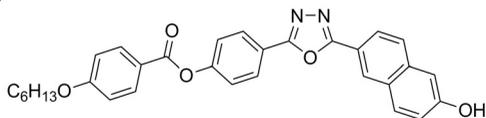
H), 8.58 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (DMSO- d_6) δ ppm: 69.95, 107.91, 120.56, 124.64, 127.28, 128.35, 128.41, 128.45, 128.51, 128.94, 130.78, 135.91, 137.11, 158.18.

2-[(6-benziloxi)naft-2-il]-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (77)



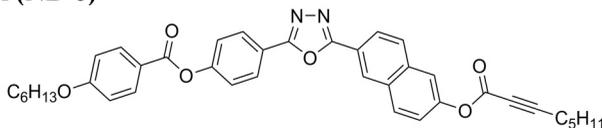
Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados ácido 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzóico (**72**) (1,50g; 4,38 mmol), SOCl_2 (5,0 mL) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 7 horas. O excesso de SOCl_2 foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 5-[(6-benziloxi)naft-2-il]tetrazol (1,32g; 4,38 mmol) (**76**) e piridina seca (15 mL). A solução foi agitada a 100°C por 20 horas e, ao final deste período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água gelada. O precipitado foi então filtrado e purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl_3 e acetato de etila (9:1) como eluente. Rendeu 1,31 g (50%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 190°C – N – 231°C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.37 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 5.22 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (dd, $J = 2.4$ Hz e 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.35-7.45 (m, 5H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (m, 3H, Ar-H), 8.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.04, 22.60, 25.67, 29.07, 31.56, 68.42, 70.21, 107.34, 114.44, 119.07, 120.38, 121.02, 121.51, 122.70, 123.91, 127.14, 127.59, 127.85, 128.21, 128.32, 128.43, 128.71, 130.49, 132.42, 136.26, 136.47, 153.76, 158.49, 163.84, 163.94, 164.45, 165.00.

2-[(6-benziloxi)naft-2-il]-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (78)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,75 g (2,92 mmol) de 2-[(6-benziloxi)naft-2-il]-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (77) junto de 0,18 g de catalisador Pd/C (10%) e 50 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H₂ por 20 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (8:2) como eluente, rendendo 1,11 g (75%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 191 °C – N – 229 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.34 (m, 4H, -CH₂-), 1.46 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (dd, *J* = 1.6 Hz e 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.45 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 9.25 (s, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 13.94, 22.48, 25.55, 28.96, 31.44, 68.32, 109.51, 114.36, 117.93, 119.92, 120.87, 121.46, 122.62, 123.39, 127.21, 127.50, 128.18, 130.41, 132.30, 136.57, 153.61, 157.29, 163.74, 164.35, 165.11.

2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-[6-(2-octinoiloxi)naft-2-il]-1,3,4-oxadiazol (NB-6)

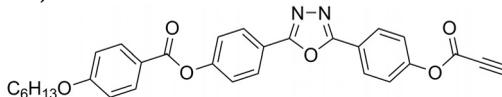


Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (0,98 mmol) de 2-[(6-benziloxi)naft-2-il]-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (78), 0,16 g (1,18 mmol) de ácido 2-octinóico, 0,014 g (0,12 mmol) de DMAP e 25 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,24 g (1,18 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de

Seção Experimental

argônio por 6 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente, rendendo 0,47 g (76%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 129 °C – N – 186 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.92 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.33-1.52 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CC}-$), 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CC}-$), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (dd, $J = 2.4$ Hz e 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (m, 3H, Ar-H), 8.64 (s largo, 1H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 13.85, 14.01, 18.84, 22.09, 22.58, 25.65, 27.13, 29.05, 30.99, 31.53, 68.39, 72.61, 93.04, 114.42, 118.86, 120.96, 121.32, 121.34, 122.22, 122.74, 124.12, 127.06, 128.39, 128.91, 130.52, 131.04, 132.40, 135.14, 149.39, 151.81, 153.87, 163.82, 164.22, 164.40, 164.58. **Análise Elemental** - Calculado ($\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$): C 74,27 %; H 6,07 %; N 4,44 %. Obtido: C 74,47 %; H 6,02 %; N 4,42 %.

2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-[4-(propioliloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-7)

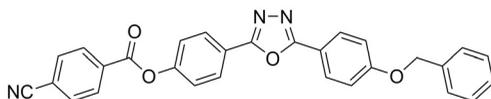


Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,60 g (1,31 mmol) de 2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**57**), 0,10 g (1,44 mmol) de ácido propiônico, 0,02 g (0,15 mmol) de DMAP e 40 mL de CH_2Cl_2 seco. Em seguida, foram adicionados 0,29 g (1,44 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 2 dias. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente, seguida de 2 macerações em etanol quente. Rendeu 0,18 g (27%) do produto puro. **p.f.:** Cr – 174,1 °C – N – 196 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.14 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.99 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 14.01, 22.58, 25.65, 29.05, 31.53, 68.40,

73.92, 77.43, 114.43, 120.93, 121.19, 122.17, 122.30, 122.75, 128.36, 128.48, 132.41, 150.22, 152.25, 153.92, 163.73, 163.84, 164.24, 164.40.

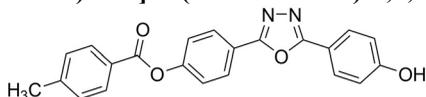
Análise Elemental - Calculado (C₃₀H₂₆N₂O₆): C 70,58 %; H 5,13 %; N 5,49 %. Obtido: C 70,35 %; H 4,91 %; N 5,41 %.

2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (79)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados ácido 4-cianobenzoico (**82**) (0,50g; 3,40 mmol), SOCl₂ (5,0 mL) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 5 horas. O excesso de SOCl₂ foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 2-(4-benziloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**55**) (1,17g; 3,40 mmol) e piridina seca (20 mL). A solução foi aquecida a 100 °C e agitada por mais 20 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água/gelo. A suspensão foi basificada a pH ≈ 10 com solução aquosa de NaOH 10 %, o precipitado restante filtrado e lavado com bastante água. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando-se uma mistura de CHCl₃/acetato de etila (9:1) como eluente, rendendo 1,46 g (91%) do produto puro. **p.f.**: (resfriamento) Cr – 212 °C – N – 243 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 5.19 (s, 2H, OCH₂Bn), 7.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.36-7.49 (m, 7H, Ar-H), 7.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 70.06, 115.29, 116.35, 117.19, 117.57, 122.21, 122.19, 127.34, 128.11, 128.21, 128.56, 128.60, 130.56, 132.34, 132.75, 136.00, 152.73, 161.45, 162.95, 163.20, 164.51.

2-[4-(4-metilbenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (81)

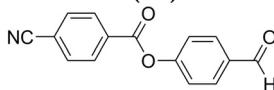


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,30 g (4,86 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**79**) junto de 0,25 g de catalisador Pd/C (10%) e 100 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com

Seção Experimental

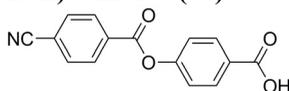
hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H_2 por 24 horas. Ao final desse período, TLC indicava grande quantidade do reagente de partida. Adicionou-se então, 0,10 g de catalisador $Pd(OH)_2/C$ (20%), agitando por mais 5 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado e a mistura resultante purificada. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de $CHCl_3$ e acetato de etila (5:1) como eluente, rendendo 1,15 g (62%) de um sólido branco. **p.f.**: 232.4 – 234.1 °C . **RMN- 1H** (DMSO- d_6) δ ppm: 2.44 (s, 3H, $-CH_3$), 6.98 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 10.34 (largo, 1H, $-OH$). **RMN- ^{13}C** (DMSO- d_6) δ ppm: 21.27, 114.02, 116.17, 121.26, 123.13, 125.81, 128.01, 128.71, 129.57, 129.94, 144.80, 153.12, 160.88, 162.78, 164.28.

4-(4-cianobenzoiloxi)benzaldeído (83)



Em um balão de 500 mL foram adicionados 3,00 g (24,6 mmol) de 4-hidroxibenaldeído, 3,61 g (24,6 mmol) de ácido 4-cianobenzoico (**82**), 0,33 g (2,71 mmol) de DMAP e 100 mL de DMF seco. Em seguida, foram adicionados 5,58 g (27,1 mmol) de DCC dissolvidos em 50 mL de DMF seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. A suspensão foi vertida em 300 mL de água e o precipitado formado foi filtrado. O sólido foi macerado em 200 mL de CH_2Cl_2 , a suspensão filtrada e o solvente evaporado. Por fim, o sólido foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando $CHCl_3$ como eluente. Rendeu 5,25 g (85%) de um sólido branco. **p.f.**: 148.1 – 149.3 °C (lit. 148 °C)²⁵¹. **RMN- 1H** ($CDCl_3$) δ ppm: 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 10.04 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$) δ ppm: 117.45, 117.76, 122.30, 130.72, 131.35, 132.50, 132.75, 134.46, 155.06, 162.93, 190.71.

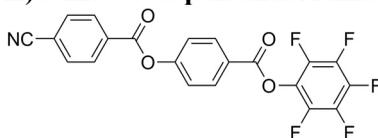
Ácido 4-(4-cianobenzoiloxi)benzoico (84)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4,00 g (15,9 mmol) de 4-(4-cianobenzoiloxi)benzaldeído (**83**) junto de 150 mL de acetona.

Após completa solubilização do reagente, foram adicionados ao balão 3,27 g (20,7 mmol) de KMnO_4 sólido. A solução foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 50 mL de solução aquosa saturada de NaHSO_3 , mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi vertido em 100 mL de solução aquosa de HCl (5%), o sólido filtrado, e lavando com bastante água. O produto foi dissolvido em THF quente, filtrado e vertido em 400 mL de H_2O . O precipitado formado foi filtrado, rendendo 3,88 g (91%) de um sólido branco. **p.f.:** > 250 °C. **RMN- ^1H** (DMSO-d_6) δ ppm: 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 13.08 (largo, 1H, Ar-COOH). **RMN- ^{13}C** (DMSO-d_6) δ ppm: 116.15, 117.95, 122.06, 128.79, 130.50, 130.95, 132.71, 132.94, 153.77, 163.05, 166.54.

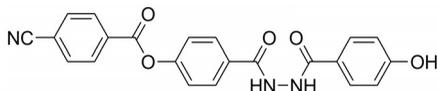
4-(4-cianobenzoiloxi)benzoato de pentafluorfenila (85)



Em um balão de 500 mL foram adicionados 3,00 g (11,2 mmol) de ácido 4-(4-cianobenzoiloxi)benzóico (**84**), 2,06 g (11,2 mmol) de pentafluorfenol, 0,13 g (1,12 mmol) de DMAP e 150 mL de CH_2Cl_2 seco. Em seguida, foram adicionados 2,54 g (12,3 mmol) de DCC dissolvidos em 50 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl_3 /hexano (1:1) como eluente, rendendo 4,08 g (84%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 143 °C – N – 170 °C – I. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 117.53, 117.65, 122.20, 125.00, 125.24 (m, acoplamento C-F), 130.75, 132.52, 132.60, 132.65, 136.95 (m, acoplamento C-F), 138.64 (m, acoplamento C-F), 139.00 (m, acoplamento C-F), 140.33 (m, acoplamento C-F), 140.69 (m, acoplamento C-F), 142.32 (m, acoplamento C-F), 155.44, 161.68, 162.85.

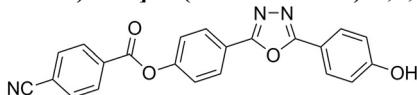
Seção Experimental

Ácido 4-hidroxibenzóico N^o-[4-(4-cianobenzoiloxi)benzoil]-hidrazida (86)



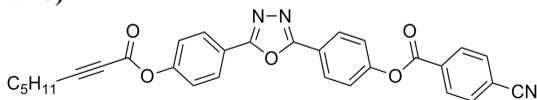
Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 3,37 g (7,78 mmol) de 4-(4-cianobenzoiloxi)benzoato de pentafluorfenila (**85**), 1,18 g (7,78 mmol) de ácido 4-hidroxibenzóico hidrazida e 40 mL de DMF seco. A solução foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 3 dias. Em seguida, a solução foi vertida em 200 mL de H₂O, filtrada e lavada com H₂O e, por fim, com éter etílico. Após secagem, rendeu 2,96 g (95 %) de um sólido branco. **p.f.**: > 250 °C. **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 6.86 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 10.10 (s, 1H, Ar-OH), 10.27 (s, 1H, Ar-CONH-), 10.48 (s, 1H, Ar-CONH-). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 115.00, 116.14, 117.96, 122.00, 123.13, 129.07, 129.47, 130.51, 130.71, 132.76, 132.97, 152.91, 160.66, 163.18, 165.12, 165.52.

2-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (80)



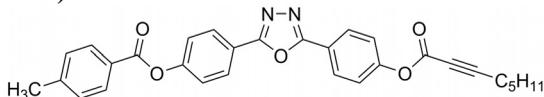
Em um balão de 100 mL equipado com condensador e tubo secante de CaCl₂ foram adicionados 3,00 g (7,48 mmol) de ácido 4-hidroxibenzóico N^o-[4-(4-cianobenzoiloxi)benzoil]-hidrazida (**86**), 15 mL de SOCl₂ e 0,3 mL piridina seca. O conjunto foi refluxado por 5 horas. Em seguida, a solução foi vertida em 300 mL de gelo picado, o sólido precipitado foi filtrado e lavado com bastante H₂O. Por fim, o produto foi macerado em etanol fervente e filtrado ainda quente, rendendo 2,29 g (80%) de um sólido branco. **p.f.**: > 250 °C. **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 10.34 (s, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 114.00, 116.15, 116.16, 117.94, 121.60, 123.00, 128.06, 128.70, 130.51, 132.71, 132.95, 152.80, 160.89, 162.71, 163.10, 164.30.

2-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-5-[4-(2-octinoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-8)



Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,30 mmol) de 2-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**80**), 0,20 g (1,43 mmol) de ácido propiônico, 0,017 g (0,14 mmol) de DMAP, 30 mL de CH₂Cl₂ seco e 5 mL de DMF seco. Em seguida, foram adicionados 0,29 g (1,43 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando uma mistura de CHCl₃/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Rendeu 0,31 g (47%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 138,7 °C – SmA – 195,6 °C – N – 217,2 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -CH₃), 1.31-1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.64 (m, 2H, -CH₂CH₂CC-), 2.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂CC-), 7.34 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 13.83, 18.80, 22.05, 27.07, 30.95, 72.40, 93.29, 117.35, 117.67, 121.75, 121.94, 122.38, 128.38, 128.48, 130.68, 132.47, 132.83, 151.24, 152.73, 153.08, 163.04, 163.88, 163.95. **Análise Elemental** - Calculado (C₃₀H₂₃N₃O₅): C 71,28 %; H 4,59 %; N 8,31 %. Obtido: C 71,45 %; H 4,37 %; N 8,39 %.

2-[4-(2-octinoiloxi)fenil]-5-[4-(4-metilbenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-9)

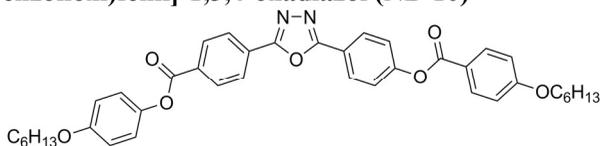


Em um balão de 2 bocas e equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,50 g (1,30 mmol) de 2-[4-(4-metilbenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**81**), 0,20 g (1,43 mmol) de ácido 2-octinóico, 0,017 g (0,14 mmol) de DMAP, 30 mL de CH₂Cl₂ seco e 1,0 mL de DMF seco. Em seguida, foram adicionados 0,29 g (1,43 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de

Seção Experimental

CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 22 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi recristalizado em etanol, rendendo 0,32 g (48 %) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 132,0 °C – N – 151,4 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -CH₃), 1.31-1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 (m, 2H, -CH₂CH₂CC-), 2.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂CC-), 2.47 (s, 3H, ArCH₃), 7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 13.85, 18.83, 21.79, 22.09, 27.11, 30.99, 72.45, 93.26, 121.36, 121.91, 122.37, 122.70, 126.27, 128.37, 128.40, 129.42, 130.31, 144.88, 151.29, 152.71, 153.78, 163.88, 164.15, 164.70. **Análise Elemental** - Calculado (C₃₀H₂₆N₂O₅): C 72,86 %; H 5,30 %; N 5,66 %. Obtido: C 73,07 %; H 5,36 %; N 5,60 %.

2-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (NB-10)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados 0,23 g (1,04 mmol) do ácido 4-hexiloxibenzoico (**70**), 0,15 mL (2,08 mmol) de SOCl₂, 10 mL de CH₂Cl₂ seco e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 7 horas. O solvente e o excesso de SOCl₂ foram retirados a pressão reduzida, resultando no cloreto de ácido desejado. Em outro balão, foram adicionados 0,40 g (0,87 mmol) de 2-{4-[(4-hexiloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**66**), 0,43 mL (3,12 mmol) de TEA seca, quantidade catalítica de DMAP e 15 mL de CH₂Cl₂ seco, sendo a solução resfriada a 0 °C através de banho de gelo. À esta solução, foi gotejado através de funil de adição o cloreto de ácido previamente preparado e dissolvido em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. Após completa adição, a solução foi agitada a 0 °C por mais 30 minutos e a temperatura ambiente por mais 18 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado em rotaevaporador e o produto purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CH₂Cl₂ e acetato de etila (95:5) como eluente. Rendeu 0,54 g (93%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 163

°C – SmX – 162 °C – N – 253 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.90 (m, 6H, -CH₃), 1.33 (m, 8H, -CH₂-), 1.46 (m, 4H, -CH₂-), 1.80 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.01, 14.02, 22.58, 22.61, 25.65, 25.72, 29.05, 29.23, 31.54, 31.58, 68.41, 68.47, 114.44, 115.18, 120.91, 121.03, 122.24, 122.82, 126.97, 128.14, 128.50, 130.83, 132.41, 132.43, 132.43, 144.04, 154.07, 163.82, 163.86, 164.38, 164.59, 164.63. **Análise Elemental** - Calculado (C₄₀H₄₂N₂O₇): C 72,49 %; H 6,39 %; N 4,23 %. Obtido: C 72,70 %; H 6,28 %; N 4,14 %.

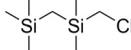
2,2,4-trimetil-2,4-disilapentano (89)



Em um balão de 125 mL do tipo Schlenk e equipado com condensador e funil de adição e previamente flambado sob fluxo de Argônio, foram adicionados 0,46 g (19,1 mmol) de raspas de magnésio junto de 15 mL de THF seco. Uma pequena quantidade de iodo e 1,2-dibromoetano foram adicionados para ativar o magnésio. Em seguida, 1,80 g (14,7 mmol) de clorometil-trimetilsilano (**87**) dissolvidos em 5 mL de THF seco foram lentamente adicionados (\approx 10 min) através do funil de adição. Após completa adição, a solução foi refluxada por 2 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e, através do funil de adição, 1,80 g (19,7 mmol) de clorodimetilsilano puro foram lentamente adicionados (\approx 10 min). Ao término da adição, a solução foi refluxada por 20 horas. Ao final deste período, 50 mL de água foram lentamente adicionados, seguido de 50 mL de hexano. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com hexano (3 x 15 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na₂SO₄ anidro e o solvente cuidadosamente evaporado. O óleo resultante foi passado através de uma pequena coluna de sílica gel e eluído com hexano, gerando 1,31 g (61 %) de um óleo incolor. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.24 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, -SiCH₂Si-), 0.03 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.10 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, -Si(CH₃)₂H), 3.97 (m, *J* = 3.9 Hz, 1H, SiH). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -1.52, 0.78, 1.46. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: -16.48, 0.57.

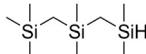
Seção Experimental

1-cloro-2,2,4,4-tetrametil-2,4-disilapentano (90)



Em um balão de 500 mL do tipo Schlenk e equipado com condensador e funil de adição e previamente flambado sob fluxo de Argônio, foram adicionados 2,18 g (89,7 mmol) de raspas de magnésio junto de 60 mL de THF seco. Uma pequena quantidade de iodo e 1,2-dibromoetano foram adicionados para ativar o magnésio. Em seguida, 10,00 g (81,5 mmol) de clorometil-trimetilsilano (**87**) dissolvidos em 20 mL de THF seco foram lentamente adicionados (\approx 20 min) através do funil de adição. Após completa adição, a solução foi refluxada por 2 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e, através do funil de adição, 10,50 g (73,4 mmol) de cloro(clorometil)dimetilsilano puro foram lentamente adicionados (\approx 40 min). Ao término da adição, a solução foi refluxada por 20 horas. Ao final deste período, 200 mL de água foram lentamente adicionados, seguido de 100 mL de hexano. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com hexano (3 x 30 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado. O óleo resultante foi passado através de uma pequena coluna de sílica gel e eluído com hexano, gerando 13,87 g (97 %) de um óleo incolor. Análise de ^1H -RMN mostra uma pureza entre 90 e 95%, a qual é suficiente para prosseguir com a rota sintética sem a necessidade de novas purificações. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: -0.14 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), 0.05 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.14 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 2.75 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: -2.02, 1.19, 1.26, 32.39.

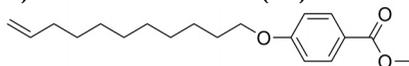
2,2,4,4,6-pentametil-2,4,6-trisilaheptano (92)



Em um balão de 500 mL do tipo Schlenk e equipado com condensador e funil de adição e previamente flambado sob fluxo de argônio, foram adicionados 1,90 g (78,0 mmol) de raspas de magnésio junto de 60 mL de THF seco. Uma pequena quantidade de iodo e 1,2-dibromoetano foram adicionados para ativar o magnésio. Em seguida, 13,82 g (70,9 mmol) de 1-cloro-2,2,4,4-tetrametil-2,4-disilapentano (**90**) dissolvidos em 20 mL de THF seco foram lentamente adicionados (\approx 20 min) através do funil de adição. Após completa adição, a solução foi refluxada por 3 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e, através do funil de adição, 7,41 g (78,3 mmol) de clorodimetilsilano puro foram lentamente adicionados (\approx 30 min). Ao término da adição, a solução foi refluxada por 20 horas. Ao final deste

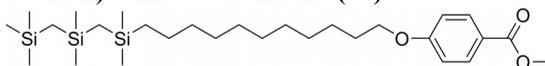
período, 200 mL de água foram lentamente adicionados, seguido de 100 mL de hexano. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com hexano (3 x 30 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado. O óleo resultante foi purificado através de destilação a vácuo, gerando 11,16 g (72 %) de um óleo incolor. Ponto de ebulição de aproximadamente 56 °C em um vácuo de 0,45 mbar. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.23 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.22 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, -SiCH₂Si-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.06 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.10 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, -Si(CH₃)₂H), 3.97 (m, *J* = 3.9 Hz, 1H, SiH). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -1.43, 1.43, 1.84, 2.89, 5.18. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: -16.64, 0.10, 0.77.

4-(10-undeceniloxi)benzoato de metila (93)



Em balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 5,10 g (33,5 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila (**53**), 7,0 mL (31,9 mmol) de 11-bromoundeceno, 3,81 g (67,1 mmol) de K₂CO₃, 100 mL de butanona e quantidade catalítica de 18-crown-6. O conjunto foi refluxado por 20 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. O produto foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano (1:1) como eluente. Rendeu 9,40 g (97 %) de um sólido incolor. **p.f.**: 40.6 – 41.5 °C (lit. 40.2 – 40.6 °C)²⁵². **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 1.28-1.40 (m, 10H, -CH₂-), 1.45 (m, 2H, -CH₂-), 1.79 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.04 (m, 2H, -CH₂CH=CH₂), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.93 (ddt, *J* = 1.2 Hz, 2.3 Hz e 10.2 Hz, 1H, -CH=CH₂(*cis*)), 4.99 (ddt, *J* = 1.6 Hz, 2.3 Hz e 17.0 Hz, 1H, -CH=CH₂(*trans*)), 5.81 (ddt, *J* = 6.6 Hz, 10.2 Hz e 17.0 Hz, 1H, -CH₂CH=CH₂), 6.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 25.96, 28.90, 29.07, 29.08, 29.31, 29.38, 29.47, 33.77, 51.78, 68.17, 114.04, 114.11, 122.31, 131.53, 139.16, 162.94, 166.87.

4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoato de metila (94)

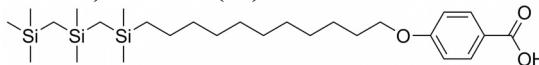


Em um balão de 250 mL do tipo Schlenk e sob fluxo de argônio foram adicionados 5,00 g (16,4 mmol) de 4-(10-undeceniloxi)benzoato de

Seção Experimental

metila (**93**), 5,00g (22,9 mmol) de 2,2,4,4,6-pentametil-2,4,6-trisilaheptano (**92**), 5 gotas do catalisador de Karstedt (solução $\approx 2\%$ de Pt em xileno) e 40 mL de tolueno seco. A solução foi mantida sob argônio, protegida da luz e agitada por 24 horas. Ao final deste período, a solução foi passada em uma pequena coluna de sílica-gel e eluída com clorofórmio. O solvente foi evaporado resultando em um óleo preto. Ao balão contendo o óleo foram adicionados t-butanol (70 mL), água (30 mL), 5,0 mL de solução 0,004 M de OsO_4 (em t-butanol) e 7,00 g (32,9 mmol) de NaIO_4 . A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 20 horas, sendo em seguida adicionado lentamente 100 mL de solução saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e agitado por mais 30 minutos. O produto foi extraído com solução de hexano/acetato de etila (1:1) (1 x 100 mL e 2 x 50 mL), a fase orgânica seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado. O óleo resultado foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica flash e uma mistura de hexano/acetato de etila (20:1) como eluente. Rendeu 6,61 g (77 %) de um óleo incolor. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: -0.28 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), -0.26 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), -0.01 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.02 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.04 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.47 (largo, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.24-1.38 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.88 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.81, 18.06, 23.98, 25.99, 29.13, 29.38, 29.55, 29.60, 29.62, 33.70, 51.81, 68.22, 114.07, 122.33, 131.55, 162.96, 166.90.

