

Edivandro Girotto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS  
MATERIAIS FUNCIONAIS CONTENDO 1,2,4-OXADIAZOL,  
1,3,4-OXADIAZOL E 1,2,3-TRIAZOL**

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.

Área de Concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo.

Florianópolis  
2014

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

Giroto, Edivandro

Síntese e Caracterização de Novos Materiais Funcionais  
Contendo 1,2,4-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol e 1,2,3-Triazol  
/ Edivandro Giroto ; orientador, Hugo Gallardo -  
Florianópolis, SC, 2014.  
181 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. Cristais líquidos. 3. Luminescência. 4.  
Heterociclos. I. Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

Edivandro Girotto

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS  
MATERIAIS FUNCIONAIS CONTENDO 1,2,4-  
OXADIAZOL, 1,3,4-OXADIAZOL E 1,2,3-TRIAZOL**

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, 31 de março de 2014.

---

Prof. Dr. Hugo Gallardo  
Coordenador do Programa  
(DQ-UFSC)

**Banca Examinadora:**

---

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

---

Prof. Fernando Molin  
Relator  
(DQ- UTFPR)

---

Prof. Dr. Antônio L. Braga  
(DQ-UFSC)

---

Profa. Dra. Inês Maria  
Brighente  
(DQ-UFSC)

---

Profa. Dra. Ieda Maria Begnini  
(DQ-FURB)

---

Prof. Dr. Ivan H. Bechtold  
(DQ-UFSC)



Este trabalho é dedicado aos meus  
queridos pais, Idarci e Irma e a minha  
esposa amada Elisandra,  
especialmente a minha filha adorada  
Iasmin.



## AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo por sua orientação, amizade e ensinamentos, os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho.

Agradeço aos colegas do laboratório: André, Alana, Behramand, Carlos, Coelho, Danilo, Deise, Eduard, Frizon, Gabriela, Gilmar, Gian, Hugo, Marli, Molin, Natan, Neto, Patrícia, Paola, Renato, por toda amizade e ajuda nesses anos de convivência.

Agradeço ainda ao professor Ivan Bechtold pelas contribuições e pelas análises de DRX. Também fica o meu agradecimento a sua aluna: Juliana pelas análises de DRX e medidas fotofísicas no estado sólido.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química, bem como a todos os professores e funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

Em especial a Central de Análises e aos professores e técnicos responsáveis pelos equipamentos de IV, RMN, CHN espectrômetros de absorção e fluorescência e também ao CEBIME pelas análises de espectrometria de massas.

CNPq e INCT-catálise pelo apoio financeiro.

Em especial a toda minha família: Idarci, Irma, Janete, Jéssica, Tairlan, Maria Eduarda e agregados que sempre me apoiaram nessa longa jornada.

E por fim, em especial a minha esposa Elisandra pelo seu amor e companheirismo, especialmente minha filha Iasmin.





É tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la,  
teremos ficado, para sempre, à margem de nós  
mesmos.

(Fernando Pessoa)



## RESUMO

Neste trabalho de tese de doutorado são apresentadas as sínteses e caracterizações de três novas séries dos compostos derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol. As propriedades térmicas desses materiais foram investigadas por calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e por microscopia óptica de luz polarizada. A maioria dos compostos finais que apresentaram mesomorfismo também tiveram suas mesofases estudadas por difratometria de raios X. Foram sintetizados compostos simétricos contendo dois heterociclos do 1,2,4-oxadiazol em cada lado da molécula do tiofeno 2,5-disubstituído e não-simétricos contendo tripla ligação como espaçador, substituindo um desses heterociclos para as moléculas derivadas do 1,2,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol. Os compostos não-simétricos apresentaram fraca emissão na região do azul. Também foram feitas modificações estruturais variando os números de cadeias alquílicas, a fim de se compreender a relação entre a estrutura e o comportamento mesomórfico desses materiais. Alguns desses compostos apresentaram mesofases esmética e nemática. Dos cinco compostos derivados do 1,3,4-oxadiazol quatro foram cristais líquidos. Os mesmos apresentaram mesofases colunar hexagonal. Dois destes compostos apresentaram mesomorfismo em temperatura ambiente. Através do estudo óptico feito nesses materiais foi observado uma intensa emissão na região do azul com rendimento quântico de  $\Phi_F = 0,47-0,63$ .