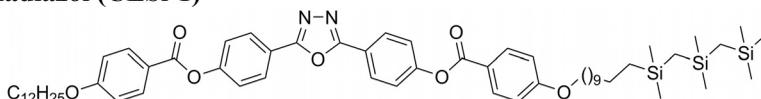
Ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**)



Em um balão de fundo redondo foi adicionado o éster 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoato de metila (**94**) (6,00 g; 11,5 mmol) junto de MeOH (90 mL) e THF (60 mL). A solução foi aquecida a $40\text{ }^\circ\text{C}$ e 1,93 g (34,5 mmol) de KOH dissolvidos em 15 mL de H_2O foram adicionados. A solução foi agitada a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas. Após este período, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida. Ao balão foram adicionados 200 mL de H_2O e o pH ajustado a aproximadamente 1 utilizando solução de HCl 10%. O produto foi extraído utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila 1:1 (3 x 70 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado. Por fim, o produto foi purificado por coluna

cromatográfica utilizando sílica-gel flash como fase estacionária e uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) como eluente. Rendeu 5,43 g (93%) de um sólido incolor. **p.f.:** Cr – 42 °C – SmC – 57 °C – N – 93 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.03 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 1.26-1.39 (m, 14H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.81, 18.06, 23.98, 25.98, 29.10, 29.37, 29.39, 29.55, 29.60, 29.62, 33,71, 68.29, 114.19, 121.38, 132.33, 163.69, 171.90. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.27.

2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-1)

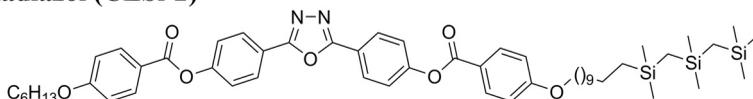


Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,40 g (0,74 mmol) de 2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**59**), 0,37 g (0,74 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoico (**95**), 0,010 g (0,08 mmol) de DMAP e 20 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,17 g (0,81 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 16 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi macerado em etanol fervente e filtrado morno, rendendo 0,63 g (83 %) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 112,9 °C – DCP – 145,6 °C – Col_{ob}P_{FE} – 170,7 °C – SmC_sP_{FE} – 193,3 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.41 (m, 30H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.81, 14.11, 18.06, 22.69, 23.98, 25.98,

Seção Experimental

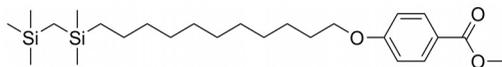
25.99, 29.09, 29.34, 29.37, 29.39, 29.56, 29.58, 29.60, 29.63, 29.65, 31.91, 33.70, 68.40, 114.42, 120.97, 121.33, 122.72, 128.34, 132.41, 153.83, 163.82, 164.10, 164.41. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₀H₈₈N₂O₇Si₃): C 69,72 %; H 8,58 %; N 2,71 %. Obtido: C 69,74 %; H 8,33 %; N 2,82 %.

2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-2)



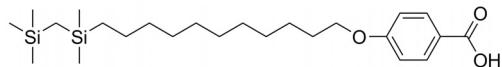
Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,30 g (0,65 mmol) de 2-[4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**57**), 0,33 g (0,65 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), 0,008 g (0,07 mmol) de DMAP e 20 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,15 g (0,72 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi macerado em etanol fervente e filtrado morno, rendendo 0,43 g (69 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 112,2 °C – DC (– Col_{ob} – 170 °C) – 183,4 °C – SmC_s – 193,4 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.26-1.39 (m, 18H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (m, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.46, 2.47, 4.05, 5.80, 14.01, 18.06, 22.58, 23.98, 25.65, 25.98, 29.05, 29.09, 29.38, 29.55, 29.59, 29.62, 31.53, 33.70, 68.38, 114.42, 120.97, 121.33, 122.71, 128.33, 132.39, 153.82, 163.82, 164.09, 164.40. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₅₄H₇₆N₂O₇Si₃): C 68,31 %; H 8,07 %; N 2,95 %. Obtido: C 68,34 %; H 7,98 %; N 2,93 %.

4-(12,12,14,14-tetrametil-12,14-disilapentadeciloxi)benzoato de metila (96)



Em um balão Schlenk de 50 mL e sob fluxo de argônio foram adicionados 1,04 g (3,42 mmol) de 4-(10-undeceniloxi)benzoato de metila (**93**), 0,70 g (4,78 mmol) de 2,2,4-trimetil-2,4-disilapentano (**89**), 2 gotas do catalisador de Karstedt (solução $\approx 2\%$ de Pt em xileno) e 5 mL de tolueno seco. A solução foi mantida sob argônio, protegida da luz e agitada por 28 horas. Ao final deste período, a solução foi passada em uma pequena coluna de sílica-gel e eluída com clorofórmio. O solvente foi evaporado resultando em um óleo preto. Ao balão contendo o óleo foram adicionados t-butanol (15 mL), água (8 mL), 2,0 mL de solução 0,004 M de OsO_4 (em t-butanol) e 1,45 g (6,84 mmol) de NaIO_4 . A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 18 horas, sendo em seguida adicionado lentamente 50 mL de solução saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e agitado por mais 30 minutos. O produto foi extraído com solução de hexano/acetato de etila (1:1) (3 x 50 mL), a fase orgânica seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado. O óleo resultado foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica flash e uma mistura de hexano/acetato de etila (20:1) como eluente. Rendeu 0,82 g (53 %) de um óleo incolor. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: -0.30 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), -0.01 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.02 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.47 (largo, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.24-1.38 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 1.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.88 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: -0.57, 1.41, 2.61, 17.97, 23.97, 25.99, 29.13, 29.38, 29.55, 29.59, 29.61, 33.71, 51.80, 68.22, 114.06, 122.33, 131.55, 162.96, 166.90. **RMN- ^{29}Si** (CDCl_3) δ ppm: 0.35, 1.47.

Ácido 4-(12,12,14,14-tetrametil-12,14-disilapentadeciloxi)benzóico (97)

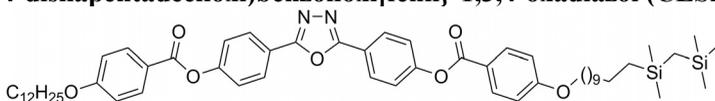


Em um balão de fundo redondo foi adicionado o éster 4-(12,12,14,14-tetrametil-12,14-disilapentadeciloxi)benzoato de metila (**96**) (0,70 g; 1,55 mmol) junto de MeOH (15 mL) e THF (5 mL). A solução foi aquecida a 40 °C e 0,26 g de KOH (4,65 mmol) dissolvidos em 3 mL de H_2O foram adicionados. A solução foi agitada a 40 °C por 20 horas, sendo em seguida parte do solvente evaporado a pressão reduzida. Ao

Seção Experimental

balão foram adicionados 50 mL de H₂O e o pH ajustado a aproximadamente 1 utilizando solução de HCl 10%. O produto foi extraído utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila 1:1 (3 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado. Por fim, o produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica-gel flash como fase estacionária e uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) como eluente. Rendeu 0,55 g (82%) de um sólido incolor. **p.f.**: Cr – 61 °C – SmC – 76 °C – N – 103 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.30 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.01 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 1.26-1.39 (m, 14H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.57, 1.40, 2.61, 17.97, 23.97, 25.98, 29.10, 29.37, 29.39, 29.55, 29.59, 29.62, 33.71, 68.30, 114.20, 121.35, 132.32, 163.69, 171.71. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.35, 1.47.

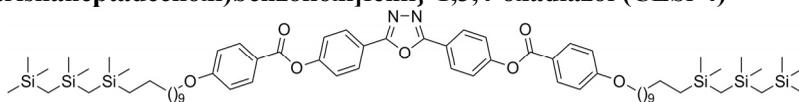
2-[4-(4-dodeciloibenzoiloxi)fenil]-5-{4-[4-(12,12,14,14-tetrametil-12,14-disilapentadeciloxi)benzoiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-3)



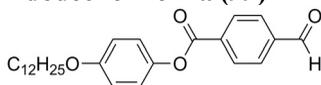
Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,40 g (0,74 mmol) de 2-[4-(4-dodeciloibenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**59**), 0,32 g (0,74 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14-tetrametil-12,14-disilapentadeciloxi)benzóico (**97**), 0,011 g (0,09 mmol) de DMAP e 20 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,18 g (0,89 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi dissolvido no mínimo de CH₂Cl₂, vertido em metanol e filtrado, rendendo 0,51 g (73 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 114,7 °C – DCP_{AF} – 153,1 °C – Col_{ob} – 178,0 °C – SmC_s – 196,4 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.30 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.01 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.24-1.41 (m, 30H, -CH₂-), 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.8

Hz, 4H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.56, 1.41, 2.61, 14.11, 17.98, 22.69, 23.97, 25.98, 25.99, 29.10, 29.34, 29.36, 29.37, 29.39, 29.55, 29.58, 29.60, 29.62, 29.63, 29.65, 31.92, 33.71, 68.40, 114.43, 120.97, 121.33, 122.72, 128.34, 132.40, 153.83, 163.82, 164.10, 164.41. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.35, 1.47. **Análise Elemental** - Calculado (C₅₇H₈₀N₂O₇Si₂): C 71,21 %; H 8,39 %; N 2,91 %. Obtido: C 71,22 %; H 8,19 %; N 2,96 %.

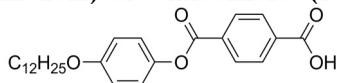
2,5-bis{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoiloxifenil]-1,3,4-oxadiazol (CLSi-4)}



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados o ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi) benzóico (**95**) (0,63 g; 1,24 mmol), CHCl₃ seco (10 mL), SOCl₂ (0,20 mL; 2,40 mmol) e uma gota de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 8 horas. O solvente e o excesso de SOCl₂ foram retirados a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 2,5-bis(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**16**) (0,15 g; 0,59 mmol), CH₂Cl₂ seco (30 mL), DMF seco (5 mL) e TEA seca (0,52 mL; 3,72 mmol). A solução foi agitada a temperatura ambiente por 10 horas e refluxada por mais 10 horas. Por fim, o solvente foi evaporado e o sólido obtido purificado por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente, rendendo 0,52 g (72%) do produto puro. **p.f.**: Cr – 85,7 °C – Col_{ob}P_{AF} – 134,0 °C – Col_{hex} – 152,9 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 4H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 4H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 12H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 18H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 12H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 4H, -CH₂CH₂Si-), 1.25-1.41 (m, 28H, -CH₂-), 1.44 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, -OCH₂-), 6.99 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.81, 18.06, 23.99, 25.99, 29.10, 29.37, 29.39, 29.56, 29.60, 29.63, 33.70, 68.41, 114.42, 120.97, 121.34, 122.72, 128.34, 132.41, 153.83, 163.82, 164.10, 164.40. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.27. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₈H₁₁₀N₂O₇Si₆): C 66,07 %; H 8,97 %; N 2,27 %. Obtido: C 65,37 %; H 8,93 %; N 2,27 %.

4-formilbenzoato de 4-dodeciloxifenila (99)

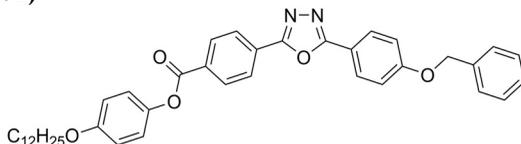
Em um balão de 250 mL foram adicionados 2,00 g (13,3 mmol) de 4-carboxibenzaldeído, 3,70 g (13,3 mmol) de 4-dodeciloxifenol (**98**), 0,16 g (1,33 mmol) de DMAP e 60 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 3,03 g (14,7 mmol) de DCC dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando CHCl₃ como eluente, rendendo 5,08 g (93%) de um sólido incolor. **p.f.**: 105.5 – 106.6 °C (lit. 106 – 107 °C)²⁵³. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.39 (m, 16H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.79 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.94 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 10.14 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 14.10, 22.67, 26.03, 29.25, 29.34, 29.38, 29.57, 29.59, 29.62, 29.65, 31.91, 68.46, 115.16, 122.16, 129.57, 130.69, 134.65, 139.50, 143.96, 157.12, 164.48, 191.47.

Ácido 4-(4-dodeciloxifenoxi)carbonilbenzóico (100)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4,00 g (9,75 mmol) de 4-formilbenzoato de 4-dodeciloxifenila (**99**) junto de 100 mL de acetona e 50 mL de THF. Após completa solubilização do reagente, foram adicionados 2,31 g (14,6 mmol) de KMnO₄ sólido e a solução agitada a temperatura ambiente por 3 horas. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 30 mL de solução aquosa saturada de NaHSO₃, mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, o conteúdo do balão foi vertido em 200 mL de solução aquosa de HCl (5%), filtrado e lavado com bastante água. O produto obtido foi macerado em etanol, rendendo 3,78 g (91%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 164 °C – SmC – 230 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃ + gota de DMSO-d₆) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.39 (m, 16H, -CH₂-), 1.47 (m, 2H, -CH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.94 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + gota de DMSO-d₆) δ ppm: 14.04, 22.61, 25.96, 29.20, 29.27, 29.31, 29.50,

29.52, 29.55, 29.58, 31.84, 68.39, 115.09, 122.20, 129.84, 129.91, 133.13, 135.26, 144.03, 156.97, 164.82, 167.60.

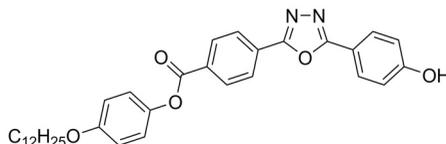
2-(4-benziloxifenil)-5-{4-[(4-dodeciloxifenoxi)carbonil]fenil}-1,3,4-oxadiazol (101)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados ácido 4-(4-dodeciloxifenoxi)carbonilbenzóico (**100**) (2,00 g; 4,69 mmol), SOCl_2 (10 mL) e duas gotas de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 6 horas. O excesso de SOCl_2 foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 5-(4-benziloxifenil)-tetrazol (**64**) (1,18 g; 4,69 mmol) e piridina seca (20 mL). A solução foi refluxada por 10 horas, resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água gelada e basificada a $\text{pH} \approx 10$ com solução aquosa de NaOH (5 %). O precipitado foi então filtrado, lavado com bastante água e purificado por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl_3 /acetato de etila (95:5) como eluente. Rendeu 2,76 g (93%) de um sólido esbranquiçado. **p.f.**: Cr – 153 °C – SmA – 196 °C – I. **RMN- ^1H** (CDCl_3 + gota de DMSO-d_6) δ ppm: 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.27-1.41 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.99 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 5.19 (s, 2H, OCH_2Bn), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3 + gota de DMSO-d_6) δ ppm: 14.11, 22.68, 26.03, 29.26, 29.34, 29.38, 29.58, 29.59, 29.63, 29.65, 31.91, 68.47, 70.24, 115.18, 115.51, 116.31, 122.25, 126.82, 127.50, 128.29, 128.34, 128.72, 128.91, 130.78, 132.20, 136.12, 144.04, 157.08, 161.77, 163.34, 164.62, 165.08.

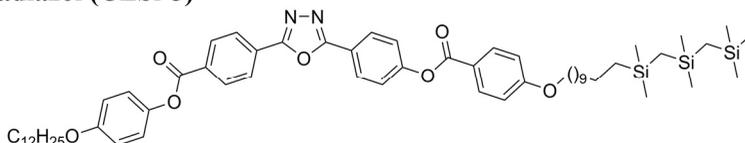
Seção Experimental

2-{4-[(4-dodeciloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (102)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,90 g (4,59 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-{4-[(4-dodeciloxifenoxi)carbonil]fenil}-1,3,4-oxadiazol (**101**) junto de 0,30 g de catalisador Pd/C (10%) e 100 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. A suspensão foi aquecida a 40 °C e agitada sob atmosfera de H₂ por 24 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (8:2) como eluente, rendendo 2,39 g (96%) de um sólido branco. **RMN-¹H** (CDCl₃ + gota de DMSO-d₆) δ ppm: 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -CH₃), 1.26-1.40 (m, 16H, -CH₂-), 1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 9.29 (largo, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + gota de DMSO-d₆) δ ppm: 14.05, 22.62, 25.98, 29.20, 29.27, 29.32, 29.51, 29.53, 29.56, 29.59, 31.84, 68.41, 114.68, 115.11, 116.29, 122.20, 126.70, 128.41, 128.93, 130.69, 132.00, 143.99, 157.00, 160.93, 163.03, 164.60, 165.43.

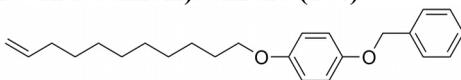
2-{4-[(4-dodeciloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-5)



Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,40 g (0,74 mmol) de 2-{4-[(4-dodeciloxifenoxi)carbonil]fenil}-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**102**), 0,37 g (0,74 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), 0,010 g (0,08 mmol) de DMAP e 20 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,17 g (0,81 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A

suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 20 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl_3 como eluente. Após a cromatografia, o produto foi macerado em etanol fervente e filtrado morno, rendendo 0,53 g (69 %) de um sólido branco. p.f.: Cr – 115,9 °C – Col_{ob}P_{AF} – 141 °C – SmX_sP_{FE} – 167 °C – SmC_sP_{FE} – 195,6 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.40 (m, 30H, -CH₂-), 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.81 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 6.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: -0.43, 1.46, 2.46, 4.05, 5.80, 14.11, 18.06, 22.68, 23.98, 25.98, 26.04, 29.09, 29.27, 29.34, 29.37, 29.38, 29.55, 29.57, 29.60, 29.63, 29.66, 31.91, 33.70, 68.41, 68.47, 114.43, 115.18, 120.90, 121.03, 122.23, 122.81, 126.96, 128.13, 128.48, 130.81, 132.41, 132.42, 144.03, 154.07, 157.10, 163.80, 163.85, 164.37, 164.57, 164.62. **RMN-²⁹Si** (CDCl_3) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₀H₈₈N₂O₇Si₃): C 69,72 %; H 8,58 %; N 2,71 %. Obtido: C 69,57 %; H 8,46 %; N 2,75 %.

1-benziloxi-4-(10-undeceniloxi)benzeno (104)

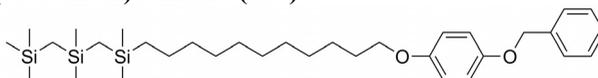


Em balão de fundo redondo equipado com condensador, foram adicionados 6,00 g (30,0 mmol) de 4-benziloxifenol (**103**), 6,99 g (30,0 mmol) de 11-bromoundeceno, 8,28 g (60,0 mmol) de K_2CO_3 , 100 mL de butanona e quantidade catalítica de 18-crown-6. O conjunto foi refluxado por 24 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com acetona e o solvente evaporado em rotaevaporador. O produto foi recristalizado em etanol, gerando 8,78 g (83 %) de um sólido incolor. p.f.: 70.4 – 71.6 °C (lit. 71 °C)²⁵⁴. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 1.28-1.49 (m, 12H, -CH₂-), 1.76 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 2.06 (m, 2H, -CH₂CH=CH₂), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 4.94 (ddt, $J = 1.2$ Hz, 2.3 Hz e 10.2 Hz, 1H, -CH=CH₂(cis)), 5.00 (ddt, $J = 1.6$ Hz, 2.3 Hz e 17.0 Hz, 1H, -CH=CH₂(trans)), 5.02 (s, 2H, -OCH₂Bn), 5.83 (ddt, $J = 6.6$ Hz,

Seção Experimental

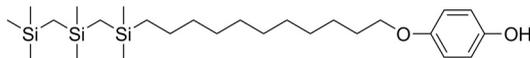
10.2 Hz e 17.0 Hz, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.45 (m, 5H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: 26.05, 28.92, 29.10, 29.38, 29.41, 29.51, 33.79, 68.61, 70.71, 114.10, 115.39, 115.81, 127.44, 127.82, 128.50, 137.35, 139.20, 152.85, 153.53.

1-benziloxi-4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzeno (105)



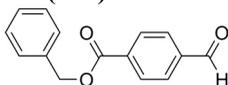
Em um balão Schlenk de 250 mL e sob fluxo de argônio foram adicionados 4,00 g (11,4 mmol) de 1-benziloxi-4-(10-undeceniloxi)benzeno (**104**), 2,97 g (13,6 mmol) de 2,2,4,4,6-pentametil-2,4,6-trisilaheptano (**92**), 5 gotas do catalisador de Karstedt (solução $\approx 2\%$ de Pt em xileno) e 25 mL de tolueno seco. A solução foi mantida sob argônio, protegida da luz e agitada por 48 horas. Ao final deste período, a solução foi passada em uma pequena coluna de sílica-gel e eluída com clorofórmio. O solvente foi evaporado resultando em um óleo preto. Ao balão contendo o óleo foram adicionados t-butanol (100 mL), água (30 mL), 5,0 mL de solução 0,004 M de OsO_4 (em t-butanol) e 4,84 g (22,7 mmol) de NaIO_4 . A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 15 horas, sendo em seguida adicionado lentamente 100 mL de solução saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e agitado por mais 30 minutos. O produto foi extraído com solução de hexano/acetato de etila (1:1) (1 x 100 mL e 2 x 50 mL), a fase orgânica seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado. O óleo resultado foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica flash e uma mistura de hexano/acetato de etila (20:1) como eluente. Rendeu 4,13 g (64 %) de um óleo incolor. **RMN- ^1H** (CDCl_3) δ ppm: -0.28 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), -0.26 (s, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$), -0.00 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.03 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.05 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), 0.48 (largo, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.24-1.37 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 1.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 5.02 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Bn}$), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.29-7.44 (m, 5H, Ar-H). **RMN- ^{13}C** (CDCl_3) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.46, 4.05, 5.81, 18.06, 23.98, 26.07, 29.36, 29.43, 29.59, 29.61, 29.64, 33.71, 68.65, 70.73, 115.40, 115.82, 127.45, 127.83, 128.51, 137.36, 152.85, 153.54. **RMN- ^{29}Si** (CDCl_3) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.27.

4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)fenol (106)

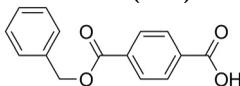


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4,00 g (7,02 mmol) de 1-benziloxi-4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzeno (**105**) junto de 0,40 g de catalisador Pd/C (10%) e 50 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H₂ por 24 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel e utilizando uma mistura de CHCl₃ e acetato de etila (9:1) como eluente, gerando 3,21 g (95%) de um óleo levemente amarelado. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.01 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.47 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 1.22-1.37 (m, 14H, -CH₂-), 1.43 (m, 2H, -CH₂-), 1.75 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.38 (s, 1H, -OH), 6.76 (m, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.82, 18.07, 23.98, 26.06, 29.39, 29.43, 29.59, 29.61, 29.64, 33.71, 68.74, 115.61, 115.97, 149.28, 153.40. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.27.

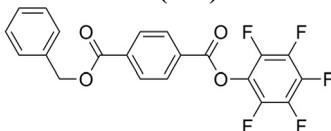
4-formilbenzoato de benzila (108)



Em um balão de 500 mL foram adicionados 7,00 g (46,7 mmol) de 4-carboxibenzaldeído (**107**), 5,29 g (49,0 mmol) de álcool benzílico, 0,63 g (5,14 mmol) de DMAP e 150 mL de CH₂Cl₂. Em seguida, foram adicionados 10,59 g (51,4 mmol) de DCC dissolvidos em 50 mL de CH₂Cl₂. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl₃/hexano (1:1) como eluente, rendendo 8,90 g (79%) de um óleo levemente amarelado. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 5.40 (s, 2H, OCH₂Bn), 7.35-7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 10.10 (s, 1H, Ar-CHO). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: 67.32, 128.34, 128.50, 128.69, 129.50, 130.14, 130.30, 135.10, 139.22, 165.39, 191.57.

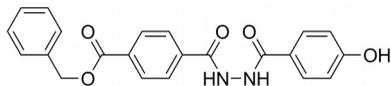
Ácido 4-benziloxicarbonilbenzóico (109)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 5,00 g (20,8 mmol) de 4-formilbenzoato de benzila (**108**) junto de 300 mL de acetona. Após completa solubilização do reagente, foram adicionados 4,93 g (31,2 mmol) de KMnO_4 sólido e a solução agitada a temperatura ambiente por 3 horas. Ao final deste período, foram adicionados lentamente 200 mL de solução aquosa saturada de NaHSO_3 , mantendo agitação por mais 30 minutos. Por fim, o conteúdo do balão foi vertido em 600 mL de H_2O , acidificado a $\text{pH} \approx 1$ usando uma solução aquosa de HCl (5%), filtrado e lavado com bastante água. O produto obtido foi recristalizado em etanol/ H_2O , rendendo 4,21 g (79%) de um sólido branco. **p.f.**: 179.6 – 180.5 °C (lit. 178 – 180 °C)²⁵⁵. **RMN-¹H** (DMSO-d_6) δ ppm: 5.38 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.04-8.11 (m, 4H, Ar-H), 13.35 (largo, 1H, Ar-COOH). **RMN-¹³C** (DMSO-d_6) δ ppm: 66.58, 128.08, 128.19, 128.52, 129.41, 129.61, 133.10, 134.89, 135.83, 164.94, 166.49.

Benzil pentafluorfenil tereftalato (110)

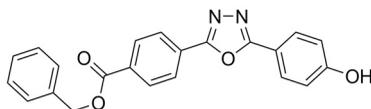
Em um balão de 500 mL foram adicionados 4,10 g (16,0 mmol) de ácido 4-benziloxicarbonilbenzóico (**109**), 2,95 g (16,0 mmol) de pentafluorfenol, 0,21 g (1,76 mmol) de DMAP e 150 mL de CH_2Cl_2 seco. Em seguida, foram adicionados 3,62 g (17,6 mmol) de DCC dissolvidos em 50 mL de CH_2Cl_2 seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 22 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica gel, utilizando uma mistura de CHCl_3 /hexano (1:1) como eluente, rendendo 6,30 g (93%) de um sólido branco. **p.f.**: 86.7 – 88.4 °C. **RMN-¹H** (CDCl_3) δ ppm: 5.43 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.35-7.49 (m, 5H, Ar-H), 8.22-8.29 (m, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3) δ ppm: 67.41, 125.09 (m, acoplamento C-F), 128.33, 128.53, 128.70, 130.07, 130.66, 135.48, 135.52, 136.73 (m, acoplamento C-F), 138.44 (m, acoplamento C-F), 139.22 (m, acoplamento C-F), 140.03 (m, acoplamento C-F), 140.97 (m, acoplamento C-F), 142.54 (m, acoplamento C-F), 161.84, 165.17.

Ácido 4-hidroxibenzoico N'-[4-(benziloxicarbonil)benzoil]-hidrazida (111)



Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 6,30 g (14,9 mmol) de benzil pentafluorfenil tereftalato (**110**), 2,27 g (14,9 mmol) de ácido 4-hidroxibenzoico hidrazida e 70 mL de DMF seco. A solução foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 2 dias. Em seguida, a solução foi vertida em 400 mL de H₂O, filtrada e lavada com H₂O e, por fim, com éter etílico. Após secagem, rendeu 5,41 g (93 %) de um sólido branco. **p.f.**: 212.8 – 215.1 °C. **RMN-¹H** (DMSO-d₆) δ ppm: 5.39 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.52 (m, 5H, Ar-H), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 10.10 (s, 1H, Ar-OH), 10.28 (s, 1H, Ar-CONH-), 10.59 (s, 1H, Ar-CONH-). **RMN-¹³C** (DMSO-d₆) δ ppm: 66.54, 115.01, 123.04, 127.89, 128.07, 128.20, 128.54, 129.39, 129.48, 132.24, 135.90, 136.91, 160.70, 164.99, 165.12, 165.46.

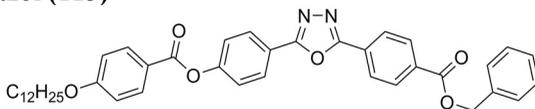
2-[4-(benziloxicarbonil)benzoil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (112)



Em um balão de 100 mL equipado com condensador e tubo secante de CaCl₂ foram adicionados 5,30 g (13,6 mmol) de ácido 4-hidroxibenzoico N'-[4-(benziloxicarbonil)benzoil]-hidrazida (**111**), 20 mL de SOCl₂ e 0,3 mL piridina seca. O conjunto foi refluxado por 5 horas. Em seguida, a solução foi vertida em 400 mL de gelo picado, o sólido precipitado foi filtrado e lavado com bastante H₂O. Por fim, o produto foi recristalizado em etanol/H₂O, rendendo 4,48 g (89%) de um sólido amarelo pálido. **p.f.**: 205.4 – 206.5 °C. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas DMSO-d₆) δ ppm: 5.38 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.15-8.21 (m, 4H, Ar-H), 9.23 (s, 1H, Ar-OH). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas DMSO-d₆) δ ppm: 67.09, 114.70, 116.28, 126.60, 127.99, 128.25, 128.38, 128.61, 128.91, 130.29, 132.46, 135.62, 160.86, 163.08, 165.35, 165.47.

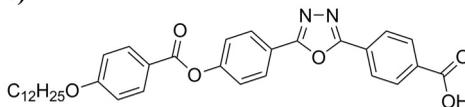
Seção Experimental

2-[4-(benziloxycarbonil)benzoil]-5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (113)



Em um balão de 250 mL foram adicionados 2,35 g (6,31 mmol) de 2-[4-(benziloxycarbonil)benzoil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (112), 1,93 g (6,31 mmol) de ácido 4-dodeciloxibenzoico (39), 0,08 g (0,69 mmol) de DMAP e 60 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 1,43 g (6,94 mmol) de DCC dissolvidos em 40 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por recristalização em uma mistura de etanol/acetato de etila, rendendo 3,86 g (93%) de um sólido incolor. **p.f.**: I – 144,5 °C – N – 142,1 °C – SmA – 123,3 °C – Cr (Cristal líquido monotrópico). **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.23-1.40 (m, 16H, -CH₂-), 1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.83 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 5.42 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.49 (m, 7H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + gota de DMSO-d₆) δ ppm: 14.11, 22.68, 25.98, 29.08, 29.34, 29.55, 29.58, 29.63, 29.65, 31.92, 67.20, 68.41, 114.44, 120.91, 121.06, 122.79, 126.86, 127.76, 128.34, 128.46, 128.69, 130.42, 132.41, 132.86, 135.66, 154.03, 163.85, 164.38, 164.56, 165.46.

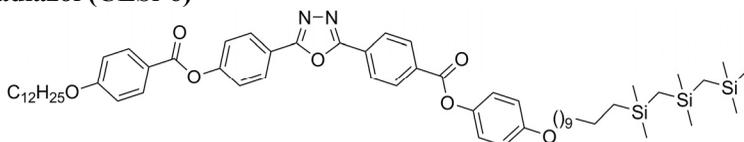
Ácido 4-{5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoico (114)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados 3,40 g (5,15 mmol) de 2-[4-(benziloxycarbonil)benzoil]-5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (113) junto de 0,34 g de catalisador Pd/C (10%) e 100 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. Manteve-se a agitação a temperatura ambiente e sob atmosfera de H₂ por 24 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por recristalização em THF/etanol, rendendo 2,70 g (92%) de um sólido branco. **RMN-¹H** (THF-d₈) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.44 (m, 16H, -

CH₂-), 1.51 (m, 2H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.09 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.19-8.28 (m, 6H, Ar-H), 11.73 (largo, 1H, Ar-COOH). **RMN-¹³C** (THF-d₈) δ ppm: 14.24, 23.37, 26.76, 29.91, 30.12, 30.17, 30.38, 30.41, 30.44, 32.69, 68.92, 115.03, 122.02, 122.17, 123.45, 127.22, 128.58, 128.75, 131.00, 132.77, 134.33, 154.97, 164.27, 164.49, 164.68, 165.03, 166.58.

2-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-5-{4-[[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)fenoxi]carbonil}fenil]-1,3,4-oxadiazol (CLSi-6)

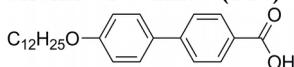


Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e sob fluxo de argônio foram adicionados 0,40 g (0,70 mmol) do ácido 4-{5-[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (**114**), 10 mL de CH₂Cl₂ seco e 1 gota de DMF seco. Em seguida, foi adicionado cuidadosamente 0,42 mL (0,84 mmol) de uma solução 2M de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂. A solução foi agitada por 5 horas na temperatura de 40 °C e sob argônio. Após este período, o solvente e o excesso de cloreto de oxalila foram removidos por destilação a pressão reduzida. Ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionados 0,34 g (0,70 mmol) de 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)fenol (**106**) e 15 mL de piridina seca. A solução foi aquecida a 90 °C e mantida nesta temperatura por 20 horas. Ao final, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 150 mL de água e filtrada. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em sílica flash, utilizando uma CHCl₃ como eluente. Rendeu 0,55 g (76 %) do produto puro. p.f.: Cr – 122,3 °C – Col_{ob}P_{AF} – 143 °C – SmC_sP_{FE} – 202,9 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.25 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.24-1.41 (m, 30H, -CH₂-), 1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.82 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3.97 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.06 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C**

Seção Experimental

(CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.47, 2.47, 4.05, 5.81, 14.11, 18.07, 22.69, 23.98, 25.98, 26.06, 29.08, 29.29, 29.34, 29.36, 29.39, 29.42, 29.55, 29.58, 29.61, 29.63, 29.65, 31.91, 33.71, 68.41, 68.47, 114.44, 115.18, 120.91, 121.03, 122.24, 122.82, 126.97, 128.13, 128.49, 130.82, 132.41, 132.41, 144.04, 154.07, 157.10, 163.81, 163.86, 164.37, 164.58, 164.62. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₀H₈₈N₂O₇Si₃): C 69,72 %; H 8,58 %; N 2,71 %. Obtido: C 69,58 %; H 8,51 %; N 2,72 %.

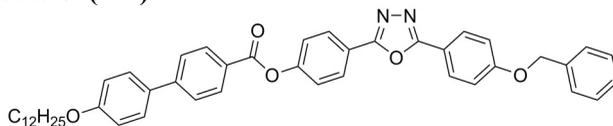
Ácido 4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxílico (116)



i) 4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxilato de etila (alquilação): Em um balão de fundo redondo equipado com condensador foram adicionados 1,00 g (4,13 mmol) de 4'-hidroxí-4-bifenilcarboxilato de etila (**115**), 1,10 mL (4,54 mmol) de bromododecano, 1,14 g (8,26 mmol) de K₂CO₃, quantidade catalítica de éter coroa (18-crown-6) e 50 mL de butanona. A suspensão foi levada a refluxo por 20 horas. Ao final deste período, o carbonato foi filtrado e lavado com bastante THF. O solvente foi então retirado no rotaevaporador e o sólido obtido utilizado na próxima etapa sem realizar purificações.

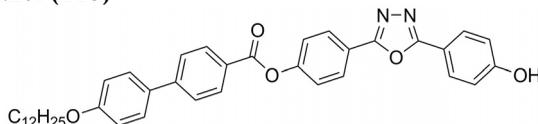
ii) Ácido 4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxílico (desproteção): Ao balão contendo o sólido da etapa anterior foram adicionados 0,69 g (12,4 mmol) de KOH, 30 mL de metanol, 10 mL de água e 30 mL de THF. O conjunto foi agitado a temperatura ambiente por 18 horas e em seguida refluxado por mais 6 horas. Por fim, parte do solvente foi evaporado a pressão reduzida. Ao balão foram adicionados 100 mL de H₂O e o pH ajustado a aproximadamente 3 com solução aquosa de HCl (10%). O precipitado formado foi filtrado e lavado com bastante água. O sólido obtido foi recristalizado em isopropanol, filtrado e lavado com mais etanol, rendendo 1,46 g (93 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 166 °C – SmC – 251 °C – I (lit. Cr – 165 °C – SmC – 252 °C – I)²⁵⁶. **RMN-¹H** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.26-1.40 (m, 16H, -CH₂-), 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.82 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 7.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃ + 2 gotas de DMSO-d₆) δ ppm: 13.93, 22.48, 25.84, 29.06, 29.13, 29.18, 29.36, 29.38, 29.42, 29.45, 31.70, 67.95, 114.73, 126.11, 128.08, 128.77, 130.12, 132.08, 144.77, 159.15, 168,30.

2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (117)



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados ácido 4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxílico (**116**) (1,30g; 3,40 mmol), SOCl_2 (10 mL) e duas gotas de DMF, sendo o conjunto levado a refluxo por 8 horas. O excesso de SOCl_2 foi retirado a pressão reduzida e ao balão foram adicionados 2-(4-benziloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**55**) (1,17g; 3,40 mmol), diclorometano seco (50 mL), TEA seca (1,4 mL; 10 mmol) e quantidade catalítica de DMAP. A suspensão foi aquecida a 40 °C e agitada por 24 horas. Ao final deste período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida, o sólido macerado em etanol a quente e filtrado ainda. Rendeu 1,95 g (81%) de um sólido branco. **p.f.:** Cr – 166 °C – SmC – 185 °C – SmA – 236 °C – N – 261 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl_3 + 1 gota de DMSO-d_6) δ ppm: 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.28-1.41 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.50 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.84 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 5.19 (s, 2H, OCH_2Bn), 7.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.37-7.50 (m, 7H, Ar-H), 7.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 + 1 gota de DMSO-d_6) δ ppm: 14.06, 22.62, 25.98, 29.19, 29.28, 29.33, 29.51, 29.54, 29.57, 29.60, 31.85, 68.14, 70.16, 114.98, 115.38, 116.56, 121.65, 122.58, 126.62, 126.89, 127.45, 128.19, 128.20, 128.33, 128.65, 128.70, 130.74, 131.74, 136.14, 146.28, 153.49, 159.63, 161.49, 164.60.

2-[4-(4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (118)

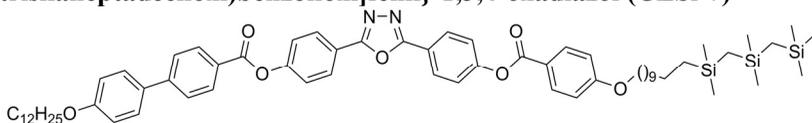


Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,90 g (2,68 mmol) de 2-(4-benziloxifenil)-5-[4-(4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**117**) junto de 0,20 g de catalisador Pd/C (10%) e 100 mL de THF. O sistema foi purgado inicialmente com argônio e em seguida com hidrogênio. A suspensão foi aquecida a 40 °C e agitada sob

Seção Experimental

atmosfera de H₂ por 20 horas. Ao final desse período, a suspensão foi filtrada em celite, lavada com mais THF e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada por recristalização em isopropanol, rendendo 1,59 g (96%) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 205 °C – SmC – 238 °C – N – 275 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃+DMSO-d₆ (mistura 1:1)) δ ppm: 0.92 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 1.28-1.46 (m, 16H, -CH₂-), 1.52 (m, 2H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃+DMSO-d₆ (mistura 1:1)) δ ppm: 14.19, 22.47, 25.86, 29.05, 29.09, 29.17, 29.36, 29.40, 29.42, 31.68, 67.91, 114.38, 115.14, 116.31, 121.63, 123.00, 126.53, 126.81, 128.08, 128.37, 128.73, 130.76, 131.17, 145.80, 153.40, 159.59, 161.19, 163.02, 164.27, 164.63.

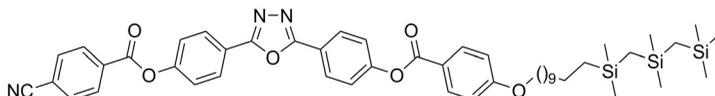
2-[4-(4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxiloxi)fenil]-5-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-7)



Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,40 g (0,64 mmol) de 2-[4-(4'-dodeciloxi-4-bifenilcarboxiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**118**), 0,33 g (0,64 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzóico (**95**), 0,008 g (0,07 mmol) de DMAP e 30 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,15 g (0,71 mmol) de DCC dissolvidos em 10 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 18 horas e mais 8 horas a 40 °C. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando CHCl₃ como eluente. Após a cromatografia, o produto foi macerado duas vezes em etanol fervente e filtrado ainda quente, rendendo 0,31 g (43 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 143,2 °C – Col_{ob}P_{AF} – 200,9 °C – SmC – 245,8 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃), 1.25-1.40 (m, 30H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 (m, 4H, -

CH₂CH₂O-), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂, 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.43, 1.46, 2.47, 4.04, 5.80, 14.11, 18.06, 22.68, 23.98, 25.98, 26.04, 29.09, 29.34, 29.38, 29.55, 29.57, 29.60, 29.63, 29.66, 31.91, 33.69, 68.18, 68.39, 114.41, 115.02, 120.96, 121.30, 121.48, 122.66, 122.71, 126.65, 126.92, 128.33, 128.37, 130.80, 131.78, 132.39, 146.32, 153.71, 153.83, 159.67, 163.82, 164.03, 164.10, 164.37, 164.59. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₆₆H₉₂N₂O₇Si₃): C 71,43 %; H 8,36 %; N 2,52 %. Obtido: C 71,56 %; H 8,28 %; N 2,50 %.

2-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-5-{4-[4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol (CLSi-8)



Em um balão Schlenk de 125 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio, 0,35 g (0,91 mmol) de 2-[4-(4-cianobenzoiloxi)fenil]-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**80**), 0,46 g (0,91 mmol) de ácido 4-(12,12,14,14,16,16-hexametil-12,14,16-trisilaheptadeciloxi)benzoico (**95**), 0,011 g (0,09 mmol) de DMAP, 5 mL de DMF seco e 20 mL de CH₂Cl₂ seco. Em seguida, foram adicionados 0,21 g (1,01 mmol) de DCC dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ seco. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio por 26 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado a pressão reduzida. A purificação foi realizada por cromatografia em sílica flash e utilizando uma mistura de clorofórmio/hexano/acetato de etila (75:15:10) como eluente. Após a cromatografia, o produto foi recristalizado em clorofórmio/etanol, rendendo 0,61 g (77 %) de um sólido branco. **p.f.**: Cr – 157,7 °C – SmC – 190 °C – SmA – 292,6 °C – I. **RMN-¹H** (CDCl₃) δ ppm: -0.28 (s, 2H, -SiCH₂Si-), -0.26 (s, 2H, -SiCH₂Si-), 0.00 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.02 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.05 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-), 0.48 (largo, 2H, -CH₂CH₂Si-), 1.24-1.40 (m, 14H, -CH₂-), 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.83 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H,

Seção Experimental

Ar-H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃) δ ppm: -0.44, 1.46, 2.46, 4.03, 5.79, 18.05, 23.97, 25.97, 29.08, 29.37, 29.54, 29.58, 29.61, 33.69, 68.40, 114.42, 117.36, 117.69, 120.91, 121.19, 122.07, 122.38, 122.75, 128.34, 128.50, 130.70, 132.39, 132.48, 132.88, 153.05, 153.90, 163.06, 163.82, 163.83, 164.22, 164.39. **RMN-²⁹Si** (CDCl₃) δ ppm: 0.02, 0.57, 1.28. **Análise Elemental** - Calculado (C₄₉H₆₃N₃O₆Si₃): C 67,31 %; H 7,26 %; N 4,81 %. Obtido: C 67,25 %; H 7,12 %; N 4,72 %.

6 REFERÊNCIAS

- 1 JONES, R. A. L., **Soft Condensed Matter**. 1st ed. 2002, Oxford University Press: New York. 195.
- 2 EMILIANO, C.; LUIGI, D.; RICHARD, G. W. "Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond". **Soft Matter**, *1(1)*, 17-22, 2005.
- 3 HAMLEY, I. W., **Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials**. 2nd ed. 2000, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester.
- 4 HAMLEY, I. W. "Nanotechnology with Soft Materials". **Angewandte Chemie International Edition**, *42(15)*, 1692-1712, 2003.
- 5 HAMLEY, I. W.; CASTELLETTO, V. "Biological Soft Materials". **Angewandte Chemie International Edition**, *46(24)*, 4442-4455, 2007.
- 6 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. "Liquid Crystals". **Annual Review of Materials Science**, *10*, 133-155, 1980.
- 7 SAEVA, F. D., **Liquid crystals : the fourth state of matter / edited by Franklin D. Saeva**, ed. SAEVA, F. D. 1979, M. Dekker: New York :.
- 8 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. "An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals". **Journal of Materials Chemistry**, *11*, 2631-2636, 2001.
- 9 TSCHERSKE, C. "Theme issue: liquid crystals beyond display applications". **Journal of Materials Chemistry**, *18(25)*, 2869-2871, 2008.
- 10 REINITZER, F. "Contributions to the knowledge of cholesterol". **Liquid Crystals**, *5(1)*, 7-18, 1989.
- 11 LEHMANN, O. "Über fließende krystalle". **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, *8*, 462-472, 1889.
- 12 DIERKING, I., **Textures of Liquid Crystals**. 2003, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 13 FONG, C.; LE, T.; DRUMMOND, C. J. "Lyotropic liquid crystal engineering-ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design". **Chemical Society Reviews**, *41(3)*, 1297-1322, 2012.
- 14 FUCHS, P.; TSCHERSKE, C.; RAITH, K.; DAS, K.; DIELE, S. "A Thermotropic Mesophase Comprised of Closed Micellar Aggregates of the Normal Type". **Angewandte Chemie International Edition**, *41(4)*, 628-631, 2002.
- 15 TSCHERSKE, C. "Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals". **Progress in Polymer Science**, *21(5)*, 775-852, 1996.
- 16 TSCHERSKE, C. "Amphotropic liquid crystals". **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, *7(5-6)*, 355-370, 2002.
- 17 HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. "Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes". **Chemical Reviews**, *93(3)*, 861-885, 1993.
- 18 PETROV, V. F.; SHIMIZU, Y. "Nitro substitution in achiral calamitic liquid crystals". **Liquid Crystals**, *28(11)*, 1627-1647, 2001.

- 19 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. "Light-emitting bent-shape liquid crystals". **Liquid Crystals**, *32(1)*, 15-25, 2005.
- 20 GOODBY, J. W., *Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008, 3-21.
- 21 GOODBY, J. W., *Symmetry and Chirality in Liquid Crystals*, in **Handbook of Liquid Crystals Set**, DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008, 115-132.
- 22 DZIK, E.; MIECZKOWSKI, J.; GORECKA, E.; POCIECHA, D. "Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric mesophases in compounds with a polybenzylloxycarbonyl mesogenic core". **Journal of Materials Chemistry**, *15(12)*, 1255-1262, 2005.
- 23 ELY, F.; HAMANAKA, M. H. M. O.; MAMMANA, A. P. "Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores". **Química Nova**, *30*, 1776-1779, 2007.
- 24 CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. "Liquid crystals of disc-like molecules". **Pramana**, *9(5)*, 471-480, 1977.
- 25 HEPPKE, G.; KRUEKER, D.; LOHNING, C.; LOTZSCH, D.; MORO, D.; MULLER, M.; SAWADE, H. "New chiral discotic triphenylene derivatives exhibiting a cholesteric blue phase and a ferroelectrically switchable columnar mesophase". **Journal of Materials Chemistry**, *10(12)*, 2657-2661, 2000.
- 26 KOUWER, P. H. J.; JAGER, W. F.; MIJS, W. J.; PICKEN, S. J. "Synthesis and Characterization of a Novel Liquid Crystalline Polymer Showing a Nematic Columnar to Nematic Discotic Phase Transition". **Macromolecules**, *33(12)*, 4336-4342, 2000.
- 27 HINDMARSH, P.; HIRD, M.; STYRING, P.; GOODBY, J. W. "Lateral substitution in the peripheral moieties of triphenylen-2,3,6,7,10,11-hexakis(4-alkoxybenzoate)s: dimethyl-substituted systems". **Journal of Materials Chemistry**, *3(11)*, 1117-1128, 1993.
- 28 ITO, S.; ANDO, M.; NOMURA, A.; MORITA, N.; KABUTO, C.; MUKAI, H.; OHTA, K.; KAWAKAMI, J.; YOSHIZAWA, A.; TAJIRI, A. "Synthesis and Properties of Hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzene as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior". **The Journal of Organic Chemistry**, *70(10)*, 3939-3949, 2005.
- 29 ITO, S.; INABE, H.; MORITA, N.; OHTA, K.; KITAMURA, T.; IMAFUKU, K. "Synthesis of Poly(6-azulenylethynyl)benzene Derivatives as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior". **Journal of the American Chemical Society**, *125(6)*, 1669-1680, 2003.
- 30 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. "Discotic nematic liquid crystals: science and technology". **Chemical Society Reviews**, *39(1)*, 264-285, 2010.
- 31 KUMAR, S. "Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects". **Chemical Society Reviews**, *35(1)*, 83-109, 2006.
- 32 LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.;

- SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. "Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics". **Angewandte Chemie International Edition**, 46(26), 4832-4887, 2007.
- 33 BUSHBY, R. J.; LOZMAN, O. R. "Discotic liquid crystals 25 years on". **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 7(5-6), 343-354, 2002.
- 34 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors". **Chemical Society Reviews**, 36, 1902-1929, 2007.
- 35 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**, 19(16), 6534-6536, 2003.
- 36 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**, 293(5532), 1119-1122, 2001.
- 37 CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A. J.; BECHTOLD, I. H.; CAMPOS, C. E. M.; LONGO, R. L. "Trisriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals". **Chemical Communications**, (41), 5134-5136, 2008.
- 38 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**, 371(6493), 141-143, 1994.
- 39 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. "One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids". **Journal of the American Chemical Society**, 126(4), 994-995, 2004.
- 40 NOSTRUM, C. F. V. "Self-assembled wires and channels". **Advanced Materials**, 8(12), 1027-1030, 1996.
- 41 GHEDINI, M.; PUCCI, D.; CRISPINI, A.; BELLUSCI, A.; DEDA, M. L.; AIELLO, I.; PUGLIESE, T. "A red emitting discotic liquid crystal containing the cyclopalladated nile red chromophore". **Inorganic Chemistry Communications**, 10(2), 243-246, 2007.
- 42 SEGUY, I.; DESTRUDEL, P.; BOCK, H. "An all-columnar bilayer light-emitting diode". **Synthetic Metals**, 111-112, 15-18, 2000.
- 43 INGA H.STAPFF, V. S., JOACHIM H. WENDORFF, DANIELA B. SPOHN, DIETMAR MOBIUS, B. "Preliminary communication Multilayer light emitting diodes based on columnar discotics". **Liquid Crystals**, 23(4), 613 - 617, 1997.
- 44 HAYER, A.; DE HALLEUX, V.; KÖHLER, A.; EL-GAROUGHY, A.; MEIJER, E. W.; BARBERÁ, J.; TANT, J.; LEVIN, J.; LEHMANN, M.; GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; GEERTS, Y. H. "Highly Fluorescent Crystalline and Liquid Crystalline Columnar Phases of Pyrene-Based Structures". **The Journal of Physical Chemistry B**, 110(15), 7653-7659, 2006.
- 45 FENG, X.; LIU, M.; PISULA, W.; TAKASE, M.; LI, J.; MÜLLEN, K. "Supramolecular Organization and Photovoltaics of Triangle-shaped

- Discotic Graphenes with Swallow-tailed Alkyl Substituents". **Advanced Materials**, *20(14)*, 2684-2689, 2008.
- 46 PISULA, W.; MENON, A.; STEPPUTAT, M.; LIEBERWIRTH, I.; KOLB, U.; TRACZ, A.; SIRRINGHAUS, H.; PAKULA, T.; MÜLLEN, K. "A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-peri-hexabenzocoronene". **Advanced Materials**, *17(6)*, 684-689, 2005.
- 47 CRAATS, A. M. V. D.; STUTZMANN, N.; BUNK, O.; NIELSEN, M. M.; WATSON, M.; MÜLLEN, K.; CHANZY, H. D.; SIRRINGHAUS, H.; FRIEND, R. H. "Meso-Epitaxial Solution-Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors". **Advanced Materials**, *15(6)*, 495-499, 2003.
- 48 NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H. "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules". **Journal of Materials Chemistry**, *6(7)*, 1231-1233, 1996.
- 49 KITZEROW, H.-S.; BAHR, C., **Chirality in Liquid Crystals**. 2001, Springer-Verlag: New York.
- 50 LAGERWALL, S. T., **Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals**. 1999, Wiley-VCH: Weinheim.
- 51 REDDY, R. A.; TSCHERSKE, C. "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems". **Journal of Materials Chemistry**, *16(10)*, 907-961, 2006.
- 52 WALBA, D. M.; KORBLOVA, E.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; LINK, D. R.; GLASER, M. A.; CLARK, N. A. "A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules". **Science**, *288(5474)*, 2181-2184, 2000.
- 53 KEITH, C.; REDDY, R. A.; HAUSER, A.; BAUMEISTER, U.; TSCHERSKE, C. "Silicon-Containing Polyphilic Bent-Core Molecules: The Importance of Nanosegregation for the Development of Chirality and Polar Order in Liquid Crystalline Phases Formed by Achiral Molecules". **Journal of the American Chemical Society**, *128(9)*, 3051-3066, 2006.
- 54 PELZL, G.; TAMBA, M. G.; FINDEISEN-TANDEL, S.; SCHRODER, M. W.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. "New bent-core mesogens with carbon-carbon multiple linkages in the terminal chains". **Journal of Materials Chemistry**, *18(25)*, 3017-3031, 2008.
- 55 KEITH, C.; REDDY, R. A.; PREHM, M.; BAUMEISTER, U.; KRESSE, H.; CHAO, J.; HAHN, H.; LANG, H.; TSCHERSKE, C. "Layer Frustration, Polar Order and Chirality in Liquid Crystalline Phases of Silyl-Terminated Achiral Bent-Core Molecules". **Chemistry – A European Journal**, *13(9)*, 2556-2577, 2007.
- 56 ETXEBARRIA, J.; BLANCA ROS, M. "Bent-core liquid crystals in the route to functional materials". **Journal of Materials Chemistry**, *18(25)*, 2919-2926, 2008.
- 57 TSCHERSKE, C.; PHOTINOS, D. J. "Biaxial nematic phases". **Journal of Materials Chemistry**, *20(21)*, 4263-4294, 2010.