Palavras-chave: Cristal líquido. heterociclo. Luminescência.



## ABSTRACT

In the present PhD. Thesis is presented the synthesis and characterization of three new series of compounds from 1,2,4-oxadiazole, 1,3,4-oxadiazole and 1,2,3-triazole. Their thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry, thermo gravimetric analysis and polarizing optical microscopy. For the final compounds that presented mesomorphism, their properties were investigated by X-ray diffraction. The symmetrical compounds were synthesized containing two heterocyclic 1,2,4-oxadiazole on each side of thiophene, 2,5-disubstituted and the non-symmetrical compounds were synthesized containing alkyne groups as spacer in replacing of one these heterocycles, for 1,2,4-oxadiazole and 1,2,3-triazole series. The non-symmetrical compounds has enabled low emission in the blue region. As well, structural modifications were made by changing the number of alkoxy groups, in order to understand the relation between structure and mesomorphic behavior. Smectic and nematic mesophases were observed for few materials. Of the five 1,3,4-oxadiazole derivatives, four are liquid crystals, presenting hexagonal columnar mesophase, characteristic of discotic liquid crystals, and two of those are yet liquid crystal at room temperature. Optical studies were carried out for 1,3,4-oxadiazole materials and it was observed intense emission in the blue region with fluorescence quantum yield of  $\Phi_F = 0,47-0,63$ .

**Keywords:** Liquid Crystal. Heterocycle. Luminescence.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Estrutura do benzoato de colesterila. b) textura semelhante observada por Lehmann. Textura retirada do livro “Textures of Liquid Crystals”. <sup>5</sup> .....	28
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática das principais fases da matéria mediante o aumento da temperatura (fase cristal, fase líquido-cristalina, líquido isotrópico e gás) bem como as unidades geradoras de mesomorfismo e seus respectivos indutores de fase. $\Delta c$ = variação da concentração, $\Delta T$ = variação da temperatura. <sup>5</sup> .....	29
<b>Figura 3.</b> a) Estrutura de um CLT calamítico demonstrando também sua elevada anisometria molecular ( $a \gg b, c$ ), similar a um bastão; b) Anisometria molecular de um CLT calamítico; c) Estrutura representativa de um CLT calamítico. ....	30
<b>Figura 4.</b> Representação da organização molecular nas mesofases SmA e SmC ( $n$ diretor inclina-se em um ângulo $\theta$ em relação a normal $z$ ). ....	31
<b>Figura 5.</b> Representação da organização molecular da mesofase nemática N (moléculas orientadas em uma direção preferencial, indicada pelo vetor $n$ diretor).....	32
<b>Figura 6.</b> Representação estrutural molecular helicoidal da mesofase SmC* quiral.....	33
<b>Figura 7.</b> Texturas típicas das mesofases: a) <i>focal cônica</i> da mesofase esméica A; <sup>15</sup> b) <i>schlieren</i> da mesofase nemática; <sup>16</sup> c) droplets da mesofase nemática quiral. <sup>17</sup> .....	33
<b>Figura 8.</b> a) Estrutura de um CLT discótico (forma de disco); b) Anisometria molecular de um CLT discótico.....	34
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da formação de mesofases colunares, a partir de moléculas discóticas e a subclassificação das fases colunares de acordo com o grau de ordem dos mesógenos dentro da coluna. a) Nemática ( $N_D$ ); b) Colunar Hexagonal ( $Col_h$ ); c) Colunar Retangular ( $Col_r$ ); d) Desordenada ( $Col_d$ ); e) Ordenada ( $Col_o$ ); f) Plástica ( $Col_p$ ); Helicoidal (H).....	35
<b>Figura 10.</b> a) Textura <i>Pseudo focal conic fan-shaped</i> <sup>17</sup> e b) crescimento dendrítico. <sup>31</sup> .....	36