- 58 ZHANG, Y.; BAUMEISTER, U.; TSCHERSKE, C.; O'CALLAGHAN, M. J.; WALKER, C. "Achiral Bent-Core Molecules with a Series of Linear or Branched Carbosilane Termini: Dark Conglomerate Phases, Supramolecular Chirality and Macroscopic Polar Order". **Chemistry of Materials**, 22(9), 2869-2884, 2010.
- 59 KOVALENKO, L.; WEISSFLOG, W.; GRANDE, S.; DIELE, S.; PELZL, G.; WIRTH, I. "Dimorphism SmA-B₂ in bent-core mesogens with perfluorinated terminal chains". **Liquid Crystals**, 27(5), 683 - 687, 2000.
- 60 BERARDI, R.; MUCCIOLI, L.; ZANNONI, C. "Field response and switching times in biaxial nematics". **The Journal of Chemical Physics**, 128(2), 024905-024912, 2008.
- 61 DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V., **High Molecular Weight Liquid Crystals**. Handbook of Liquid Crystals. Vol. 3. 1998, Wiley-VCH: Weinheim.
- 62 KATO, T.; YASUDA, T.; KAMIKAWA, Y.; YOSHIO, M. "Self-assembly of functional columnar liquid crystals". **Chemical Communications**, (7), 729-739, 2009.
- 63 TSCHERSKE, C. "Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering". **Chemical Society Reviews**, 36(12), 1930-1970, 2007.
- 64 KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. "Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials". **Angewandte Chemie International Edition**, 45(1), 38-68, 2006.
- 65 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**, 10(16), 1363-1366, 1998.
- 66 PERCEC, V.; CHO, W.-D.; UNGAR, G. "Increasing the Diameter of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers by Decreasing the Solid Angle of Their Monodendrons via Periphery Functionalization". **Journal of the American Chemical Society**, 122(42), 10273-10281, 2000.
- 67 SAWAMURA, M.; KAWAI, K.; MATSUO, Y.; KANIE, K.; KATO, T.; NAKAMURA, E. "Stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals". **Nature**, 419(6908), 702-705, 2002.
- 68 VAN GORP, J. J.; VEKEMANS, J. A. J. M.; MEIJER, E. W. "C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Trisamides and Trisureas". **Journal of the American Chemical Society**, 124(49), 14759-14769, 2002.
- 69 TERECH, P.; WEISS, R. G. "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels". **Chemical Reviews**, 97(8), 3133-3160, 1997.
- 70 AJAYAGHOSH, A.; PRAVEEN, V. K. "π-Organogels of Self-Assembled p-Phenylenevinylenes: Soft Materials with Distinct Size, Shape, and Functions". **Accounts of Chemical Research**, 40(8), 644-656, 2007.

- 71 FOLCIA, C. L.; ALONSO, I.; ORTEGA, J.; ETXEBARRIA, J.; PINTRE, I.; ROS, M. B. "Achiral Bent-Core Liquid Crystals with Azo and Azoxy Linkages: Structural and Nonlinear Optical Properties and Photoisomerization". **Chemistry of Materials**, 18(19), 4617-4626, 2006.
- 72 NISHIHARA, H. "Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes". **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 77(3), 407-428, 2004.
- 73 RAU, H., *Azo Compounds*, in **Photochromism: Molecules and Systems**, DURR, H.; BOUAS-LAURENT, H., Editors. Elsevier: Amsterdam. 1990, Vol. 1, 4, p 165-192.
- 74 WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals". **Macromolecules**, 43(3), 1319-1328, 2010.
- 75 WESTPHAL, E. "**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS FOTO-ISOMERIZÁVEIS**". Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- 76 NORIKANE, Y.; HIRAI, Y.; YOSHIDA, M. "Photoinduced isothermal phase transitions of liquid-crystalline macrocyclic azobenzenes". **Chemical Communications**, 47(6), 1770-1772, 2011.
- 77 TANAKA, D.; ISHIGURO, H.; SHIMIZU, Y.; UCHIDA, K. "Thermal and photoinduced liquid crystalline phase transitions with a rod-disc alternative change in the molecular shape". **Journal of Materials Chemistry**, 22(48), 25065-25071, 2012.
- 78 YOKOYAMA, S.; NAKAHAMA, T.; OTOMO, A.; MASHIKO, S. "Intermolecular Coupling Enhancement of the Molecular Hyperpolarizability in Multichromophoric Dipolar Dendrons". **Journal of the American Chemical Society**, 122(13), 3174-3181, 2000.
- 79 AVTAR, S. M.; SHEHZAD, J.; RAMANUJAM, P. S. "Liquid crystals for holographic optical data storage". **Chemical Society Reviews**, 36(12), 1868-1880, 2007.
- 80 DICESARE, N.; LAKOWICZ, J. R. "New Color Chemosensors for Monosaccharides Based on Azo Dyes". **Organic Letters**, 3(24), 3891-3893, 2001.
- 81 GHOSH, S.; BANTHIA, A. K.; MAIYA, B. G. "New Insight into the Synthesis of a Novel Azo-Based Optically Active Polyamidoamine Side Chain Dendritic Polyester Architectural Photoswitch". **Organic Letters**, 4(21), 3603-3606, 2002.
- 82 CACCIAPAGLIA, R.; DI STEFANO, S.; MANDOLINI, L. "The Bis-Barium Complex of a Butterfly Crown Ether as a Phototunable Supramolecular Catalyst". **Journal of the American Chemical Society**, 125(8), 2224-2227, 2003.
- 83 SASAKI, T.; TOUR, J. M. "Synthesis of a New Photoactive Nanovehicle: A Nanoworm". **Organic Letters**, 10(5), 897-900, 2008.
- 84 BROWNE, W. R.; FERINGA, B. L. "Making molecular machines work". **Nature Nanotechnology**, 1(1), 25-35, 2006.

Referências

- 85 KOSAKA, Y.; KATO, T.; URYU, T. "Thermotropic liquid crystalline ionic stilbazoles and their miscible mixtures with non-ionic carbazoyl compounds". **Liquid Crystals**, *18(5)*, 693 - 698, 1995.
- 86 CUI, L.; SAPAGOVAS, V.; LATTERMANN, G. "Synthesis and thermal behaviour of liquid crystalline pyridinium bromides containing a biphenyl core". **Liquid Crystals**, *29(9)*, 1121-1132, 2002.
- 87 CHENG, X.; BAI, X.; JING, S.; EBERT, H.; PREHM, M.; TSCHERSKE, C. "Self-Assembly of Imidazolium-Based Rodlike Ionic Liquid Crystals: Transition from Lamellar to Micellar Organization". **Chemistry - A European Journal**, *16(15)*, 4588-4601, 2010.
- 88 MOTOYANAGI, J.; FUKUSHIMA, T.; AIDA, T. "Discotic liquid crystals stabilized by interionic interactions: imidazolium ion-anchored paraffinic triphenylene". **Chemical Communications**, *(1)*, 101-103, 2005.
- 89 VEBER, M.; BERRUYER, G. "Ionic liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties of dimeric 2,4,6-triarylpyrylium tetrafluoroborates". **Liquid Crystals**, *27(5)*, 671-676, 2000.
- 90 ARTZNER, F.; VEBER, M.; CLERC, M.; LEVELUT, A.-M. "Evidence of nematic, hexagonal and rectangular columnar phases in thermotropic ionic liquid crystals". **Liquid Crystals**, *23(1)*, 27-33, 1997.
- 91 BENOUAZZANE, M.; COCO, S.; ESPINET, P.; MIGUEL MARTIN-ALVAREZ, J.; BARBERA, J. "Liquid crystalline behaviour in gold(i) and silver(i) ionic isocyanide complexes: smectic and columnar mesophases". **Journal of Materials Chemistry**, *12(3)*, 691-696, 2002.
- 92 WU, H.-C.; SUNG, J.-H.; YANG, C.-D.; LAI, C. K. "Ionic hexagonal columnar metallomesogens derived from tetrabenzo[b,f,j,n][1,5,9,13]tetraazacyclohexadecine". **Liquid Crystals**, *28(3)*, 411-415, 2001.
- 93 PALEOS, C. M.; MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU, G.; BABILIS, D.; CHRISTIAS, C. "Thermotropic Liquid Crystalline Character and Vesicular Properties of Some Functionalized Long-Chain Di-n-dodecyl Quaternary Ammonium Salts". **Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics**, *146*, 121 - 135, 1987.
- 94 ITO, M.; MATSUNAGA, Y.; MATSUZAKI, H.; SHIMOJIMA, S. "The Thermotropic Liquid-Crystalline Behavior of Alkylammonium Benzenesulfonates and Related Salts". **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, *62(12)*, 3919-3922, 1989.
- 95 MARTÍN-RAPÚN, R.; MARCOS, M.; OMENAT, A.; BARBERÁ, J.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L. "Ionic Thermotropic Liquid Crystal Dendrimers". **Journal of the American Chemical Society**, *127(20)*, 7397-7403, 2005.
- 96 BINNEMANS, K. "Ionic Liquid Crystals". **Chemical Reviews**, *105(11)*, 4148-4204, 2005.
- 97 LAVA, K.; BINNEMANS, K.; CARDINAELS, T. "Piperidinium, Piperazinium and Morpholinium Ionic Liquid Crystals". **The Journal of Physical Chemistry B**, *113(28)*, 9506-9511, 2009.

- 98 ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future". **Nature Materials**, 8(8), 621-629, 2009.
- 99 JAROSIK, A.; KRAJEWSKI, S. R.; LEWANDOWSKI, A.; RADZIMSKI, P. "Conductivity of ionic liquids in mixtures". **Journal of Molecular Liquids**, 123(1), 43-50, 2006.
- 100 YAZAKI, S.; FUNAHASHI, M.; KATO, T. "An Electrochromic Nanostructured Liquid Crystal Consisting of π -Conjugated and Ionic Moieties". **Journal of the American Chemical Society**, 130(40), 13206-13207, 2008.
- 101 YAZAKI, S.; FUNAHASHI, M.; KAGIMOTO, J.; OHNO, H.; KATO, T. "Nanostructured Liquid Crystals Combining Ionic and Electronic Functions". **Journal of the American Chemical Society**, 132(22), 7702-7708, 2010.
- 102 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T., *Columnar Liquid Crystalline Imidazolium Salts: Self-Organized One-Dimensional Ion Conductors*, in **Ionic Liquids IV**. American Chemical Society. 2007, Vol. 975, 11, p 161-171.
- 103 YOSHIO, M.; KAGATA, T.; HOSHINO, K.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. "One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals". **Journal of the American Chemical Society**, 128(16), 5570-5577, 2006.
- 104 YAMANAKA, N.; KAWANO, R.; KUBO, W.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; WATANABE, M.; YANAGIDA, S. "Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells". **Chemical Communications**, (6), 740-742, 2005.
- 105 YAMANAKA, N.; KAWANO, R.; KUBO, W.; MASAKI, N.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; WATANABE, M.; YANAGIDA, S. "Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal Systems as Effective Electrolytes†". **The Journal of Physical Chemistry B**, 111(18), 4763-4769, 2007.
- 106 DOBBS, W.; HEINRICH, B. T.; BOURGOGNE, C.; DONNIO, B.; TERAZZI, E.; BONNET, M.-E.; STOCK, F.; ERBACHER, P.; BOLCATO-BELLEMIN, A.-L.; DOUCE, L. "Mesomorphic Imidazolium Salts: New Vectors for Efficient siRNA Transfection". **Journal of the American Chemical Society**, 131(37), 13338-13346, 2009.
- 107 HENMI, M.; NAKATSUJI, K.; ICHIKAWA, T.; TOMIOKA, H.; SAKAMOTO, T.; YOSHIO, M.; KATO, T. "Self-Organized Liquid-Crystalline Nanostructured Membranes for Water Treatment: Selective Permeation of Ions". **Advanced Materials**, 24(17), 2238-2241, 2012.
- 108 WEISS, R. G. "Thermotropic liquid crystals as reaction media for mechanistic investigations I". **Tetrahedron**, 44(12), 3413-3475, 1988.
- 109 DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis". **Chemical Reviews**, 102(10), 3667-3692, 2002.

Referências

- 110 WELTON, T. "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis". **Chemical Reviews**, 99(8), 2071-2084, 1999.
- 111 LEE, C. K.; HUANG, H. W.; LIN, I. J. B. "Simple amphiphilic liquid crystalline-alkylimidazolium salts. A new solvent system providing a partially ordered environment". **Chemical Communications**, (19), 1911-1912, 2000.
- 112 LINCKER, F.; BOURGUN, P.; MASSON, P.; DIDIER, P.; GUIDONI, L.; BIGOT, J.-Y.; NICOUD, J.-F.; DONNIO, B.; GUILLON, D. "Synthesis, Photonic Characteristics, and Mesomorphism of an Oligo Biphenylene Vinylene π -Electron System". **Organic Letters**, 7(8), 1505-1508, 2005.
- 113 CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. "Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds". **Liquid Crystals**, 33(4), 381 - 390, 2006.
- 114 GIMÉNEZ, R.; PIÑOL, M.; SERRANO, J. L. "Luminescent Liquid Crystals Derived from 9,10-Bis(Phenylethynyl)anthracene". **Chemistry of Materials**, 16(7), 1377-1383, 2004.
- 115 DUTTA, G. K.; GUHA, S.; PATIL, S. "Synthesis of liquid crystalline benzothiazole based derivatives: A study of their optical and electrical properties". **Organic Electronics**, 11(1), 1-9, 2010.
- 116 GETSIS, A.; TANG, S.; MUDRING, A. V. "A Luminescent Ionic Liquid Crystal: [C₁₂mim]₄[EuBr₆]Br". **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2010(14), 2172-02177, 2010.
- 117 ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences". **Chemical Society Reviews**, 39(1), 189-227, 2010.
- 118 PUCCI, D.; BELLUSCI, A.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M.; GODBERT, N.; SZERB, E. I.; TALARICO, A. M. "Room temperature columnar mesomorphism and high quantum yield phosphorescence in ionic ruthenium(ii) 2,2[prime or minute]-bipyridine-based complexes". **Journal of Materials Chemistry**, 19(41), 7643-7649, 2009.
- 119 VALEUR, B., **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
- 120 LAKOWICZ, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd ed. 2006, Springer: Singapore.
- 121 O'NEILL, M.; KELLY, S. "Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics". **Advanced Materials**, 15(14), 1135-1146, 2003.
- 122 DYREKLEV, P.; BERGGREN, M.; INGANÄS, O.; ANDERSSON, M. R.; WENNERSTRÖM, O.; HJERTBERG, T. "Polarized electroluminescence from an oriented substituted polythiophene in a light emitting diode". **Advanced Materials**, 7(1), 43-45, 1995.
- 123 TOKUHISA, H.; ERA, M.; TSUTSUI, T. "Polarized electroluminescence from smectic mesophase". **Applied Physics Letters**, 72(21), 2639-2641, 1998.
- 124 MARCELO, N. F.; VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BECHTOLD, I. H. "Polarized light emission from aligned luminescent

- liquid crystal films based on 4,7-disubstituted-2,1,3-benzothiadiazoles". **Synthetic Metals**, *159(7-8)*, 675-680, 2009.
- 125 GRELL, M.; BRADLEY, D. D. C. "Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials". **Advanced Materials**, *11(11)*, 895-905, 1999.
- 126 KAUR, K.; JAIN, M.; REDDY, R. P.; JAIN, R. "Quinolines and structurally related heterocycles as antimalarials". **European Journal of Medicinal Chemistry**, *45(8)*, 3245-3264, 2010.
- 127 GIL, C.; BRASE, S. "Solid-Phase Synthesis of Biologically Active Benzoannulated Nitrogen Heterocycles: An Update". **Journal of Combinatorial Chemistry**, *11(2)*, 175-197, 2008.
- 128 LIU, F.; LUO, X.-Q.; SONG, B.-A.; BHADURY, P. S.; YANG, S.; JIN, L.-H.; XUE, W.; HU, D.-Y. "Synthesis and antifungal activity of novel sulfoxide derivatives containing trimethoxyphenyl substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole moiety". **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, *16(7)*, 3632-3640, 2008.
- 129 HUSAIN, A.; AJMAL, M. "Synthesis of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives and their biological properties". **Acta Pharmaceutica**, *59(2)*, 223-233, 2009.
- 130 KOLLÁR, L.; KEGLEVICH, G. "P-Heterocycles as Ligands in Homogeneous Catalytic Reactions". **Chemical Reviews**, *110(7)*, 4257-4302, 2010.
- 131 LEE, H. M.; CHUN-CHIN, L.; PI-YUN, C. "Recent Development of Functionalized N-heterocyclic Carbene Ligands: Coordination Chemistry and Catalytic Applications". **Current Organic Chemistry**, *11(17)*, 1491-1524, 2007.
- 132 CHAN, W. K. "Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains". **Coordination Chemistry Reviews**, *251(17-20)*, 2104-2118, 2007.
- 133 LIU, L.; WANG, X.; WANG, Y.; PENG, X. "Theoretical study on difunctional electroluminescent molecules containing aromatic heterocycle cores and hole-transporting triphenylamino units". **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, *868(1-3)*, 82-86, 2008.
- 134 SENTHIL KUMAR, N.; ARUL CLEMENT, J.; MOHANAKRISHNAN, A. K. "Synthesis and characterization of benzo[c]thiophene analogs tethered with dibenzo-heterocycles as potential OLEDs". **Tetrahedron**, *65(4)*, 822-830, 2009.
- 135 SUWINSKI, J.; SZCZEPANKIEWICZ, W., *1,3,4-Oxadiazoles*, in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry III**, ALAN, R. K.; CHRISTOPHER, A. R.; ERIC, F. V. S.; RICHARD, J. K. T., Editors. Elsevier: Oxford. 2008, 397-466.
- 136 SCHULZ, B.; ORGZALL, I.; FREYDANK, A.; XÜ, C. "Self-organization of substituted 1,3,4-oxadiazoles in the solid state and at surfaces". **Advances in Colloid and Interface Science**, *116(1-3)*, 143-164, 2005.
- 137 DINGEMANS, T. J.; SAMULSKI, E. T. "Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole". **Liquid Crystals**, *27(1)*, 131-136, 2000.

- 138 FRANCESCANGELI, O.; VITA, F.; FERRERO, C.; DINGEMANS, T.; SAMULSKI, E. T. "Cybotaxis dominates the nematic phase of bent-core mesogens: a small-angle diffuse X-ray diffraction study". **Soft Matter**, 7(3), 895-901, 2011.
- 139 CONTE, G. "**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FUNCIONAIS CONTENDO TIADIAZOL: MATERIAIS MESOMÓRFICOS E COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS**". Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- 140 MADSEN, L. A.; DINGEMANS, T. J.; NAKATA, M.; SAMULSKI, E. T. "Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals". **Physical Review Letters**, 92(14), 145505, 2004.
- 141 HILL, J., *1,3,4-Oxadiazoles*, in **Comprehensive Heterocyclic Chemistry II**, ALAN, R. K.; CHARLES, W. R.; ERIC, F. V. S., Editors. Pergamon: Oxford. 1996, 267-287.
- 142 HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. "Novel Ionic Liquid-Crystalline Compounds Bearing Oxadiazole and Pyridinium Moieties as Prospective Materials for Optoelectronic Applications". **Chemistry of Materials**, 15(10), 2079-2083, 2003.
- 143 MASHRAQUI, S. H.; KENNY, R. S.; GHADIGAONKAR, S. G.; KRISHNAN, A.; BHATTACHARYA, M.; DAS, P. K. "Synthesis and nonlinear optical properties of some donor-acceptor oxadiazoles". **Optical Materials**, 27(2), 257-260, 2004.
- 144 SWAIN, C. J.; BAKER, R.; KNEEN, C.; MOSELEY, J.; SAUNDERS, J.; SEWARD, E. M.; STEVENSON, G.; BEER, M.; STANTON, J.; WATLING, K. "Novel 5-HT₃ antagonists. Indole oxadiazoles". **Journal of Medicinal Chemistry**, 34(1), 140-151, 1991.
- 145 SENLER, S.; CUI, L.; BROOMES, A. M.; SMITH, E. L.; WILSON, J. N.; KAIFER, A. E. "New guests for the cucurbit[8]uril host. Formation of G2H ternary complexes". **Journal of Physical Organic Chemistry**, 25(7), 592-596, 2012.
- 146 CAUSIN, V.; SAIELLI, G. "Effect of asymmetric substitution on the mesomorphic behaviour of low-melting viologen salts of bis(trifluoromethanesulfonyl)amide". **Journal of Materials Chemistry**, 19(48), 9153-9162, 2009.
- 147 YAYLI, N.; MISIR, G.; YAYLI, N.; YAŞAR, A.; DEMIR, E.; DEMIRBAĞ, Z. "Synthesis and antimicrobial activity of N-alkyl substituted p-methyl (E)-3- and 4-azachalconium bromides". **Turkish Journal of Chemistry**, 34(2), 219-228, 2010.
- 148 KOUWER, P. H. J.; SWAGER, T. M. "Synthesis and Mesomorphic Properties of Rigid-Core Ionic Liquid Crystals". **Journal of the American Chemical Society**, 129(45), 14042-14052, 2007.
- 149 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**, 60(42), 9441-9446, 2004.

- 150 DOBBS, W.; DOUCE, L.; ALLOUCHE, L.; LOUATI, A.; MALBOSC, F.; WELTER, R. "New ionic liquid crystals based on imidazolium salts". **New Journal of Chemistry**, 30(4), 528-532, 2006.
- 151 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**, 32(1), 7 - 14, 2005.
- 152 SANTOS, D. R. D.; OLIVEIRA, A. G. S. D.; COELHO, R. L.; BEGNINI, I. M.; MAGNAGO, R. F.; SILVA, L. D. "Synthesis of liquid crystals materials derived from oxadiazole, isoxazole and tetrazole heterocycles". **Arkivoc**, (xvii), 157-166, 2008.
- 153 VAN HECKE, G. R.; CANTU, T. S.; DOMON, M.; BILLARD, J. "Use of regular solution theory for calculating binary mesogenic phase diagrams exhibiting azeotrope-like behavior. 2. Maxima forming systems". **The Journal of Physical Chemistry**, 84(3), 263-267, 1980.
- 154 PUGH, C.; PERCEC, V. "Phase Transfer Pd(O) Catalyzed Polymerization Reactions. 2. Thermal Characterization of Liquid Crystalline 1,2-(4,4'-Dialkoxyaryl)acetylene Derivatives". **Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics**, 178(1), 193-217, 1990.
- 155 MALTHETE, J.; LECLERCQ, M.; DVOLAITZKY, M.; GABARD, J.; BILLARD, J.; PONTIKIS, V.; JACQUES, J. "Recherches sur les Substances Mésomorphes III. Tolanes Nématiques". **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 23(3-4), 233-260, 1973.
- 156 CHINCHILLA, R.; NÁJERA, C. "The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry". **Chemical Reviews**, 107(3), 874-922, 2007.
- 157 URBANO, J.; BRAGA, A. A. C.; MASERAS, F.; ÁLVAREZ, E.; DÍAZ-REQUEJO, M. M.; PÉREZ, P. J. "The Mechanism of the Catalytic Functionalization of Haloalkanes by Carbene Insertion: An Experimental and Theoretical Study". **Organometallics**, 28(20), 5968-5981, 2009.
- 158 ABRAHAM, R. J.; BYRNE, J. J.; GRIFFITHS, L.; PEREZ, M. "1H chemical shifts in NMR: Part 23, the effect of dimethyl sulphoxide versus chloroform solvent on 1H chemical shifts". **Magnetic Resonance in Chemistry**, 44(5), 491-509, 2006.
- 159 MIRJAFARI, A.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; MOGHADAM, M.; TANGESTANINEJAD, S.; MIRKHANI, V.; KHOSROPOUR, A. R. "Microwave-promoted, one-pot conversion of alkoxy-methylated protected alcohols into their corresponding nitriles, bromides, and iodides using [bmim][InCl₄] as a green catalyst". **Tetrahedron Letters**, 51(25), 3274-3276, 2010.
- 160 IRANPOOR, N.; FIROUZABADI, H.; JAMALIAN, A.; KAZEMI, F. "Silicaphosphine (Silphos): a filterable reagent for the conversion of alcohols and thiols to alkyl bromides and iodides". **Tetrahedron**, 61(23), 5699-5704, 2005.
- 161 MONTORO, R.; WIRTH, T. "Direct Bromination and Iodination of Non-Activated Alkanes by Hypohalite Reagents". **Synthesis**, 2005(9), 1473-1478, 2005.

- 162 SRIVASTAVA, R. M.; NEVES FILHO, R. A. W.; SCHNEIDER, R.; VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H. "Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazole-based twin dimers". **Liquid Crystals**, 35(6), 737 - 742, 2008.
- 163 CHAI, C.; YANG, Q.; FAN, X.; CHEN, X.; SHEN, Z.; ZHOU, Q. "Synthesis, characterisation and liquid crystal properties of 2,5-bis[5-alkyl(alkoxy)phenyl-1,3,4-oxadiazole]bromobenzenes". **Liquid Crystals**, 35(2), 133-141, 2008.
- 164 IOSIP, M. D.; BRUMA, M.; RONOVA, I.; SZESZTAY, M.; MÜLLER, P. "Compared properties of related aromatic poly(1,3,4-oxadiazole-amide)s". **European Polymer Journal**, 39(10), 2011-2021, 2003.
- 165 STEBANI, U.; LATTERMANN, G. "Unconventional mesogens of hyperbranched amides and corresponding ammonium derivatives". **Advanced Materials**, 7(6), 578-581, 1995.
- 166 UJIIE, S.; IIMURA, K. "Ammonium Halide Type Thermotropic Liquid-Crystalline Polyethylenimines and Those Low-Mass Model Compounds". **Chemistry Letters**, 19(6), 995-998, 1990.
- 167 GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P. A.; BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. "New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-membered N-Heterocyclic Cores". **Liquid Crystals**, 39(9), 1099-1111, 2012.
- 168 HERNÁNDEZ-AINSA, S.; BARBERÁ, J.; MARCOS, M.; SERRANO, J. L. "Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties". **Macromolecules**, 45(2), 1006-1015, 2012.
- 169 HARAMOTO, Y.; YIN, M.; MATUKAWA, Y.; UJIIE, S.; NANASAWA, M. "A new ionic liquid crystal compound with viologen group in the principal structure". **Liquid Crystals**, 19(3), 319-320, 1995.
- 170 PEDRO, J. A.; MORA, J. R.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. "Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole". **Journal of Molecular Structure**, 1016(0), 76-81, 2012.
- 171 QIN, C.; ZHANG, W.; WANG, Z.; ZHOU, M.; WANG, X.; CHEN, G. "Optical properties of stilbene-type dyes containing various terminal donor and acceptor groups". **Optical Materials**, 30(10), 1607-1615, 2008.
- 172 TANABE, K.; SUZUI, Y.; HASEGAWA, M.; KATO, T. "Full-Color Tunable Photoluminescent Ionic Liquid Crystals Based on Tripodal Pyridinium, Pyrimidinium, and Quinolinium Salts". **Journal of the American Chemical Society**, 134(12), 5652-5661, 2012.
- 173 OYAMA, Y.; KUSHIMOTO, K.; ODA, Y.; TOKITA, D.; YAMAGUCHI, N.; INOUE, S.; NAGANO, T.; HARIMA, Y.; OHSHITA, J. "Synthesis and specific solvatochromism of D- π -A type pyridinium dye". **Tetrahedron**, 68(41), 8577-8580, 2012.
- 174 LEE, C.-H.; YAMAMOTO, T. "Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit". **Tetrahedron Letters**, 42(24), 3993-3996, 2001.

- 175 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**, *17(7)*, 1646-1654, 2005.
- 176 LI, Z.-X.; XU, C.-H.; SUN, W.; BAI, Y.-C.; ZHANG, C.; FANG, C.-J.; YAN, C.-H. "Solvent-sensitive charge-transfer absorption behaviours and dual-emissive fluorescent properties of a thiazole-conjugated pyridinium complex". **New Journal of Chemistry**, *33(4)*, 853-859, 2009.
- 177 FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products". **Journal of Chemical Education**, *76(9)*, 1260, 1999.
- 178 CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N.; VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. "Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tris-triazolotriazine". **Langmuir**, *28(31)*, 11590-11598, 2012.
- 179 EATON, D. F. "Reference materials for fluorescence measurement". **Pure and Applied Chemistry**, *60(7)*, 1107-1114, 1988.
- 180 KUMAR, S.; S. SHANKAR RAO, D.; KRISHNA PRASAD, S. "New branched chain tricycloquinazoline derivatives: a room temperature electron deficient discotic system". **Journal of Materials Chemistry**, *9(11)*, 2751-2754, 1999.
- 181 BOCK, H.; RAJAOARIVELO, M.; CLAVAGUERA, S.; GRELET, É. "An Efficient Route to Stable Room-Temperature Liquid-Crystalline Triphenylenes". **European Journal of Organic Chemistry**, *2006(13)*, 2889-2893, 2006.
- 182 HERSMIS, M. C.; SPIERING, A. J. H.; WATERVAL, R. J. M.; MEULDJK, J.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HULSHOF, L. A. "3,4,5-Tri-dodecyloxybenzoic Acid: Optimisation and Scale-Up of the Synthesis". **Organic Process Research & Development**, *5(1)*, 54-60, 2000.
- 183 DONNIO, B.; HEINRICH, B.; ALLOUCHI, H.; KAIN, J.; DIELE, S.; GUILLON, D.; BRUCE, D. W. "A Generalized Model for the Molecular Arrangement in the Columnar Mesophases of Polycatenar Mesogens. Crystal and Molecular Structure of Two Hexacatenar Mesogens". **Journal of the American Chemical Society**, *126(46)*, 15258-15268, 2004.
- 184 TANG, J.; HUANG, R.; GAO, H.; CHENG, X.; PREHM, M.; TSCHIRSKE, C. "Columnar mesophases of luminescent polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles". **RSC Advances**, *2(7)*, 2842-2847, 2012.
- 185 IMMIRZI, A.; PERINI, B. "Prediction of density in organic crystals". **Acta Crystallographica Section A**, *33(1)*, 216-218, 1977.
- 186 PREHM, M.; LIU, F.; BAUMEISTER, U.; ZENG, X.; UNGAR, G.; TSCHIRSKE, C. "The Giant-Hexagon Cylinder Network—A Liquid-Crystalline Organization Formed by a T-Shaped Quaternary Amphiphile". **Angewandte Chemie International Edition**, *46(42)*, 7972-7975, 2007.
- 187 VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H.; BARBERA, J.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. "Luminescent columnar liquid crystals

- generated by self-assembly of 1,3,4-oxadiazole derivatives". **Journal of Materials Chemistry**, *21(16)*, 5916-5922, 2011.
- 188 BELTRÁN, E.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, R. "Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C₃ Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties". **Organic Letters**, *12(7)*, 1404-1407, 2010.
- 189 BARBERÁ, J.; BARDAJÍ, M.; JIMÉNEZ, J.; LAGUNA, A.; MARTÍNEZ, M. P.; ORIOL, L.; SERRANO, J. L.; ZARAGOZANO, I. "Columnar Mesomorphic Organizations in Cyclotriphosphazenes". **Journal of the American Chemical Society**, *127(25)*, 8994-9002, 2005.
- 190 YOSHIO, M.; KONISHI, R.; SAKAMOTO, T.; KATO, T. "Bisphenylsulfone-based molecular assemblies: polar columnar liquid crystals aligned in electric fields and fibrous aggregates in organic solvents". **New Journal of Chemistry**, *37(1)*, 143-147, 2013.
- 191 ATTIAS, A.-J.; CAVALLI, C.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; HAPIOT, P.; MALTHÊTE, J. "Columnar Mesophase from a New Dislike Mesogen Based on a 3,5-Dicyano-2,4,6-tristyrylpyridine Core". **Chemistry of Materials**, *14(1)*, 375-384, 2001.
- 192 LIAO, C.-T.; CHEN, H.-H.; HSU, H.-F.; POLOEK, A.; YEH, H.-H.; CHI, Y.; WANG, K.-W.; LAI, C.-H.; LEE, G.-H.; SHIH, C.-W.; CHOU, P.-T. "Mesomorphism and Luminescence Properties of Platinum(II) Complexes with Tris(alkoxy)phenyl-Functionalized Pyridyl Pyrazolate Chelates". **Chemistry – A European Journal**, *17(2)*, 546-556, 2011.
- 193 YELAMAGGAD, C. V.; ACHALKUMAR, A. S.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K. "Luminescent, Liquid Crystalline Tris(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and Characterization". **The Journal of Organic Chemistry**, *74(8)*, 3168-3171, 2009.
- 194 FREISER, M. J. "Ordered States of a Nematic Liquid". **Physical Review Letters**, *24(19)*, 1041, 1970.
- 195 KARAHALIOU, P. K.; VANAKARAS, A. G.; PHOTINOS, D. J. "Symmetries and alignment of biaxial nematic liquid crystals". **The Journal of Chemical Physics**, *131(12)*, 124516-124514, 2009.
- 196 LEHMANN, M.; KOHN, C.; KRESSE, H.; VAKHOVSKAYA, Z. "Synthesis and properties of oxadiazole based V-shaped, shape persistent nematogens". **Chemical Communications**, (15), 1768-1770, 2008.
- 197 SEMMLER, K. J. K.; DINGEMANS, T. J.; SAMULSKI, E. T. "Biaxial smectic phases in non-linear optical properties and phase behaviour of an oxadiazole liquid crystal". **Liquid Crystals**, *24(6)*, 799-803, 1998.
- 198 DINGEMANS, T. J.; MADSEN, L. A.; ZAFIROPOULOS, N. A.; LIN, W.; SAMULSKI, E. T. "Uniaxial and biaxial nematic liquid crystals". **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, *364(1847)*, 2681-2696, 2006.
- 199 JULLIEN, L.; CANCEILL, J.; VALEUR, B.; BARDEZ, E.; LEFÈVRE, J.-P.; LEHN, J.-M.; MARCHI-ARTZNER, V.; PANSU, R. "Multichromophoric Cyclodextrins. 4. Light Conversion by Antenna Effect". **Journal of the American Chemical Society**, *118(23)*, 5432-5442, 1996.

- 200 OUELLET, É.; POIRIER, D. "Simple and Efficient One-Step Conversion of Benzonitrile into Methyarene under Mild Conditions". **Synlett**, 2011(*EFirst*), 2025-2028, 2011.
- 201 GORTZ, V.; GOODBY, J. W. "Enantioselective segregation in achiral nematic liquid crystals". **Chemical Communications**, (26), 3262-3264, 2005.
- 202 MARTIN, P. J.; BRUCE, D. W. "Hydrogen-bonded oxadiazole mesogens". **Liquid Crystals**, 34(6), 767-774, 2007.
- 203 RAJAPPAN, V. P.; HOSMANE, R. S. "Pentafluorophenol: A Superior Reagent for Condensations in Heterocyclic Chemistry". **Synthetic Communications**, 28(4), 753-764, 1998.
- 204 SHANKER, G.; NAGARAJ, M.; KOCOT, A.; VIJ, J. K.; PREHM, M.; TSCHIRSKE, C. "Nematic Phases in 1,2,4-Oxadiazole-Based Bent-Core Liquid Crystals: Is There a Ferroelectric Switching?". **Advanced Functional Materials**, 22(8), 1671-1683, 2012.
- 205 MATHEWS, M.; KANG, S.; KUMAR, S.; LI, Q. "Designing bent-core nematogens towards biaxial nematic liquid crystals". **Liquid Crystals**, 38(1), 31-40, 2011.
- 206 LEHMANN, M. "Biaxial nematics from their prediction to the materials and the vicious circle of molecular design". **Liquid Crystals**, 38(11-12), 1389-1405, 2011.
- 207 KEITH, C.; LEHMANN, A.; BAUMEISTER, U.; PREHM, M.; TSCHIRSKE, C. "Nematic phases of bent-core mesogens". **Soft Matter**, 6(8), 1704-1721, 2010.
- 208 FRANCESCANGELI, O.; SAMULSKI, E. T. "Insights into the cybotactic nematic phase of bent-core molecules". **Soft Matter**, 6(11), 2413-2420, 2010.
- 209 FRANCESCANGELI, O.; STANIC, V.; TORGOVA, S. I.; STRIGAZZI, A.; SCARAMUZZA, N.; FERRERO, C.; DOLBANYA, I. P.; WEISS, T. M.; BERARDI, R.; MUCCIOLI, L.; ORLANDI, S.; ZANNONI, C. "Ferroelectric Response and Induced Biaxiality in the Nematic Phase of Bent-Core Mesogens". **Advanced Functional Materials**, 19(16), 2592-2600, 2009.
- 210 PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. "Banana-Shaped Compounds - A New Field of Liquid Crystals". **Advanced Materials**, 11(9), 707-724, 1999.
- 211 SHEN, D.; PEGENAU, A.; DIELE, S.; WIRTH, I.; TSCHIRSKE, C. "Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties". **Journal of the American Chemical Society**, 122(8), 1593-1601, 2000.
- 212 REDDY, R. A.; SADASHIVA, B. K.; RAGHUNATHAN, V. A. "Banana-Shaped Mesogens Derived from 2,7-Dihydroxynaphthalene and 1,3-Dihydroxybenzene: Novel Columnar Mesophases". **Chemistry of Materials**, 16(21), 4050-4062, 2004.
- 213 DANTLGRABER, G.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; KRESSE, H.; LÜHMANN, B.; LANG, H.; TSCHIRSKE, C. "Evidence for a New Ferroelectric Switching Liquid Crystalline Phase Formed by a Carbosilane

- Based Dendrimer with Banana-Shaped Mesogenic Units". **Journal of the American Chemical Society**, *124(50)*, 14852-14853, 2002.
- 214 KEITH, C.; REDDY, R. A.; HAHN, H.; LANG, H.; TSCHIERSKE, C. "The carbosilane unit as a stable building block for liquid crystal design: a new class of ferroelectric switching banana-shaped mesogens". **Chemical Communications**, *0(17)*, 1898-1899, 2004.
- 215 LAPPERT, M. F.; SCOTT, F. P. A. "The reaction pathway from Speier's to Karstedt's hydrosilylation catalyst". **Journal of Organometallic Chemistry**, *492(2)*, C11-C13, 1995.
- 216 LOUIS, E.; JUSOFFIE, I.; KÜHN, F. E.; HERRMANN, W. A. "Karstedt Catalyst – Catalyzed stepgrowth co-polyaddition of 1,9-decadiene and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane". **Journal of Organometallic Chemistry**, *691(9)*, 2031-2036, 2006.
- 217 PAPPO, R.; ALLEN, J. D. S.; LEMIEUX, R. U.; JOHNSON, W. S. "Notes - Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds". **The Journal of Organic Chemistry**, *21(4)*, 478-479, 1956.
- 218 AMARANATHA REDDY, R.; BAUMEISTER, U.; CHAO, J. L.; KRESSE, H.; TSCHIERSKE, C. "Silylated bent-core molecules: the influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour". **Soft Matter**, *6(16)*, 3883-3897, 2010.
- 219 COLEMAN, D. A.; FERNSLER, J.; CHATTHAM, N.; NAKATA, M.; TAKANISHI, Y.; KÖRBLOVA, E.; LINK, D. R.; SHAO, R.-F.; JANG, W. G.; MACLENNAN, J. E.; MONDAINN-MONVAL, O.; BOYER, C.; WEISSFLOG, W.; PELZL, G.; CHIEN, L.-C.; ZASADZINSKI, J.; WATANABE, J.; WALBA, D. M.; TAKEZOE, H.; CLARK, N. A. "Polarization-Modulated Smectic Liquid Crystal Phases". **Science**, *301(5637)*, 1204-1211, 2003.
- 220 AMARANATHA REDDY, R.; BAUMEISTER, U.; TSCHIERSKE, C. "Self-assembly of bent-core liquid crystals: formation of a modulated smectic phase with p2gg lattice to escape anticlinic tilt". **Chemical Communications**, *0(28)*, 4236-4238, 2009.
- 221 SHREENIVASA MURTHY, H. N.; BODYAGIN, M.; DIELE, S.; BAUMEISTER, U.; PELZL, G.; WEISSFLOG, W. "Reentrant SmCPA phases: unusual polymorphism variant SmA-SmCSPA-Colob-SmCSPA observed in new bent-core mesogens". **Journal of Materials Chemistry**, *16(17)*, 1634-1643, 2006.
- 222 HOUGH, L. E.; SPANNUTH, M.; NAKATA, M.; COLEMAN, D. A.; JONES, C. D.; DANTLGRABER, G.; TSCHIERSKE, C.; WATANABE, J.; KÖRBLOVA, E.; WALBA, D. M.; MACLENNAN, J. E.; GLASER, M. A.; CLARK, N. A. "Chiral Isotropic Liquids from Achiral Molecules". **Science**, *325(5939)*, 452-456, 2009.
- 223 CHEN, D.; SHEN, Y.; ZHU, C.; HOUGH, L. E.; GIMENO, N.; GLASER, M. A.; MACLENNAN, J. E.; ROS, M. B.; CLARK, N. A. "Interface structure of the dark conglomerate liquid crystal phase". **Soft Matter**, *7(5)*, 1879-1883, 2011.

- 224 OCAK, H.; BILGIN-ERAN, B.; PREHM, M.; TSCHERSKE, C. "Effects of molecular chirality on superstructural chirality in liquid crystalline dark conglomerate phases". **Soft Matter**, 8(30), 7773-7783, 2012.
- 225 YERLIKAYA, Z.; AKSOY, S.; BAYRAMLI, E. "Structure and properties of fully aromatic thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing *m*-hydroxybenzoic acid units". **Journal of Applied Polymer Science**, 90(12), 3260-3269, 2003.
- 226 HAN, J.; CHUI, STEPHEN S.-Y.; CHE, C.-M. "Thermotropic Liquid Crystals Based on Extended 2,5-Disubstituted-1,3,4-Oxadiazoles: Structure-Property Relationships, Variable-Temperature Powder X-ray Diffraction, and Small-Angle X-ray Scattering Studies". **Chemistry - An Asian Journal**, 1(6), 814-825, 2006.
- 227 MCMANUS, J. M.; HERBST, R. M. "Tetrazole Analogs of Pyridinecarboxylic Acids". **The Journal of Organic Chemistry**, 24(10), 1462-1464, 1959.
- 228 LIBMAN, D. D.; SLACK, R. "437. Congeners of pyridine-4-carboxyhydrazide. Part I. Derivatives of 4-cyanopyridine and 2-cyanothiazole". **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, 2253-2257, 1956.
- 229 BURKE, T. R.; BAJWA, B. S.; JACOBSON, A. E.; RICE, K. C.; STREATY, R. A.; KLEE, W. A. "Probes for narcotic receptor mediated phenomena. 7. Synthesis and pharmacological properties of irreversible ligands specific for μ or δ opiate receptors". **Journal of Medicinal Chemistry**, 27(12), 1570-1574, 1984.
- 230 KIDWAI, M.; MOHAN, R. "Synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles using dry media". **Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis**, 35(4), 426-429, 2003.
- 231 SPIVEY, A. C.; SHUKLA, L.; HAYLER, J. F. "Conjugate Addition of 2- and 4-Pyridylcuprates: An Expedient Asymmetric Synthesis of Natural (-)-Evoninic Acid". **Organic Letters**, 9(5), 891-894, 2007.
- 232 VOGEL, A. I.; TATCHELL, A. R.; FURNIS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G., **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. Vol. 5th. 1989, Longman Scientific & Technical: England. 1514.
- 233 STAVBER, G.; ISKRA, J.; ZUPAN, M.; STAVBER, S. "Aerobic Oxidative Iodination of Organic Compounds with Iodide Catalyzed by Sodium Nitrite". **Advanced Synthesis & Catalysis**, 350(18), 2921-2929, 2008.
- 234 BULL, S. R.; PALMER, L. C.; FRY, N. J.; GREENFIELD, M. A.; MESSMORE, B. W.; MEADE, T. J.; STUPP, S. I. "A Templating Approach for Monodisperse Self-Assembled Organic Nanostructures". **Journal of the American Chemical Society**, 130(9), 2742-2743, 2008.
- 235 LIN, Y.-C.; LAI, C. K.; CHANG, Y.-C.; LIU, K.-T. "Formation of hexagonal columnar phases by heterocyclic pyrimidine derivatives". **Liquid Crystals**, 29(2), 237-242, 2002.
- 236 KRAFT, A.; OSTEROD, F.; FROHLICH, R. "Bidirectional Association of Branched Noncovalent Complexes of Tetrazoles and 1,3,5-Tris(4,5-

- dihydroimidazol-2-yl)benzene in Solution". **The Journal of Organic Chemistry**, *64(17)*, 6425-6433, 1999.
- 237 CRISTIANO, R. "**Materiais moleculares funcionais contendo N-heterociclos: Síntese e estudos de suas propriedades ópticas e térmicas**". Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 238 BIDDLE, H. C. "The melting Point of Ethyl Gallate". **Journal of the American Chemical Society**, *35(1)*, 96-104, 1913.
- 239 LI, J.; XIN, H.; LI, M. "Synthesis and mesomorphic behaviour of novel discotic *meso*-tetra(3,4,5-*n*-trialkoxybenzoylamino)phenyl)porphyrins". **Liquid Crystals**, *33(8)*, 913-919, 2006.
- 240 LEHMANN, M.; GEARBA, R. I.; KOCH, M. H. J.; IVANOV, D. A. "Semiflexible Star-Shaped Mesogens as Nonconventional Columnar Liquid Crystals". **Chemistry of Materials**, *16(3)*, 374-376, 2004.
- 241 ZHU, X.; MOURRAN, A.; BEGINN, U.; MOLLER, M.; ANOKHIN, D. V.; IVANOV, D. A. "Self-assembled structures formed by a wedge-shaped molecule in 2D and 3D: the role of flexible side chains and polar head groups". **Physical Chemistry Chemical Physics**, *12(7)*, 1444-1452, 2010.
- 242 SUTER, C. M.; WESTON, A. W. "Some Esters of 3,5-Dihydroxybenzoic Acid". **Journal of the American Chemical Society**, *61(2)*, 531-531, 1939.
- 243 SAMOSORN, S.; BREMNER, J. B.; BALL, A.; LEWIS, K. "Synthesis of functionalised 2-aryl-5-nitro-1H-indoles and their activity as bacterial NorA efflux pump inhibitors". **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, *14(3)*, 857-865, 2006.
- 244 JONGEN, L.; GODERIS, B.; DOLBANYA, I.; BINNEMANS, K. "Influence of the Chain Length on the Thermal Behavior of Lanthanide(III) 4-Alkoxybenzoates". **Chemistry of Materials**, *15(1)*, 212-217, 2002.
- 245 ZAFIROPOULOS, N. A.; LIN, W.; SAMULSKI, E. T.; DINGEMANS, T. J.; PICKEN, S. J. "Asymmetric oxadiazole mesogens as candidates for low-temperature biaxial nematics". **Liquid Crystals**, *36(6-7)*, 649-656, 2009.
- 246 KHAIRUDDEAN, M.; TWIEG, R. J. "Liquid Crystals Derived from Semifluorinated Alkoxybenzoyl Hydrazines". **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, *503(1)*, 3-31, 2009.
- 247 BHALERAO, D. S.; MAHAJAN, U. S.; CHAUDHARI, K. H.; AKAMANCHI, K. G. "o-Iodoxybenzoic Acid- and Tetraethylammonium Bromide-Mediated Oxidative Transformation of Primary Carboxamides to One-Carbon Dehomologated Nitriles". **The Journal of Organic Chemistry**, *72(2)*, 662-665, 2006.
- 248 LEBRETON, L.; CURET, O.; GUEDDARI, S.; MAZOUZ, F.; BERNARD, S.; BURSTEIN, C.; MILCENT, R. "Selective and Potent Monoamine Oxidase Type B Inhibitors: 2-Substituted 5-Aryltetrazoles Derivatives". **Journal of Medicinal Chemistry**, *38(24)*, 4786-4792, 1995.

- 249 MUHAMMAD, K.; HAMEED, S.; TAN, J.; LIU, R. "Facile synthesis and mesomorphic properties of 4-hydroxybutyl 4-(4-alkoxybenzoyloxy) benzoate mesogens". **Liquid Crystals**, 38(3), 333-348, 2011.
- 250 KOZMÍK, V.; KUCHAR, M.; SVOBODA, J.; NOVOTNÁ, V.; GLOGAROVÁ, M.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; PELZL, G. "Laterally substituted naphthalene-2,7-diol-based bent-shaped liquid crystals". **Liquid Crystals**, 32(9), 1151-1160, 2005.
- 251 TSCHIRSKE, C.; ZASCHKE, H. "Kristallin-flüssige Heterocycloalkane. III. Synthese und kristallin-flüssiges Verhalten substituierter 1,3-Dioxadecaline". **Journal für Praktische Chemie**, 330(1), 1-14, 1988.
- 252 KOZMÍK, V.; KOVÁŘOVÁ, A.; KUCHAR, M.; SVOBODA, J.; NOVOTNÁ, V.; GLOGAROVÁ, M.; KROUPA, J. "Novel polymerizable bent-shaped monomeric molecules". **Liquid Crystals**, 33(1), 41-56, 2006.
- 253 HARAMOTO, Y.; KAMOGAWA, H. "New optically active liquid crystal compounds: (+)-4-alkoxyphenyl 4-[5-(2-methylbutyl)-1,3-oxathian-2-yl]benzoates". **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 63(11), 3063-3065, 1990.
- 254 HSU, C. S.; LU, Y. H. "Synthesis and characterization of side-chain liquid crystalline polysiloxanes containing 4-alkanyloxyphenyl trans-4-alkylcyclohexanoate side groups". **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 29(7), 977-986, 1991.
- 255 KADKIN, O.; OSAJDA, K.; KASZYNSKI, P.; BARBER, T. A. "Polyester polyols: Synthesis and characterization of diethylene glycol terephthalate oligomers". **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 41(8), 1114-1123, 2003.
- 256 DEMUS, D.; DEMUS, H.; ZASCHKE, H., **Flüssige Kristalle in Tabellen**. 1974, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

7 ANEXOS

7.1 TABELA COMPLETA

Tabela 4. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos sintetizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Composto	Transições – T ^o C[ΔH/kJ mol ⁻¹]
1-10-Br	Cr – 78.2 [61.5] – Cr' – 126.6 [11.3] – Cr'' – 181.9 [21.2] – SmA – dec
1-10-NO₃	Cr – 97.8 [49.7] – Cr' – 126.2 [16.0] – SmA – dec
1-10-BF₄	Cr – 96.8 [40.4] – Cr' – 153.1 [18.8] – SmA – 212.7 [4.2] – Iso
1-10-ClO₄	Cr – 49.2 [5.3] – Cr' – 89.4 [37.2] – Cr'' – 167.2 [21.0] – SmA – 217.0 [4.0] – Iso
1-10-DS	Cr – 122.2 [12.1] – Cr' – 134.9 [25.2] – SmA – 172.0 [2.6] – Iso
1-1-I	Cr – 61.7 [11.7] – Cr' – dec
1-1-NO₃	Cr – 102.2 [13.2] – Cr' – dec
1-1-BF₄	Cr – 91.6 [14.1] – Cr' – 192.8 [28.8] – SmA – dec
1-1-ClO₄	Cr – 78.8 [11.4] – Cr' – 193.1 [6.2] – Cr'' – 202.2 [23.3] – SmA – dec
1-1-DS	Cr – 66.5 [10.0] – Cr' – 112.8 [20.2] – Cr'' – 122.3 [8.5] – SmA – dec
1-8Im-Br	Cr – 70.4 [5.7] – Cr' – 144.2 [58.9] – SmA – 225.7 [1.8] – Iso
1-8Im-NO₃	Cr – 123.2 [53.2] – SmA – 213.0 [1.9] – Iso
1-8Im-BF₄	Cr – 99.0 [7.5] – Cr' – 125.0 [47.1] – SmA – 195.1 [2.3] – Iso
1-8Im-ClO₄	Cr – 96.3 [3.1] – Cr' – 124.4 [48.7] – SmA – 179.5 [2.2] – Iso
1-8Im-DS	Cr – 92.3 [46.8] – Iso
2-10-Br	Cr – 128.9 [11.9] – Cr' – 148.1 [11.3] – SmA – dec
2-10-I	Cr – 87.1 [51.4] – Cr' – dec
2-8Im-Br	Cr – 67.3 [48.7] – Col – 118.9 [0.4] – SmA – 227.1 [0.3] – Iso
10-2Br	Cr – 119.7 [2.7] – Cr' – 172.5 [1.6] – Cr'' – dec
8Im-2Br	Cr – 143.1 [55.8] – Iso
10-ext-2Br	Cr – 152.4 [39.0] – Cr' – dec
1-10	Cr – 129.5 [71.1] – Iso
1-1	Cr – 96.6 [16.8] – Cr' – 99.7 [31.7] – Iso
2-10	Cr – 77.4 [73.3] – Iso
2-1	Cr – 82.0 [57.3] – Iso

7.2 ARTIGOS PUBLICADOS COM CONTEÚDO DA TESE

7.2.1 Pyridinium and Imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation (DOI:10.1039/C3RA23456H)

RSC Advances

RSC Publishing

PAPER

View Article Online
View Journal

Cite this: DOI: 10.1039/c3ra23456h

Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation†

Eduard Westphal, Danilo Henrique da Silva, Fernando Molin and Hugo Gallardo*

In this study we present the synthesis and complete structural characterization of twenty five 1,3,4-oxadiazole molecules (ionic and non-ionic) with some systematic structural variations, such as number of counterions, number of alkoxy chains, alkyl chain size, type of counterion and its position on the molecule. The thermal and photophysical properties for all compounds were investigated allowing a complete and interesting simultaneous study of the effect of structural changes on these properties. We show that every parameter studied affected both the thermal and photophysical properties. For these bent core molecules, the liquid crystalline behavior was observed only for compounds containing one counterion, 5nA (monolayer or bilayer) being the predominant phase. The neutral (non-ionic) compounds and the imidazolium derivatives showed emission at around 360 nm and a high quantum yield, while most of the pyridinium derivatives showed emission at around 530 nm, a low quantum yield and a complex photophysical behavior. In all cases, the quantum yield for the different counterions follows the sequence $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{DS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- (\Gamma^-)$.

Received 24th December 2012,
Accepted 12th February 2013

DOI: 10.1039/c3ra23456h

www.rsc.org/advances

Introduction

Ionic liquid crystals^{1,2} arise from an interesting combination of liquid crystal (fluidity, molecular organization and anisotropic properties)^{3–6} and ionic liquid (very low vapor pressure, high ionic conductivity, tunable physical and chemical properties, high solubility in polar solvent and others)^{7–9} properties. They have received increasing attention from the scientific and industrial communities due to their unique properties and applications, which include their use as organized solvents for chemical reactions,¹⁰ in dye-sensitized solar cells (DSSC),^{11,12} for ionic conduction in 1D^{13–15} or 2D^{16,17} and as vectors for small interfering RNA (siRNA) transfection.¹⁸ More recently, ionic liquid crystals have also been used to obtain a nanostructured membrane for water treatment which exhibits salt-rejection properties and unique ion selectivity.¹⁹ Functionalization of ionic molecules by incorporation of highly conjugated systems, fluorophores or by complexation, can give rise to luminescent ionic liquid crystals which can be applied as sensors,²⁰ in OLEDs and in other optoelectronic devices.²¹

The properties of the luminescent ionic liquid crystals, and also their applicability, are strongly dependent on their molecular structure as well as the cations and anions present. Therefore, it is important to know the effects of each molecular change on the different properties. In this context, in this paper we present a systematic and simultaneous study of the effect of structural changes on the thermal, liquid crystalline and photophysical properties of some luminescent ionic liquid crystals. For this, 25 molecules (ionic and non-ionic) containing the 1,3,4-oxadiazole heterocycle and a variable number of counterions, number of alkoxy chains, alkyl chain size, type of counterion and its position on the molecule were synthesized.

Results and discussion

In order to provide a systematic study of the number of aliphatic chains and the type of counterion and its position in 1,3,4-oxadiazole ionic calamitic liquid crystals, we prepared a total of 18 compounds containing one counterion and decyloxy chains (Fig. 1). Due to the high number of compounds, their nomenclature was chosen in such a way that it easily describes the respective compounds. The general compound name is *n-m-X*, where: “*n*” is the number of alkoxy chains in the neutral side of the molecule; “*m*” is the number of carbons in the alkyl chain of the ionic side of the molecule (the *Im* index refers to the presence of an imidazole group and

Department of Chemistry – INCT Catalysis, Federal University of Santa Catarina (UFSC), 88040-900, Florianópolis, Brazil. E-mail: Hugo.gallardo@ufsc.br; Fax: +55 48 3721 6850; Tel: +55 48 3721 6849

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures, full spectroscopic data for all compounds synthesized, complete thermal transitions table and some figures cited in the paper. See DOI: 10.1039/c3ra23456h

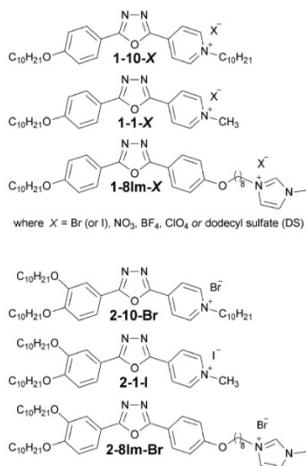


Fig. 1 Molecular structure of molecules containing one positive charge and one anion, i.e., one counterion.

the migration of the charge to the end of the aliphatic chain); and “X” is the type of counterion.

As can be seen, we prepared 3 different groups of compounds, which are related to the position of the positive charge. The *n*-10-X group has long aliphatic chains on both sides and the charge is located on the pyridinium group, while in the *n*-8Im-X, the charge is located at the end of the aliphatic chain, more precisely on the imidazolium nitrogen, far away from the rigid core. In the *n*-1-X group, however, the charge is positioned at the end of the rigid core, which is also the end of the molecule. In this case, the positive charge is more exposed, which is very similar to the case of a pyridinium surfactant. With these 3 groups we can study the influence of the position and exposure of the positive charge and counterion on the properties of the compounds.

Also, in order to study the influence of structural changes on the properties of the compounds, we prepared 7 more compounds, 3 of them containing 2 counterions (Fig. 2) and 4 without counterions, that is, without explicit charges (Fig. 3).

Synthesis

The synthesis of the 1,3,4-oxadiazole ionic calamitic liquid crystals is outlined in Scheme 1. The pyridinic ionic compounds (groups *n*-10-X and *n*-1-X) were prepared according to the right branch synthetic route, where a tetrazole derivative containing one (**1a**) or two (**1b**) aliphatic chains is reacted with freshly prepared isonicotinoyl chloride, resulting

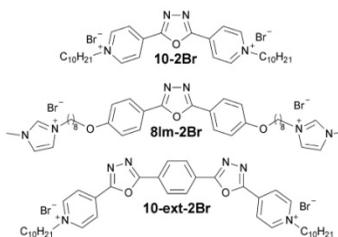


Fig. 2 Molecular structure of molecules containing two positive charges and two anions, i.e., two counterions.

in the **2a**, **2b**, intermediates. These were alkylated with 1-bromodecane to form **1-10-Br** and **2-10-Br**, or with iodomethane to form **1-1-1** and **2-1-1**.

The other ionic group (*n*-8Im-X), and also the “non-charged” compounds, were prepared by a similar methodology, but involving a different intermediate (left branch). These intermediates (**3a** or **3b**) were obtained by the reaction between the tetrazole derivative (**1a** or **1b**) and the freshly prepared 4-(chlorocarbonyl)phenyl acetate followed by an *in situ* basic deprotection. These phenolic intermediates were reacted with iodomethane in acetone or with 1-bromodecane in butanone to obtain the “non-charged” compounds **1-1**, **2-1** and **1-10**, **2-10** respectively. For the synthesis of the imidazolium ionic group (*n*-8Im-X), the phenolic intermediates were initially mono-alkylated using excess 1,8-dibromooctane, resulting in **4a** and **4b** compounds. The latter were then reacted with 1-methylimidazole using microwave, resulting in the **1-8Im-Br** and **2-8Im-Br** compounds, respectively.

The three products containing 2 counterions (Fig. 2) were prepared by an analogous synthetic route, using the reactions described above (tetrazole and oxadiazole heterocycle formation, alkylation, etc.) (for synthetic routes and experimental procedure, see ESI†).

As shown in Fig. 1, in compounds **1-10-Br**, **1-1-1** and **1-8Im-Br** the counterions were changed to NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- and dodecyl sulfate (DS⁻). This counterion replacement was forced

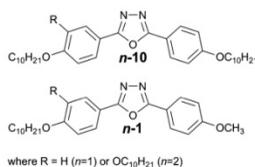
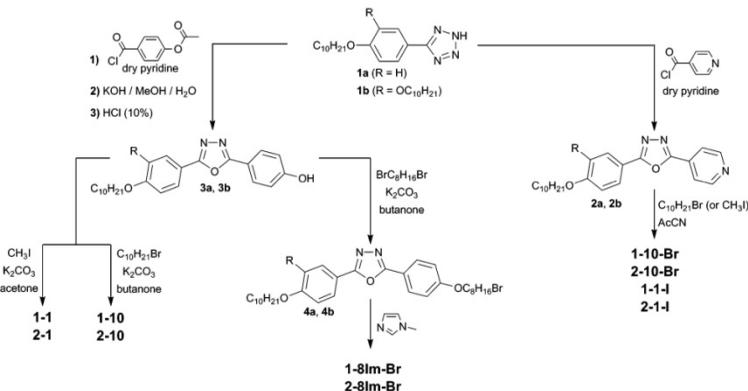


Fig. 3 Molecular structure of neutral molecules (without the presence of explicit charges).



Scheme 1 Synthetic routes for neutral molecules (left branch), imidazolium derivatives (middle branch) and pyridinium derivatives containing one counterion (right branch).

by the use of the respective silver salts and consequent precipitation and removal of the highly insoluble AgBr and AgI salts.

The complete and detailed description of all synthetic procedures (including synthesis of AgDS, 1a and 1b) and the corresponding analytical data (melting point, IR, ¹H and ¹³C NMR spectra and elemental analysis) are given in the Electronic Supplementary Information (ESI†).

As can be observed in Fig. 4 for compounds of the 1-10-X group, the change of counterions has an effect on the chemical shift of some hydrogens, especially the hydrogens close to the pyridinium cation (* and Δ). These hydrogens were shifted to higher fields, following the sequence Br⁻ < NO₃⁻ < DS⁻ < ClO₄⁻ < BF₄⁻. On the other hand, the methylene hydrogens -CH₂O- (◇) and the others aromatic hydrogens (•) did not show significant shifts. It is important to note that although we are showing the ¹H NMR shift only for the 1-10-X group, the same behavior (in exactly the same sequence) is observed for the 1-1-X and 1-8Im-X groups (see Fig. S1 in ESI†). A chemical shift was also observed for some peaks in the respective ¹³C NMR. This behavior has been previously reported in the literature by several authors.^{22–25}

Thermal investigations

The thermal properties of the oxadiazole ionic liquid crystals prepared in this study were investigated by DSC, TGA and POM and the results are presented in Table 1. The crystal-crystal (Cr-Cr) transitions and their energetic values were omitted for simplification, but the complete table can be found in the ESI† To systematically investigate the influence of the different parameters, we discuss the comparison in separate topics,

each one considering the variation of one structural component.

Thermal stability

The thermal stability was measured by TGA as the very beginning of weight loss. It is important to note that, in contrast to most published studies, we did not consider the

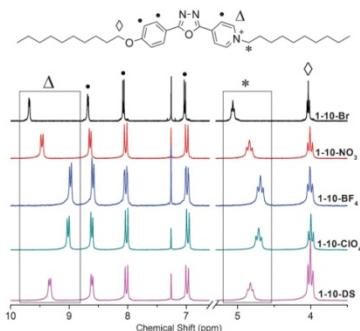


Fig. 4 ¹H NMR data for 1-10-X group showing the shift of some peaks due to the presence of different counterions. For compound 1-10-Br the spectrum was recorded on a 400 MHz spectrometer, while the others were recorded on a 200 MHz. The peak at 7.26 ppm is related to the deuterated solvent used (CDCl₃).

Table 1 Transition temperatures, associated enthalpy values and thermal stability of the final compounds

Compound	Transitions ^{ab} – T[ΔH] ^c	T _{dec} ^{cd}
1-10-Br	Cr – 181.9 [21.2] – SmA	193
1-10-NO₂	Cr – 126.2 [16.0] – SmA	171
1-10-BF₄	Cr – 153.1 [18.8] – SmA – 212.7 [4.2] – Iso	254
1-10-ClO₄	Cr – 167.2 [21.0] – SmA – 217.0 [4.0] – Iso	254
1-10-DS	Cr – 134.9 [25.2] – SmA – 172.0 [2.6] – Iso	205
1-1-I	Cr – dec	192
1-1-NO₂	Cr – dec	194
1-1-BF₄	Cr – 192.8 [28.8] – SmA	256
1-1-ClO₄	Cr – 202.2 [23.3] – SmA	257
1-1-DS	Cr – 122.3 [8.5] – SmA	208
1-8Im-Br	Cr – 144.2 [58.9] – SmA – 225.7 [1.8] – Iso	251
1-8Im-NO₂	Cr – 123.2 [53.2] – SmA – 213.0 [1.9] – Iso	252
1-8Im-BF₄	Cr – 125.0 [47.1] – SmA – 195.1 [2.3] – Iso	259
1-8Im-ClO₄	Cr – 124.4 [48.7] – SmA – 179.5 [2.2] – Iso	255
1-8Im-DS	Cr – 92.3 [46.8] – Iso	207
2-10-Br	Cr – 148.1 [11.3] – SmA	194
2-1-I	Cr – dec	185
2-8Im-Br	Cr – 67.3 [48.7] – MesX – 118.9 [0.4] – SmA – 227.1 [0.3] – Iso	245
10-2Br	Cr – dec	194
8Im-2Br	Cr – 143.1 [55.8] – Iso	251
10-est-2Br	Cr – dec	254
1-10	Cr – 129.5 [71.1] – Iso	284
1-1	Cr – 99.7 [31.7] – Iso	258
2-10	Cr – 77.4 [73.3] – Iso	283
2-1	Cr – 82.0 [57.3] – Iso	261

^a Cr-Cr transitions were omitted for better visualization. The complete table can be found in the ESI.† Cr = Crystal; MesX = unknown phase; SmA = smectic A phase; Iso = isotropic liquid; dec = decomposition. ^b Transitions determined by DSC (peak temperatures) during the first heating scan using a heating/cooling rate of 10 °C min⁻¹. ^c Temperatures are given in °C and enthalpy values in kJ mol⁻¹. ^d Determined by TGA measurements under nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 °C min⁻¹. The values refer to the very beginning of decomposition.

temperature related to the onset of decomposition (higher value) to describe the thermal stability, but the beginning of mass loss. The main reason for this is that many products showed mesomorphism at the moment the compound started to decompose. Therefore, using the onset value we would have to describe the compound as a liquid crystal, which we did not consider appropriate, as the mesomorphism is a result of some impurities originating from the decomposition process and not due to the compound itself.

As one can observe in Table 1, the 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals do not have the high thermal stability observed for other oxadiazole liquid crystals.^{26–30} Nevertheless, when compared with the compounds without counterions prepared in this study (1-1, 1-10, 2-1, 2-10), it is clear that the thermal stability is not as different as expected, and in some cases the ionic liquid crystals are as stable as these compounds, as observed by comparing 1-1-BF₄ and 1-1.

On analyzing the mass loss profile of the synthesized compounds, we note that the molecules without counterions lose practically all of their mass at once, *i.e.*, the first derivative curve shows only one main process (Fig. 5A). On the other hand, for the ionic compounds one or two distinct stages of mass loss are identified (Fig. 5).

In the latter case, the first region (lower temperature) relates to the loss of the aliphatic chain, together with the respective

counterion. This affirmation was based on two different factors. The first is that different molecules containing the same counterion show this mass loss stage at almost the same temperature. For example, for 1-10-ClO₄ and 1-1-ClO₄ the mass loss process started at around 255 °C, while for 1-10-Br it began at 193 °C, almost the same temperature as that observed for 2-10-Br. The second factor is that the percentage of mass loss corresponds approximately to the sum of the aliphatic chain plus the counterion, *i.e.*, in the first stage of decomposition for compounds 1-10-ClO₄, 1-1-ClO₄ and 1-10-Br, for example, the percentage of mass loss is related to C₁₀H₂₁ClO₄, CH₃ClO₄ and C₁₀H₂₁Br, respectively. The *n*-8Im-X group and the molecules containing two counter ions do not strictly adhere to these rules, indicating that some other more complex process of mass loss is occurring.

The second mass loss process is related to an almost complete degradation of the remaining compound and is centered at around 340 °C. This is rather obvious since after the first mass loss [C₁₀H₂₁X or CH₃X] the molecules become identical, *i.e.*, the pyridine derivatives 2a and 2b of Scheme 1.

Therefore, in general, the compounds for which two distinct decomposition stages are identified are those whose counterions promote degradation at lower temperatures, such as bromide, iodide and nitrate. On the other hand, somewhat more stable compounds decompose at slightly higher tem-

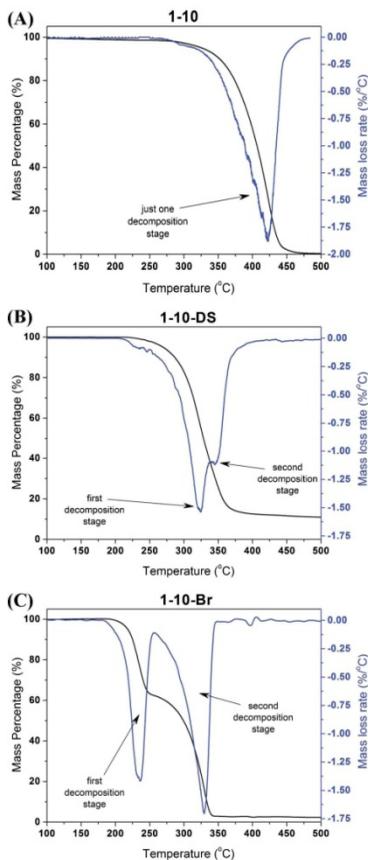


Fig. 5 Mass loss curves (TGA) for compounds **1-10** (A), **1-10-DS** (B) and **1-10-Br** (C).

peratures, causing an overlapping of the two distinct mass loss processes, resulting in one apparent stage of degradation. However, a simple analysis of the first derivative mass loss curve can provide a better visualization of the two distinct decomposition processes, as exemplified in Fig. 5B.

There is also a third region of mass loss, which is easily visible in a few cases and is located at around 450 °C. A more careful analysis shows that, although barely noticeable, this third region is also present in the decomposition process of all compounds, including molecules with two counterions, without counterions and from the *n*-**8Im-X** group.

As can be seen in Table 1, the imidazolium ionic compounds have the same or a higher thermal stability than the pyridinium compounds. For most imidazolium compounds the decomposition begins at between 245 and 259 °C, with the exception of the molecule containing DS⁻ as counterion, which degrades at 207 °C. The counterions DS⁻ affect similarly the other molecules that contain it, which degrade at 205 and 208 °C (**1-10-DS** and **1-1-DS**, respectively).

In comparison with imidazolium derivatives the counterion exerts a greater influence on the thermal stability of the pyridinium compounds. It is interesting to note how slightly different compounds show very similar degradation temperatures, as in the case of molecules **1-10-Br**, **2-10-Br** and **10-2Br** (193 °C, 194 °C and 194 °C, respectively). The exceptions are the products **10-ext-2Br**, which despite two pyridinium units starts to decompose at 254 °C, and **1-10-NO₃**, which despite having nitrate as the counterion, has a thermal stability around 20 °C lower than the analogous **1-1-NO₃**.

Similarly to the ionic compounds, molecules with no counterions do not show a variation in the thermal stability with the addition of a new alkoxy chain. However, the shortening of the aliphatic chain from 10 to 1 carbon causes a decrease in the thermal stability of a little over 20 °C, which is not generally observed in the ionic molecules.

Thermal transitions and liquid crystalline properties

As mentioned above, the discussion of the thermal transitions and liquid crystalline properties will be separated into distinct topics, each containing the variation of one structural component.

Number of counterions. According to the data presented in Table 1, we note a strong influence of the number of positive charges, *i.e.*, the number of counterions, on the thermal and liquid crystalline properties of the molecules synthesized in this study. This result was somewhat expected, as observed in previously published studies.^{16,31–33} However, it is interesting to note that the molecules without counterions (**1-1**, **1-10**, **2-1** and **2-10**) do not exhibit any liquid crystalline properties, melting directly to the liquid state. This possibly occurs due to the small rigid center and the curvature of the 1,3,4-oxadiazole heterocycle, generating molecules with a not very pronounced anisometry.

Compounds containing two discounterions also did not show liquid crystalline characteristics. Compound **8Im-2Br** has only one transition, a Cr-I situated at 143.1 °C, slightly above the molecule **1-10**, its analogue absent of counterions (129.5 °C). Molecules **10-2Br** and **10-ext-2Br** did not show liquid crystalline properties, but for another reason. Due to the high stability of the crystalline phase, during the heating process the sample started to decompose before any transition to a mesophase or isotropic.

Products containing only one counterion showed a quite varied thermal behavior. The minority did not show any liquid

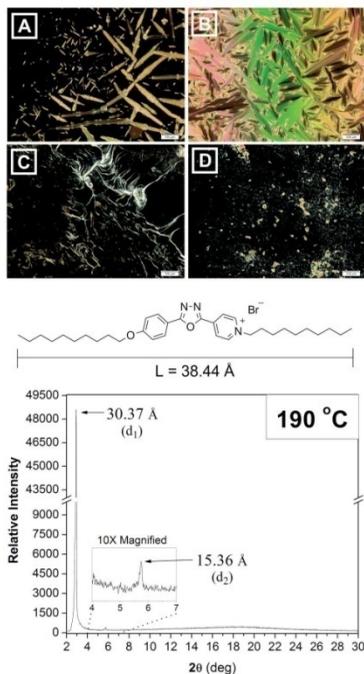


Fig. 6 (above) Typical SmA textures observed for the compounds synthesized in this study: (a) *bâtonnets* – **1-10-BFa**, during cooling from isotropic liquid at $211 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) *fan-shaped* texture – **1-10-BFa**, during cooling at $207 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) *oily streaks* – **1-10-Br** during heating at $188 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) homeotropic alignment with small *fan-shaped* domains – **1-10-D5** during cooling at $150 \text{ }^\circ\text{C}$. (below) Typical smectic diffractogram (compound **1-10-Br** at $190 \text{ }^\circ\text{C}$) showing two reflection peaks (d_1 and d_2) and comparison with molecular length.

crystalline properties, decomposing before any thermal transition. In other cases, the molecules showed a SmA mesophase, but the decomposition process started before the transition to the liquid state. In the latter case, the compounds showed a mesophase and melted to the liquid state before any degradation. In general, it is interesting to note that although maintaining the small size of the rigid core, the presence of explicit positive charges and counterions strongly favored the appearance of liquid crystalline characteristics, mainly due to ionic interactions.¹ Despite a wide range of molecular shapes combined with different counterions, on heating we mainly observed an *oily streak* texture (Fig. 6c) after the transition

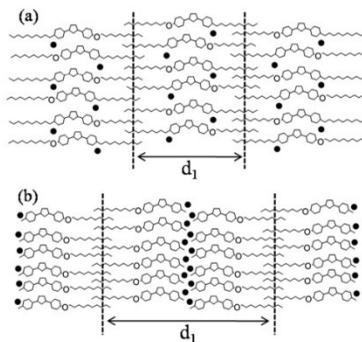


Fig. 7 Schematic illustration showing the difference between the molecular organization in a monolayered (a) and bilayered (b) SmA phase. d_1 refers to the layer spacing observed in X-ray analysis.

from the crystal to the mesophase. For compounds that can be heated until the isotropic, during the cooling from the liquid state we observed either the growth of *bâtonnets* (Fig. 6a) which often coalesced resulting in a *fan-shaped* texture (Fig. 6b) or the appearance of small domains with texture surrounded by large dark homeotropic areas (Fig. 6d). These textures are typical for SmA phase.³⁴ Moreover, as exemplified for compound **1-10-Br** (Fig. 6), for some compounds the molecular organization of the SmA phase was also investigated by XRD. In the small angle region of the diffractogram we observed two reflection peaks whose ratio (d_1/d_2) is approximately 2, which ratifies a smectic order. Also, when comparing the first diffraction peak (d_1) with the molecular length³⁵ (L) we obtained a d_1/L ratio of around 0.8, indicating that the aliphatic chains are not in their fully extended form and/or that an intermolecular interdigitation of the aliphatic chains occurs,^{23,36–38} as schematically illustrated in Fig. 7a.

Number of alkoxy chains. Although compound **2-1-I** does not exhibit any transition to a mesophase, decomposing before reaching the isotropic liquid, the increase in the number of alkoxy chains has an interesting effect on the thermal properties of the compounds when compared to the similar molecules containing only one alkoxy chain. For example, the melting point of compound **2-10-Br** ($148.1 \text{ }^\circ\text{C}$) is more than 30 degrees lower than that of **1-10-Br** ($181.9 \text{ }^\circ\text{C}$) but, even in this case, no transition to an isotropic liquid is observed.

The most interesting case was found for the imidazolium derivative. While **1-8Im-Br** exhibited only a SmA mesophase, **2-8Im-Br** showed a polymorphism. The mesophases observed were analyzed by XRD and the results compared with the calculated molecular length ($L = 39.2 \text{ \AA}$).³⁵ In $226.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (cooling from isotropic liquid) **2-8Im-Br** enters into a SmA phase, showing the growth of *bâtonnets* (Fig. 8b), which disappear

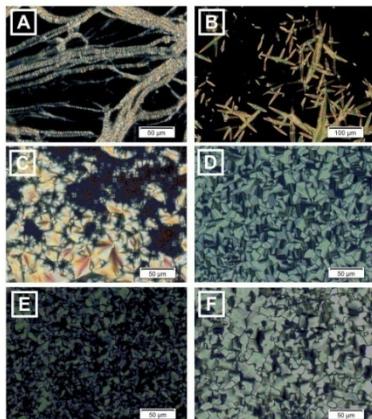


Fig. 8 Textures observed for compound **2-8Im-Br**: on heating (A) oily streaks at 130 °C; on cooling (B) batonnets at 226 °C, (C) fan-shaped regions at 150 °C, (D) focal conic at 90 °C, (E) loss of brightness at 40 °C, (F) increase of brightness at 25 °C.

almost completely, resulting in a homeotropic alignment. At some points, a *fan-shaped* texture (Fig. 8c) could still be seen. On XRD, we observed two reflection peaks (28.5 and 19.1 Å), with a ratio of 3/2. As the texture observed in the POM on heating and cooling is typical for a SmA phase, we suggest that this mesogen is organized in a bilayered SmA phase. Hence, the first diffraction peak would be located at a smaller angle, the peaks observed being an integer fraction of it, probably d_2 and d_3 .¹⁷ On further cooling (117 °C) there is a significant increase in the viscosity and the texture changes to a *focal conic* texture with *fan-shaped* regions (Fig. 8d). This phase was also analyzed by XRD, presenting 3 peaks (33.4, 31.0 and 21.8 Å). These peaks indicate the absence of a smectogenic behavior. Also, no indexation to a hexagonal columnar phase could be made. Therefore, we classified this as an unknown mesophase (MesX). The DSC and POM analysis revealed a third transition on cooling (at around 57 °C) with the maintenance of the texture but a loss of brightness (Fig. 8e). No significant change was observed in the XRD. At around 30 °C (Fig. 8f) the brightness increased again and some peaks at a higher angle started to appear, indicating the crystallization of the material (enlarged figure can be seen in ESI, Fig. S2f).

Molecular morphology and counterions. The data in Table 1 for the three groups of molecules containing one counterion (**1-10-X**, **1-1-X** and **1-8Im-X**) are schematized in Fig. 9 for a better visualization.

As can be seen in Fig. 9, the imidazolium group (**1-8Im-X**) presents the best results, whereas four compounds exhibit a SmA mesophase, being among the largest mesophase range of

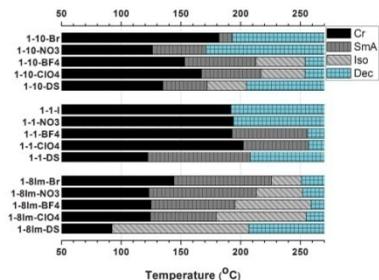


Fig. 9 Comparison of the phase transitions temperatures for the **1-10-X**, **1-1-X** and **1-8Im-X** groups.

the molecules synthesized in this study. Also, the compounds of this group present a relatively high thermal stability, changing to an isotropic liquid before they decompose. It is also observed that the counterion type does not strongly affect the melting temperature (Cr-SmA) or the thermal stability (as discussed previously); however, it has a major influence on the mesophase stability. Therefore, although compound **1-8Im-Br** has a SmA-I transition at a higher temperature than **1-8Im-NO₃**, the latter has a larger mesophase range. Also, as presented in Fig. 9, molecule **1-8Im-DS** does not have a mesophase, melting directly to the isotropic liquid. Probably, the long chain present in the DS⁻ anion promotes a strong steric effect, hindering the molecular organization and lowering the melting point. Thus, in this group, the order of mesophase thermal stability follows the sequence $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{DS}^-$.

For the **1-1-X** group, something very interesting occurred. Due to the absence of a long aliphatic chain on the ionic side of the molecule, the melting temperatures were the highest among the three groups, so high, in fact, that compounds **1-1-I** and **1-1-NO₃** started the decomposition process even before undergoing any other thermal transition. In contrast, compound **1-1-DS** shows a quite different behavior in comparison with other compounds of the same group, with a melting temperature of around 70 °C lower, close to that of compound **1-10-DS**. Some clues regarding the reason for this discrepancy were obtained by XRD. First we analyzed compound **1-1-ClO₄** to obtain some information on the molecular organization of the mesophase. Comparing the molecular length ($L = 25.8 \text{ \AA}$)³⁵ with the first diffraction peak ($d_1 = 40.1 \text{ \AA}$) we found a d_1/L ratio of around 1.5, which indicates a bilayered SmA phase (Fig. 7b) with interdigitation of the alkyl chains.^{25,36} On the other hand, compound **1-1-DS** has a dodecyl sulfate counterion, which adds a long aliphatic chain on the ionic side of a molecule,^{23,39} resulting in a molecule with one long chain on each side and a molecular length (L) of 44.1.³⁵ In the XRD analysis we found a d_1 value of 40.8 Å for **1-1-DS**, resulting in a d_1/L ratio of 0.9, which indicates a monolayer SmA phase with only a weak interdigitation and/or folding of the aliphatic

chains,³⁶ as schematically illustrated in Fig. 7a. Thus, the monolayered SmA phase, instead of bilayered, and the same molecular length as **1-10-DS** (due to the presence of the same counterion), may explain the reason why compound **1-1-DS** has a greater similarity with **1-10-DS** than with the other molecules of the **1-1-X** group. Similar behavior has been previously reported by Swager.²³

As one can observe in Fig. 9 and in Table 1, every compound of group **1-10-X** shows SmA mesomorphism, regardless of the counterion present. Also, in this group, the thermal properties (melting point, mesophase range and clearing or decomposition temperature) are more sensitive to counterion exchange, especially the melting point. Molecule **1-10-Br** shows the highest melting point and also the lowest mesophase range, decomposing 11 degrees after the Cr-SmA transition. As discussed previously, from the results presented in Fig. 6 we can deduce that the molecules of **1-10-Br** are oriented on average perpendicularly to the SmA layer plane in an alternate fashion, resulting in a monolayered SmA phase, as illustrated in Fig. 7a. Due to the presence of long aliphatic chains on each side of the mesogen allied to the fact that the counterion is localized at the pyridinium unit (almost in the geometric center), this association is expected to be the same for the other mesogens of this group. Molecule **1-10-NO₃** has the lowest melting point but decomposes before reaching the isotropic liquid. This is not true for the other compounds of this group (**1-10-BF₄**, **1-10-ClO₄** and **1-10-DS**), which show a SmA phase and the transition to the isotropic liquid occurs at least 30 degrees below the decomposition temperature.

Considering the results discussed in this section, it is difficult to make a simultaneous assessment of the influence of the counterions on the mesophase stability for the different groups since in many cases we do not have information on the mesophase range whereas several samples decompose before reaching a mesophase and/or isotropic state.

Optical investigations

Absorbance and fluorescence. The UV absorption and fluorescent spectra for the 1,3,4-oxadiazole ionic compounds (with **1 counterion**, with **2 counterions**, “non-charged” and the intermediate **2a**) were obtained in dichloromethane solution and the spectroscopic data are summarized in Table 2 (compound **10-ext-2Br** was measured in methanol owing to its very low solubility in dichloromethane). Due to the large number of compounds studied, in Fig. 10 and 11 we present the UV-absorption and fluorescence spectra of only some compounds, basically one example from each kind. The reason for this is to facilitate the visualization of the behavior of the distinct compounds, as the difference is not so pronounced for the other compounds of the same class, especially in the case of molecules with different counterions (see Table 2).

According to the spectroscopic data presented in Table 2, we can segregate the compounds into two groups, according to their photophysical behavior. The first group comprises the neutral compounds, imidazolium derivatives and molecules containing two counterions, while the second group is composed of the pyridinium compounds (**n-10-X** and **n-1-X**)

Generally speaking, molecules of the first group show two absorption bands, one less intense at approximately 260 nm and the other at a longer wavelength (≈ 305 nm) and of greater intensity. In addition, the compounds exhibit a strong blue fluorescence band located at around 360 nm and a Stokes shift of about 53 nm. The exceptions are the intermediate **2a**, which shows fluorescence at 386 nm and a higher Stokes shift (82 nm), and compound **10-ext-2Br**, which has an absorption band at 339 nm, an emission band at 444 nm and a high Stokes shift (105 nm). This discrepancy between the photophysical properties of **10-ext-2Br** and the other compounds of this group arises partly from the different solvents used, as already observed for many ionic compounds.^{40–43} However, as we will see later in this paper, the properties of **10-ext-2Br** are still more strongly related to the first group than to the second. The excitation spectra for the molecules of this group were obtained by measuring the emission at its maximum (≈ 360 nm) and are in perfect agreement with the respective absorbance spectra for all compounds.

On comparing the neutral molecules (**n-10** and **n-1** groups) we observe that the replacement of a methoxy with a decyloxy chain does not seem to significantly affect the position of the absorption bands nor the emission band. Similarly, changing the counterions in the **1-8Im-X** group also does not lead to a shift in the absorption and emission bands. Although the two groups have the same behavior, the reasons for the behavior are different. In the first case, as already expected,^{40,42–46} increasing the aliphatic chain length (from 1 to 10 carbons atoms, for example) does not promote a significant electronic effect on the chromophore unit when in solution. Meanwhile in the latter, although changing the counterion affects the imidazolium ring electronically (see ¹H NMR peak shifts in the ESI, Fig. S1†), it does not affect the chromophore unit, which is isolated by an aliphatic chain. The same happens with the compound **8Im-2Br**, which has two imidazolium units and counterions, but these do not affect the chromophore due to the insulating aliphatic chain, resulting in the same absorption and emission behavior as **1-8Im-X**.

Increasing the number of alkoxy chains from 1 to 2 in the **n-8Im-Br**, **n-10** and **n-1** groups promotes a slight bathochromic shift (≈ 2 nm) in the band at 257 nm and a more pronounced shift (≈ 9 nm) in the band at 304 nm. Similarly, the emission band also undergoes a bathochromic shift (≈ 10 nm), thereby maintaining constant the Stokes shift when compared to the respective one-alkoxy-chain molecules.

Despite having two pyridinium units, compound **10-2Br** belongs to the first group due to the close similarity of its spectroscopic properties, showing an absorption band at 304 nm and fluorescence at 356 nm, resulting in a Stokes shift of 52 nm. On the other hand, the compound with an extended rigid core and an additional oxadiazole ring (**10-ext-2Br**) has one absorbance peak centered at 340 nm and an emission peak at around 444 nm, resulting in a Stokes shift of 105 nm. The excitation spectrum was also measured for this compound and there is a perfect agreement with the absorption spectrum. Thus, despite the different behavior of the absorption and emission spectra, this compound belongs to the first group since its properties are still more similar to those of the

Table 2 Photophysical properties of the final compounds and 2a

Compound	Absorption ^a $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^4$) ^b	Emission ^c $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Stokes Shift ^d /nm	Φ_F ^e
1-10-Br	269 (2.1)	532	147	0.055 [†]
	385 (1.5)			
1-10-NO₂	270 (2.0)	534	150	0.081 [†]
	384 (1.4)			
1-10-BF₄	272 (2.4)	534	144	0.141 [†]
	390 (1.7)			
1-10-CIO₄	270 (2.3)	535	143	0.148 [†]
	392 (1.4)			
1-10-DS	270 (2.3)	535	155	0.105 [†]
	380 (1.7)			
1-1-I	250 (2.0)	535	149	0.047 [†]
	270 (2.0)			
1-1-NO₂	269 (1.9)	536	154	0.065 [†]
	382 (1.4)			
1-1-BF₄	272 (1.9)	537	149	0.118 [†]
	388 (1.3)			
1-1-CIO₄	271 (2.1)	537	147	0.122 [†]
	390 (1.6)			
1-1-DS	269 (1.9)	537	157	0.078 [†]
	380 (1.4)			
1-8Im-Br	257 (1.1)	357	53	0.804 [#]
	304 (3.1)			
1-8Im-NO₂	257 (1.0)	357	53	0.823 [#]
	304 (3.0)			
1-8Im-BF₄	257 (1.1)	357	53	0.882 [#]
	305 (3.1)			
1-8Im-CIO₄	257 (1.1)	357	53	0.908 [#]
	304 (3.3)			
1-8Im-DS	257 (1.1)	357	53	0.849 [#]
	304 (3.3)			
2-10-Br	266 (1.3)	432	33	0.004 [†]
	292 (1.4)			
2-10-I	399 (1.0)	433	33	0.001 [†]
	264 (1.5)			
2-8Im-Br	259 (1.4)	367	54	0.768 [#]
	313 (3.1)			
10-2Br	304 (1.8)	356	52	0.045 [#]
	257 (1.0)			
8Im-2Br	304 (2.8)	357	53	0.729 [#]
	339 (4.0) ^f			
10-ext-2Br^g	339 (4.0) ^f	444 ^f	105 ^f	0.507 ^{f,#}
	257 (1.1)			
1-10	304 (3.2)	357	53	0.906 [#]
	256 (1.3)			
1-1	303 (3.3)	355	52	0.893 [#]
	260 (1.2)			
2-10	312 (2.7)	365	53	0.867 [#]
	259 (1.5)			
2-1	312 (2.9)	366	54	0.862 [#]
	304 (3.2)			
Intermediate 2a	304 (1.4)	386	82	0.736 [#]
	304 (3.2)			

^a Determined in CH₂Cl₂ solution (1 × 10⁻⁵ M). ^b Unit = L mol⁻¹ cm⁻¹. ^c Excited at absorption maxima (peak around 305 or 390 nm) in a CH₂Cl₂ solution (the same diluted solution used for quantum yield and excitation spectra at 10⁻⁶ M). ^d Difference between emission maxima and largest wavelength maxima of absorbance spectra. ^e Quantum yield of fluorescence in solution using () quinine sulphate in 1N H₂SO₄ as standard ($\Phi_F = 0.546$) or ([#]) PBD in CHCl₃ ($\Phi_F = 0.83$). ^f Measurement done using MeOH as solvent.

compounds in the first than in the second group, as shown below.

The second group, which is formed by the *n*-10-*X* and *n*-1-*X* pyridinium compounds, has very different photophysical behavior when compared to the first group. These pyridinium compounds show two absorption bands, the first at around 270 nm and the second at around 385 nm (molecule **1-1-I** shows a third band, centered at 250 nm). As previously reported⁴⁰ for a compound very similar to **1-10-Br** (with an

increase of only two carbons atoms in the alkyl chain - this compound will be referred to herein as **1-12-Br**) the band at a longer wavelength shows a small negative solvatochromism, i.e., a bathochromic shift of the absorption band with decreasing dielectric constant of the solvent.

According to Table 2, the absorption and emission bands are practically the same for the compounds with methyl or decyl chains, as mentioned previously. Also, we noted a slight sensitivity of the absorption and emission bands with respect

Paper

View Article Online

RSC Advances

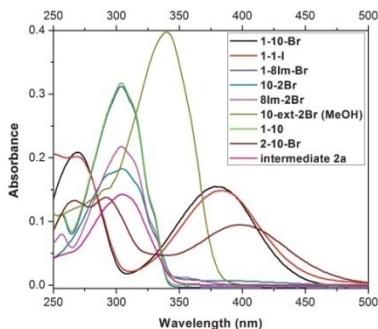


Fig. 10 Absorption spectrum of selected compounds in dichloromethane solution (1×10^{-5} mol L⁻¹). For compound **10-ext-2Br** the absorption spectrum was measured in methanol due to insolubility problems.

to the counterion present, this being slightly more evident for the absorption band at around 385 nm. The bathochromic effects on the absorbance of the counterions are the same for the **1-10-X** and **1-1-X** groups, following the order $DS^- < NO_3^- < Br^- (I^-) < BF_4^- < ClO_4^-$, while the emission band is almost constant and situated at around 535 nm.

The molecules of the second group exhibit a quite complex photophysical behavior as exemplified in Fig. 12 for **1-10-Br**. As shown, the molecule **1-10-Br** has two absorption bands. Excitation at the lower wavelength band (269 nm) resulted in

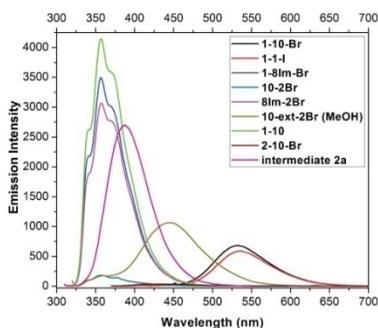


Fig. 11 Emission spectrum of selected compounds upon excitation at the maximum absorption of the longer wavelength. The spectra were recorded using the same dilute solutions employed for the quantum yield measurement. The **2-10-Br** emission curve is close to the baseline due to its very low quantum yield.

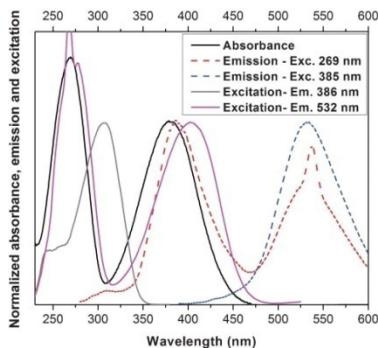


Fig. 12 Comparison between the absorption, emission and excitation normalized spectra for compound **1-10-Br**, showing its complex photophysical behavior. The small peaks at around 270 nm (**Excitation - Em. 532 nm** curve) and 540 nm (**Emission - Exc. 269 nm** curve) are interference from the fluorescence instrument.

a spectrum containing two emission bands (386 and 532 nm), while only one band (at 532 nm) is obtained upon excitation of the lower energy absorption band (385 nm). Measuring the excitation spectrum of the 532 nm emission band, we observe the formation of two bands (270 and 402 nm). The first (270 nm) is very similar to the absorbance spectrum while the second (402 nm) is 17 nm red-shifted. The excitation spectrum of the 386 nm emission band results in only one band, which is centered at 305 nm. Interestingly, excitation of the absorption band at 270 nm produces an emission at 386 nm, and its excitation spectrum results in a band at 305 nm, these values being very similar to those of the pyridine intermediate **2a** ($\lambda_{\text{abs}} = 304$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 386$ nm).

These data, combined with the results of bi-exponential decay obtained for the product **1-12-Br**,⁴⁰ indicate that the compounds of the second group exhibit dual-emission properties in solution. This behavior is similar to that reported in the literature for other pyridinium compounds containing a DONOR(alkoxy or dialkylamino)-ACCEPTOR(pyridinium) system,^{42,43,47} where the authors suggest the presence of intramolecular charge transfer transitions (ICT) from the alkoxy to the pyridinium unit. This possibility is also supported by theoretical studies performed for compound **1-12-Br**.⁴⁰

This complex behavior is also observed for compounds **2-10-Br** and **2-1-I**. Compounds **10-2Br** and **10-ext-2Br**, despite containing two pyridinium units, do not display the complex behavior shown by the second group. This may be due to the absence of an effective donor-acceptor system as presented by molecules **n-10-X** and **n-1-X**.

Quantum yield. The relative quantum yields of all of the final compounds synthesized in this study, together with the intermediate **2a**, were determined applying a methodology reported in the literature.⁴⁸ Due to the difference in the photophysical properties of the groups discussed in the last section, we were forced to use two different standards. For the first group (neutral compounds, imidazolium derivatives and molecules containing 2 counterions) we used PBD⁴⁹ ($\Phi_F = 0.83$)⁵⁰ in chloroform, whereas the best choice for the second group (**n-10-X** and **n-1-X**) was quinine sulfate in 1N H₂SO₄ solution ($\Phi_F = 0.546$).⁵¹ The relative quantum yields of the respective compounds are summarized in Table 2.

According to the data presented in Table 2, on comparing the intermediate **2a** with the ionic compound **1-10-Br**, we observed that the quaternization of the pyridine heterocycle causes a considerable decrease in the quantum yield (from 0.736 to 0.055).

For the neutral molecules, the increase in the aliphatic chain from 1 to 10 carbons does not affect significantly the quantum yield. However, for the pyridinium compounds, the decyl molecules (group **1-10-X**) show a slightly higher quantum yield when compared to the respective methyl molecules (**1-1-X**) with the same counterions. This is also observed for the pyridinium compounds with two alkoxy chains. Nevertheless, in this case, the decrease in the quantum yield may be caused by the increase in the aliphatic chain as well as the presence of iodine as the counterion, which has a higher fluorescence quenching effect than bromine.

Comparing the molecules **2-10**, **2-1**, **2-8Im-Br**, **2-10-Br** and **2-10-1** with similar compounds containing one alkoxy chain (**1-10**, **1-1**, **1-8Im-Br**, **1-10-Br** and **1-10-1**, respectively), we noted that the addition of an alkoxy chain in the *meta* position relative to the oxadiazole heterocycle results in a small decrease in the quantum yield.

The quantum yield is also affected by the type of counterion present in the compound, regardless of whether the molecule is a pyridinium or imidazolium derivative. We also observed that the quantum yields of the compounds follow the sequence ClO₄⁻ > BF₄⁻ > DS⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ (I⁻) and that this tendency follows in the exactly same order for the 3 groups. Thus, the quenching effect of the counterions follows the sequence I⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > DS⁻ > BF₄⁻ > ClO₄⁻.

The quenching effect of the counterions seems to be additive, as can be observed when we increased their number. Comparing compounds **1-10**, **1-8Im-Br** and **1m-2Br** we note that they have exactly the same chromophore group and the imidazolium units are located at the end of the aliphatic chain, with no effect on the chromophore, as discussed in the previous section (*Absorbance and Fluorescence*). Hence, we suggest that the difference in the quantum yield of the respective compounds (0.906, 0.804 and 0.729) is related to an increase of the number of bromine ions and consequently their quenching effect.

Compound **10-2Br**, containing two pyridinium units, two counterions and without alkoxy chains, has a quantum yield of 0.045. A similar molecule, but with an extended rigid center and containing one more oxadiazole ring (**10-ext-2Br**), has a quantum yield of 0.507, more than 10 times higher than **10-2Br**. It is important to note that despite this huge difference,

no reliable comparison between the two compounds can be made, as different solvents were used for the measurements due to insolubility problems.

Conclusions

In this paper we described the synthesis and complete structural characterization (IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis) of 25 molecules (ionic and non-ionic) with some structural variations such as the number of counterions, number of alkoxy chains, alkyl chain size, type of counterion and its position on the molecule. The thermal and photophysical properties of all compounds were investigated allowing a complete and interesting systematic study of the effects of structural changes on the properties.

For the small 1,3,4-oxadiazole bent core molecules present in this study, we showed that the complete absence of counterions and also the presence of two counterions resulted in compounds without liquid crystalline properties. For the molecules containing a single counterion we observed the strong influence of the type of counterions on the thermal properties (melting point, mesophase range, clearing point and thermal stability). We also shown that the SmA phase was predominant in these compounds, varying between a mono and bilayer, depending on the molecular morphology.

In this study we also investigated the correlation between the photophysical properties and the structural changes in the molecules. We showed that the absorption and emission spectra and, particularly, the quantum yield are dependent on the molecular structure and position, number and type of the counterion.

The results obtained in the systematic study presented in this paper contribute to gaining an understanding of the effects of different structural parameters, simultaneously, on the thermal and photophysical properties of luminescent ionic liquid crystals.

Experimental section

Materials and characterizations

The main chemicals used in this study were: 4-hydroxybenzonitrile (95%, Sigma Aldrich), 3,4-dihydroxybenzonitrile (97%, Sigma-Aldrich), isonicotinic acid (99%, Acros Organics), 1-bromododecane (97%, Sigma-Aldrich), iodometane (99.5%, Sigma-Aldrich), 1,8-dibromooctane (98%, Sigma-Aldrich), 1-methylimidazole (99%, Sigma-Aldrich), silver nitrate ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), silver perchlorate (97%, Sigma-Aldrich) and silver tetrafluoroborate (98%, Sigma-Aldrich). All other inorganic, organic and solvents were of the highest purity, purchased from commercial sources (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka and Acros), and used as received. Dry pyridine was used when specified and obtained by distillation over KOH. TLC was carried out using silica-gel Si 60-F254 (Merck). Purifications were carried out by recrystallization using commercial grade solvents and by column chromatography

on silica-gel 60–200 mesh 60A (Acros). Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer model 283 spectrometer using KBr discs. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded with a Varian Mercury Plus spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively, or, when described, with a Bruker AC200F spectrometer operating at 200 and 50.4 MHz, respectively. Melting points were determined with an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. Elemental analysis was carried out using a Carlo Erba model E-1110 instrument.

Thermal analysis

Thermal transitions and enthalpies were determined by DSC measurements carried out using TA equipment with a Q2000 module using a heating/cooling rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and a nitrogen flow of 50 mL min^{-1} . Thermal stability was investigated by TGA using a Shimadzu equipment with a TGA-50 module, a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and nitrogen flow of 20 mL min^{-1} . Mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage and a PM-30 exposure control unit.

X-Ray diffraction analysis

The X-ray diffraction experiments were carried out with the X'PERT-PRO (PANalytical) diffractometer using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), with an applied power of 1.2 kW. The scans were performed in continuous mode from 2° to 30° (2θ angle) and the diffracted radiation collected with an X'Celerator detector. A temperature control unit (TCU2000 - Anton Paar) allows the control of the sample temperature during the measurements. An amount of the desired compound was placed on a glass plate which was placed in the temperature control unit. The samples were heated to the mesophase temperature, forming an approximately 1 mm-thick film. The XRD measurements were performed on heating and on cooling, always using temperatures lower than the decomposition point.

UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy

A SpectroVision UV-vis model DB-1880S spectrophotometer was used to record the absorption spectra, while the fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500. The relative quantum yields of fluorescence (Φ_F) were determined according to a published method.⁴⁸

Acknowledgements

We thank the following institutions for financial support: CAPES, CNPq, PRONEX, FAPESP, INCT/INEO and INCT-Catálise. We are also grateful to Ivan H. Bechtold, Juliana Echer and Ismael C. Bellettini for their contributions to this study. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-CFM/UFSC).

Notes and references

- 1 K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148–4204.

- 2 K. V. Axenov and S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206–259.
- 3 C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1930–1970.
- 4 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832–4887.
- 5 T. Kato, N. Mizoshita and K. Kishimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 38–68.
- 6 J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee and E. P. Raynes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754–2787.
- 7 J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667–3692.
- 8 M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 621–629.
- 9 T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071–2084.
- 10 C. K. Lee, H. W. Huang and I. J. B. Lin, *Chem. Commun.*, 2000, 1911–1912.
- 11 N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4763–4769.
- 12 N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 2005, 740–742.
- 13 M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, in *Ionic Liquids IV*, American Chemical Society, 2007, vol. 975, pp. 161–171.
- 14 M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994–995.
- 15 M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5570–5577.
- 16 S. Yazaki, M. Funahashi and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13206–13207.
- 17 S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7702–7708.
- 18 W. Dobbs, B. T. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin and L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13338–13346.
- 19 M. Henmi, K. Nakatsuji, T. Ichikawa, H. Tomioka, T. Sakamoto, M. Yoshio and T. Kato, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2238–2241.
- 20 S. J. Dwight, B. S. Gaylord, J. W. Hong and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16850–16859.
- 21 C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan and T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3793–3810.
- 22 K. Lava, K. Binnemans and T. Cardinaels, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 9506–9511.
- 23 P. H. J. Kouwer and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14042–14052.
- 24 S.-T. Lin, M.-F. Ding, C.-W. Chang and S.-S. Lue, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 9441–9446.
- 25 W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbos and R. Welter, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 528–532.
- 26 R. Cristiano, D. M. P. D. O. Santos and H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 7–14.
- 27 E. Westphal, I. H. Bechtold and H. Gallardo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1319–1328.
- 28 R. M. Srivastava, R. A. W. Neves Filho, R. Schneider, A. A. Vieira and H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 737–742.
- 29 C. Chai, Q. Yang, X. Fan, X. Chen, Z. Shen and Q. Zhou, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 133–141.
- 30 M. D. Iosip, M. Bruma, I. Ronova, M. Szesztay and P. Müller, *Eur. Polym. J.*, 2003, **39**, 2011–2021.

- 31 J. Motoyanagi, T. Fukushima and T. Aida, *Chem. Commun.*, 2005, 101–103.
- 32 U. Stebani and G. Lattermann, *Adv. Mater.*, 1995, 7, 578–581.
- 33 S. Ujjie and K. Iimura, *Chem. Lett.*, 1990, 19, 995–998.
- 34 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- 35 The molecular length was estimated using ChemBio3D Ultra Software, version 11.0.1.
- 36 X. Cheng, X. Bai, S. Jing, H. Ebert, M. Prehm and C. Tschierske, *Chem.-Eur. J.*, 2010, 16, 4588–4601.
- 37 H. Gallardo, G. Conte, P. A. Tuzimoto, B. Behramand, F. Molin, J. Echer and I. H. Bechtold, *Liq. Cryst.*, 2012, 39, 1099–1111.
- 38 S. Hernández-Ainsa, J. Barberá, M. Marcos and J. L. Serrano, *Macromolecules*, 2012, 45, 1006–1015.
- 39 Y. Haramoto, M. Yin, Y. Matukawa, S. Ujjie and M. Nanasawa, *Liq. Cryst.*, 1995, 19, 319–320.
- 40 J. A. Pedro, J. R. Mora, E. Westphal, H. Gallardo, H. D. Fiedler and F. Nome, *J. Mol. Struct.*, 2012, 1016, 76–81.
- 41 C. Qin, W. Zhang, Z. Wang, M. Zhou, X. Wang and G. Chen, *Opt. Mater.*, 2008, 30, 1607–1615.
- 42 K. Tanabe, Y. Suzui, M. Hasegawa and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 5652–5661.
- 43 Y. Ooyama, K. Kushimoto, Y. Oda, D. Tokita, N. Yamaguchi, S. Inoue, T. Nagano, Y. Harima and J. Ohshita, *Tetrahedron*, 2012, 68, 8577–8580.
- 44 R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos and R. L. Longo, *Chem. Commun.*, 2008, 5134–5136.
- 45 C.-H. Lee and T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 3993–3996.
- 46 C.-R. Wen, Y.-J. Wang, H.-C. Wang, H.-S. Sheu, G.-H. Lee and C. K. Lai, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1646–1654.
- 47 Z.-X. Li, C.-H. Xu, W. Sun, Y.-C. Bai, C. Zhang, C. J. Fang and C.-H. Yan, *New J. Chem.*, 2009, 33, 853–859.
- 48 S. Fery-Forgues and D. Lavabre, *J. Chem. Educ.*, 1999, 76, 1260.
- 49 2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole.
- 50 R. Cristiano, J. Echer, I. H. Bechtold, C. N. Tironi, A. A. Vieira, F. Molin and H. Gallardo, *Langmuir*, 2012, 28, 11590–11598.
- 51 D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60, 1107–1114.

7.3 ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

7.3.1 Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals

(DOI: 10.1021/ma902460c)

Macromolecules

ARTICLE

Macromolecules 2010, 43, 1319–1328 1319
DOI: 10.1021/ma902460c

Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals

Eduard Westphal,[†] Ivan H. Bechtold,[‡] and Hugo Gallardo^{*†}

[†]Departamento de Química and [‡]Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

Received November 6, 2009; Revised Manuscript Received December 21, 2009

ABSTRACT: In this study, discotic azo compounds were prepared by a reductive coupling of 5-nitrosophthalic acid followed by a convergent synthesis, resulting in five new examples of azo photoisomerizable discotic molecules, which differ from each other by the linking groups (ester, amide or 1,3,4-oxadiazole) and number of aliphatic chain (4 or 8). The thermal and liquid crystalline properties of the compounds were completely characterized by differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy and X-ray diffraction analysis. Two products presented a stable columnar hexagonal mesophase with 95 and 134 °C of range. The results obtained show that the choice of the linking group and number of aliphatic chains has a significant influence in the materials properties. The photoisomerization capacity was evaluated in solution by spectroscopic methods and also by ¹H NMR, indicating that these molecules are promising candidates for controlling the conductivity in electro-optical devices.

1. Introduction

In the past few years, considerable attention has been directed toward creating new types of materials whose microscopic and macroscopic properties can be controlled by means of an external stimuli¹ such as an electric field, magnetic field, temperature, and even light.² The possibility for control at multiple length scales makes liquid crystals ideal candidates for their use as active components or scaffolds in self-assembly processes. Discotic liquid crystal (DLC) molecules consisting of a disk-shaped aromatic core substituted at its peripheral positions with flexible alkyl or alkoxy chains exhibit mesomorphism, including columnar, discotic nematic, and chiral discotic phases. These types of materials have been attracting increasing interest from the industrial and technological point of view because of their unique self-assembled structures and their particular anisotropic physical properties, including electronic conductivity, photoconductivity and photovoltaic properties,^{3–5} and also photoluminescence and electroluminescence,⁶ which are promising for applications in electrical and optical molecular devices. Furthermore, this approach offers an easy means to achieving fine control of the material properties, possibly increasing the range of applications.

These features are all possible due to an easy and varied form of functionalization, in which other properties (like luminescence, ionic charges, photoisomerization, gelification and others)⁷ can be incorporated into a material that has a natural and fascinating self-assembly allied with fluidity.⁸ Recently, discotic liquid crystals have gained considerable attention as organic semiconductors, due to their excellent charge carrier mobility.⁹ As a result of containing an aromatic and rigid center (conducting core) surrounded by peripheral aliphatic chains (isolating layer), these compounds are known as molecular nano wires, being capable of preferential one-dimensional charge migration.¹⁰

But the questions of how to obtain control of the intensity of the conductivity and how to connect and disconnect the nanowire remain unanswered. In the case of discotic liquid crystals, this is

possible by breaking the columnar organization of the mesophases by melting the compound to its liquid state through a heating process.¹¹ Another way would be to reduce the molecular disk anisometry, a factor that is fundamental to obtaining this kind of organization. To do this, we can use an azo (N=N) linkage which is well-known by the reversible *trans*–*cis*–*trans* photoisomerization,¹² resulting in a material with the behavior schematically presented in Figure 1.

As can be seen, when the molecule is in the *trans* configuration, the high discotic anisometry promotes a columnar organization, in this case, a columnar hexagonal mesophase. After the photoisomerization to the *cis* conformation and consequent loss of the anisometry, this material becomes an isotropic liquid, the organization of which can be restored after the reverse isomerization.¹³

To this aim, we set out to synthesize five new molecules with discotic anisometry and containing an azo linkage in their centers. Besides these requirements, we used different kinds of functional groups and numbers of aliphatic chains (Figure 2). It is important to note that, in this study, we aimed to obtain an unusual type of discotic liquid crystal, where the center of the structure is not really rigid, being able to rotate through the binding axis. There are not many examples of this type of discotic liquid crystals in the literature.¹⁴ Also, there are no reports of discotic liquid crystals containing an azo linkage in the core of the molecule, only at the periphery.¹⁵

2. Experimental Section

2.1. Materials and Characterizations. 5-Nitrosophthalic acid (98%, Acros Organics), hydroquinone (≥99%, Merck), 1-bromododecane (98%, Acros Organics), catechol (99+%, Acros Organics), 4-hydroxyacetanilide (98%, Aldrich) and 3,4-dihydroxybenzotrile (97%, Aldrich). All other inorganic, organic and solvents were of the highest purity and purchased from commercial sources (Merck, Aldrich, Fluka and Acros) and used as received. Dry pyridine and CH₂Cl₂ were used when specified. Pyridine was dried by distillation over KOH while CH₂Cl₂ was dried using calcium hydride. TLC was carried out

*Corresponding author. Telephone: + 55 48 37219544. Fax: + 55 48 37216850. E-mail: hugo@qmc.ufsc.br.

7.3.2 Image processing as a tool for phase transitions identification (DOI:10.1016/j.molliq.2010.02.010)

Journal of Molecular Liquids 153 (2010) 162–166



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



Image processing as a tool for phase transitions identification

J. Eecher^a, A.R. Sampaio^b, R.C. Viscovini^b, G. Conte^c, E. Westphal^c, H. Gallardo^c, I.H. Bechtold^{a,*}^a Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-970, Florianópolis-SC, Brazil^b Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brazil^c Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-970, Florianópolis-SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 January 2010

Received in revised form 16 February 2010

Accepted 18 February 2010

Available online 24 February 2010

Keywords:

Image processing

Phase transition

Liquid crystals

ABSTRACT

This paper reports on the application of image processing of liquid crystal textures captured as a function of the sample temperature. From the calculations we obtain the mean square deviation of the image tones, where the appearance of discontinuities as a function of the temperature is related to a phase transition. This method is a particularly important tool for the identification of phase transitions with reduced enthalpy, which are difficult to identify from DSC experiments. We investigated compounds that exhibit smectic and columnar mesophases, and the results are compared with those obtained from optical observation, X-ray diffraction and DSC. In addition, this method can be used to identify the melting points of thin solid films in general.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Liquid crystals are fascinating materials with intermediate properties between crystalline solids and isotropic liquids. It is well known that the molecular shape has a dominant influence on the liquid-crystalline state [1–3]. Thus, numerous liquid-crystalline compounds have been synthesized with a wide variety of shapes, the most popular being the rod-like molecules, also called calamitic mesogens [4,5]. Modern synthesis techniques allow researchers to access tailor-made materials with predictable properties, particularly in the field of liquid-crystalline materials [6–9]. Liquid crystals are soft ordered materials consisting of self-organized molecules and they can potentially be used as new functional materials for electron, ion, or molecular transport, as well as for sensing, catalytic, optical, and bioactive materials [10–13]. Discotic liquid crystals have attracted interests in molecular electronics due to their ability to self-assemble into columnar superstructures with one-dimensional conduction properties [14–17]. Along with self organization, additional properties have been incorporated into liquid crystal mesogens, such as luminescence, in order to functionalize them as light emitters, enabling polarized light emission from oriented molecules [18,19].

The identification of the mesophases is of vital importance to characterize the structure of these materials. In general, several techniques are employed to identify the mesophases of mesogenic species: Polarized Optical Microscopy (POM), which is a thermo-optical technique, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-ray Diffraction (XRD). The

most widely used technique is POM, which reveals that each different liquid crystal phase has a distinct optical texture. However, the identification is often difficult due to subtle optical changes not being perceptible with the naked eye. DSC is a complementary technique to POM, but it presents some limitations since the transitions with low enthalpy are difficult to observe and the exact type of liquid crystal phase cannot be identified. The level of enthalpy variation gives some information regarding the degree of molecular ordering within a mesophase [20]. XRD experiments are useful to identify ordered mesophases and also to obtain the structure parameters. In this work we make use of image processing of optical textures obtained with POM in order to observe precisely phase transitions of the compounds that exhibit smectic and columnar mesophases. However, we have to underline that this technique alone is not sufficient to identify liquid crystal phases. In addition, standard POM images, XRD and DSC experiments are presented to confirm our results.

The image processing method used here was developed by Montruccio *et al.* [21–23], applied to the identification of smooth transitions between nematic, smectic and crystalline phases. We used the same approximation used in Ref. [24], which was successfully applied to the investigation of uniaxial and biaxial lyotropic nematic phase transitions. Briefly, let us consider a two dimensional function $b(x,y)$, which represents the 24 bit true color pixel tone that ranges from 0 to 255 in red, green or blue colors. The average tone of the image is given by the statistical moment $M_0(x,y)$

$$M_0(x,y) = \frac{1}{I_x I_y} \int_0^{I_x} \int_0^{I_y} b(x,y) dx dy \quad (1)$$

where I_x and I_y are the rectangular dimensions of the image frame. The second order statistical moment $M_2(x,y)$ gives the variance of the

* Corresponding author. Tel.: +55 48 3721 9761; fax: +55 48 3721 9946.
E-mail address: bechtold@fsc.ufsc.br (I.H. Bechtold).

7.3.3 Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings (DOI:10.1016/j.tet.2011.10.019)

Tetrahedron 67 (2011) 9491–9499



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Tetrahedron

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tet

Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings

Hugo Gallardo^{a,*}, Marli Ferreira^a, André A. Vieira^a, Eduard Westphal^a, Fernando Molin^a, Juliana Echer^b, Ivan H. Bechtold^b

^aDepartamento de Química-INCT Catalise, Universidade Federal de Santa Catarina—UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina—UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history

Received 31 July 2011

Received in revised form 5 October 2011

Accepted 6 October 2011

Available online 14 October 2011

Keywords

Bent-rod

Liquid crystals

1,2,4-Oxadiazoles

Columnar mesomorphic

Synthesis

ABSTRACT

In this study, the synthesis, characterization, and mesomorphic properties of ten new bent-rod compounds containing two units of 1,2,4-oxadiazoles are reported. In order to understand the relationship between the structure and the mesomorphic behavior, molecules containing a variety of polar substituents (i.e., I, NO₂, NH₂, OH) on the central rigid core were prepared. The hexagonal columnar mesomorphism was characterized by DSC and POM and the nature of the mesophases was established through XRD studies. The driving force for self-assembly can be explained by microsegregation between the aliphatic parts and the polar parts, producing a dimer, trimer, and tetramer inside a single disc.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Discotic liquid crystals (DLCs) are of great interest due to their unique self-assembled structures and potential applications in organic devices, such as field-effect transistors,¹ photovoltaic solar cells,² optical data storage devices,³ sensors,⁴ and electroluminescent displays.⁵ The main reason for the wide applicability of DLCs is their high charge-carrier mobility and their one-dimensional (1D) aromatic π - π stacking.⁶

DLCs are typically described as disc-shaped molecules with a rigid aromatic core and flexible peripheral chains.⁷ However, many non-discoid molecules, such as half-disc shaped,⁸ butterfly-shaped,⁹ star-shaped,¹⁰ and bent-core,¹¹ have been studied in an attempt to develop new types of core architecture for columnar mesophases. The driving forces for the self-assembly of non-discotic molecules to form a disc-like structure include hydrogen-bonding,¹² π - π interactions,¹³ ionic interactions,¹⁴ and charge-transfer.¹⁵ Another driving force for self-assembly involves microsegregation, which is induced by incompatibility between the aromatic rigid core and the alkyl chains, as observed for discotic and polycatenar liquid crystals.¹⁶

The introduction of heterocyclic moieties into the rigid unit of thermotropic liquid crystals enables their molecular geometry and

polarization to be modified, and thus strongly influences their physical properties and mesomorphic behavior.¹⁷ Also, the presence of heteroatoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur atoms, arranged in a non-symmetric distribution, favors the formation of a dipole moment and increases the longitudinal and/or lateral interactions.¹⁸ Moreover, the incorporation of five-membered heteroaromatic rings into the central core of calamitic molecules results in a bent-shaped core, which favors the formation of special kinds of self-assembly. Thus, non linear bent-core liquid crystals based on the oxadiazole heterocycles appear to be of great potential in the search for the nematic biaxial phase.¹⁹

1,2,4-Oxadiazoles derivatives have already been extensively studied due to their application in medicinal chemistry (anticancer,²⁰ anti-inflammatory,²¹ and anti-HIV agents²²). However, although this heterocycle also has potential for applications in advanced materials (DLCs or film forming compounds), so far it has not been extensively studied in terms of the properties of such materials.²³

Thus, this paper presents a new set of bent-rod mesogens (Schemes 1 and 2), which form columnar phases. Besides the synthesis of these molecules derived from 1,2,4-oxadiazole, we report herein a study on the relationship between the chemical structure and the mesomorphic, thermal and optical properties. As far as we know, columnar liquid crystals containing the 1,2,4-oxadiazole unit in their structure have not been previously reported.

* Corresponding author. E-mail address: hugo@qmc.ufsc.br (H. Gallardo).

7.3.4 Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole

(DOI:10.1016/j.molstruc.2012.02.046)

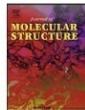
Journal of Molecular Structure 1016 (2012) 76–81



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc



Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole

Jorge A. Pedro, José R. Mora, Eduard Westphal, Hugo Gallardo, Haidi D. Fiedler*, Faruk Nome*

Department of Chemistry, National Institute of Catalysis, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 November 2011

Received in revised form 17 February 2012

Accepted 20 February 2012

Available online 27 February 2012

Keywords:

Fluorescent probe

Liquid crystal

Theoretical calculations

Oxadiazole

ABSTRACT

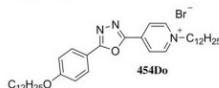
We report a detailed photophysical study of 1-dodecyl-4-[5-(4-dodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]pyridinium bromide (**454Do**), a cationic amphiphile that behaves as a fluorescent liquid crystal. Excitation and emission spectra of the probe in different environments result in significant changes in quantum yields which are correlated with changes in lifetimes and theoretical calculations.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The study of fluorescent liquid crystalline materials has become a popular research area due to their extensive industrial application in organic light-emitting diodes (OLEDs) [1], dye-sensitized solar cells (DSSC) [2], uni- and biaxially ionic conduction systems [3–5], organized solvent for chemical reactions [6], vectors for small interfering RNA (siRNA) transfection [7], and as optical recording materials in laser disks [8]. Incorporation of an 1,3,4-oxadiazole heterocyclic moiety as core units in thermotropic liquid crystals can result in large changes in their mesophases and physical properties because of the notable increase in polarisable heteroatoms such as nitrogen and oxygen [9,10]. Asymmetric (“bent core”) nematic liquid crystals containing a nonlinear oxadiazole unit show unambiguous biaxiality [9,10], a phenomenon which eluded experimental demonstration for a long time. Furthermore, bent-core mesogens based on a low molar mass oxadiazole-containing nematic material have shown evidence of a ferroelectric response, which is probably connected with field-induced biaxiality, and also shows extraordinary magnetic field-induced effects [11,12]. The use of the 1,3,4-oxadiazole group in the liquid crystalline core allowed the observation of good luminescent properties in chloroform solution as well as the building of interesting chiral liquid crystalline materials [13]. Furthermore, addition of a pyridinium bromide next to the 1,3,4-oxadiazole results in the formation of a thermochromic ILCs where charge-transfer interaction plays an important role [14].

In this work we use as probe 1-dodecyl-4-[5-(4-dodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]pyridinium bromide (**454Do**), a new fluorescent ionic liquid crystal and show that fluorescence excitation and emission spectra of the probe in different environments result in significant changes in quantum yields that are correlated with changes in lifetimes. Experimental data are consistent with theoretical calculations using Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [15–17].



2. Experimental section

2.1. Reagents

The solvents ethanol, methanol, acetonitrile (ACN), dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) were either spectroscopic or HPLC grade. All other inorganic and organic reagents were the best available analytical grade from commercial sources (Merck, Aldrich, Fluka and Across Organics) and used as received. Doubly deionized water with conductance $<5.6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and pH 6.0–7.0 from a NANOpure analytical deionization system (type D-4744) was used to prepare the standard and reagent solutions.

* Corresponding authors. Tel.: +55 48 3721 6847x227; fax: +55 48 3721 6850.
E-mail addresses: faruk@qmc.ufsc.br (F. Nome), fiedler@qmc.ufsc.br (H. Fiedler).

7.4 PERMISSÃO DE USO DE FIGURAS

Rightslink Printable License

Page 1 of 5

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Feb 14, 2013

This is a License Agreement between Eduard Westphal ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by John Wiley and Sons, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

License Number	3087691305982
License date	Feb 14, 2013
Licensed content publisher	John Wiley and Sons
Licensed content publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed content title	A Thermotropic Mesophase Comprised of Closed Micellar Aggregates of the Normal Type
Licensed copyright line	Â© 2002 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Fed. Rep. of Germany
Licensed content author	Petra Fuchs, Carsten Tschierske, Klaus Raith, Kumar Das, Siegmur Diele
Licensed content date	Feb 14, 2002
Start page	628
End page	631
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 1
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese (Brazil)
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or a society for whom a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular journal (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following

Gmail - AW: permission request for use of Wiley material in a PhD Thesis

Page 1 of 4



Eduard Westphal <eduard85@gmail.com>

AW: permission request for use of Wiley material in a PhD Thesis

Rights DE <RIGHTS-and-LICENCES@wiley-vch.de>
Para: "eduard85@gmail.com" <eduard85@gmail.com>

30 de setembro de 2010 11:22

Dear Eduard Westphal,

Thank you for your email.

- We hereby grant permission for the requested use expected that due credit is given to the original source.

- For material published before 2007 additionally: Please note that the (co-)author's permission is also required.

If material appears within our work with credit to another source, authorisation from that source must be obtained.

Credit must include the following components:

- Books: Author(s)/ Editor(s) Name(s); Title of the Book; Page(s); Publication year; Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

- Journals: Author(s) Name(s); Title of the Article; Name of the Journal; Publication year; Volume; Page(s); Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

With kind regards

Bettina Loycke

<https://mail.google.com/mail/?ui=2&ik=888eb466e3&view=pt&search=inbox&msg=12b6...> 30/9/2010

Gmail - AW: permission request for use of Wiley material in a PhD Thesis

Page 2 of 4

Bettina Loycke
Senior Rights Manager
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Boschstr. 12
69469 Weinheim
Germany

Phone: +49 (0) 62 01- 606 - 280

Fax: +49 (0) 62 01 - 606 - 332

Email: rights@wiley-vch.de

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Location of the Company: Weinheim

Chairman of the Supervisory Board: Stephen Michael Smith

Trade Register: Mannheim, HRB 432833

General Partner: John Wiley & Sons GmbH, Location: Weinheim

Trade Register Mannheim, HRB 432296

Managing Directors : Christopher J. Dicks, Bijan Ghawami, William Pesce

Von: Goldweber, Paulette - Hoboken **Im Auftrag von** Permissions - US

Gesendet: Donnerstag, 30. September 2010 16:21**An:** Rights DE**Betreff:** FW: permission request for use of Wiley material in a PhD Thesis

<https://mail.google.com/mail/?ui=2&ik=888eb466e3&view=pt&search=inbox&msg=12b6...> 30/9/2010

RSC | Advancing the
Chemical Sciences

Permission Request Form for RSC Material

To request permission to use material from a publication published by The Royal Society of Chemistry (RSC), please complete and return this form.

To: Contracts & Copyright Department
The Royal Society of Chemistry
Thomas Graham House
Science Park
Milton Road
Cambridge CB4 0WF
UK

Tel +44 (0)1223 432134
Fax +44 (0)1223 423623
Email contracts-copyright@rsc.org

From: Name

Edward Westphal

Address

Federal University of Santa Catarina
Florianópolis / Brazil
88040-900

Tel

+55 48 9158 9185

Fax

Email

edward85@gmail.com

I am preparing the following work for publication:

Article/Chapter Title

PhD Thesis

Journal/Book Title

Cristais líquidos funcionalizados derivados do heterociclo

Editor/Author(s)

Edward Westphal

13,4-oxadiazol

Publisher

I would very much appreciate your permission to use the following material:

Journal/Book Title

Journal of Materials Chemistry

Editor/Author(s)

Reddy, R.A.; Tschierke, C.

Volume Number

16

Year of Publication

2006

Description of Material

Figures 4 and 8 (without translation)

Page(s)

910 and 913

The RSC recommends the following style for acknowledgements:

I will acknowledge the original source as follows (to be supplied by the RSC on signature) and in each electronic version of my publication I will include a hyperlink to the article on the Royal Society of Chemistry website:

[original citation] – Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry

Signed:

Edward Westphal

Date:

29/09/2010

The Royal Society of Chemistry hereby grants permission for the use of the material specified above in the work described and in all subsequent editions of the work for distribution throughout the world, in all media including electronic and microfilm. You may use the material in conjunction with computer-based electronic and information retrieval systems, grant permissions for photocopying, reproductions and reprints, translate the material and to publish the translation, and authorise document delivery and abstracting and indexing services. Please note that if the material specified above or any part of it appears with credit or acknowledgement to a third party then you must also secure permission from that third party before reproducing that material. The Royal Society of Chemistry is a signatory to the STM Guidelines on Permissions (available on request).

Signed:

Gill Cochran

Date:

30/9/10

PRF-B

Registered Charity Number 207890



RightsLink®

Home

Create Account

Help

ACS Publications
High quality. High impact.

Title: Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals

Author: Eduard Westphal, Ivan H. Bechtold, and Hugo Gallardo

Publication: Macromolecules

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2010

Copyright © 2010, American Chemical Society

User ID	<input type="text"/>
Password	<input type="password"/>
<input type="checkbox"/> Enable Auto Login	
LOGIN	
Forgot Password/ID or ID? If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a RightsLink user or want to learn more?	

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2013 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#)
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customersize@copyright.com