<b>Figura 11.</b> Exemplo de um mesógeno banana e uma representação esquemática desse tipo de molécula, indicando a direção da polarização (P). .....	37
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática do empacotamento das moléculas em mesofases esmétrica C polares antiferroelétrica e ferroelétrica, respectivamente. ....	38
<b>Figura 13.</b> Exemplo de cristais líquidos não-convencionais. ....	39
<b>Figura 14.</b> Mesógenos com diferentes heterociclos: a) 1,3,4-oxadiazol, <sup>46</sup> b) 1,2,4-oxadiazol, <sup>47</sup> c) tiofeno <sup>48</sup> e d)1,2,3-triazol. <sup>49</sup> .....	40
<b>Figura 15.</b> Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. ....	41
<b>Figura 16.</b> Derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol. ....	43
<b>Figura 17.</b> Heterociclo 1,2,3-triazol. ....	45
<b>Figura 18.</b> Representação do tiofeno e seus derivados, P3HT e PEDOT. ....	47
<b>Figura 19.</b> Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto. ....	48
<b>Figura 20.</b> Possíveis caminhos de desexcitação de uma molécula excitada. <sup>94</sup> ..	50
<b>Figura 21.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski. ....	51
<b>Figura 22.</b> Compostos-alvos derivado do heterociclo 1,2,4-oxadiazol simétricos (a) e não-simétricos (b). ....	53
<b>Figura 23.</b> Compostos finais derivados do heterociclo 1,2,3-triazol simétricos (a) e não-simétricos (b). ....	53
<b>Figura 24.</b> Moléculas discóticas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. ....	54
<b>Figura 25.</b> Compostos-alvos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol. ....	55
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> e duas gotas de CD <sub>3</sub> OD para o composto 2,5- <i>bis</i> {5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno ( <b>14a</b> ). Na parte superior esquerda da figura está representada a ampliação dos picos situados na região aromática. ....	59
<b>Figura 27.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 2,5- <i>bis</i> {5-[3,4- <i>bis</i> (deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno ( <b>14b</b> ). No detalhe da figura encontra-se a ampliação dos sinais situados na região aromática. ....	60
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 2,5- <i>bis</i> {5-[3,5- <i>bis</i> (deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno ( <b>14c</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,32-6,67 ppm. ....	61
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto .....	62



<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol ( <b>22a</b> ). No detalhe, ampliação da região 7,74-7,24 ppm.....	65
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 5-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol ( <b>22b</b> ). No detalhe da figura, ampliação da região entre 7,65-7,24 ppm. ....	66
<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> CO para o composto 5-[3,5- <i>bis</i> (deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol ( <b>22c</b> ). No canto superior esquerdo, ampliação da região entre 7,83-6,79 ppm. ....	67
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> CO para o composto 3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-5-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol ( <b>22d</b> ). No detalhe, ampliação da região entre 7,79-6,99 ppm.....	68
<b>Figura 35.</b> Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 2,5- <i>bis</i> {5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno <b>14a</b> . a) formação de textura <i>schlieren</i> 186 °C. b) textura mármore 182 °C. ....	70
<b>Figura 36.</b> Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol <b>22a</b> (a) formação da mesofase nemática (33x) 162 °C. b) <i>broken fan-shaped</i> (33x) 121 °C. ....	71
<b>Figura 37.</b> Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento (10 °C min <sup>-1</sup> ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos 2,5- <i>bis</i> {5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno <b>14a</b> e 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol <b>22a</b> . ....	72
<b>Figura 38.</b> Espectros de absorção para os compostos <b>22a-d</b> e o padrão 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD), absorbância ajustada para 0,5. ....	73
<b>Figura 39.</b> Espectro absorção (10 <sup>-5</sup> M) e emissão em solução de clorofórmio, dos compostos <b>22a-d</b> . ....	75
<b>Figura 40.</b> Compostos finais derivados do heterociclo 1,2,3-triazol. ....	77

<b>Figura 41.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 2,5-bis{1-[4-(deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazol-4-il}tiofeno ( <b>34a</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 8,04-7,05 ppm. ....	81
<b>Figura 42.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o <i>bis</i> {1-[3,4- <i>bis</i> (deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazol-4-il}tiofeno <b>34b</b> . No detalhe, ampliação dos picos na região entre 8,06-7,36 e 7,20-6,98 ppm. ....	82
<b>Figura 43.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 2,5- <i>bis</i> {1-[3,4- <i>bis</i> (deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazol-4-il}tiofeno ( <b>34c</b> ).....	83
<b>Figura 44.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}- <i>IH</i> -1,2,3-triazol ( <b>37a</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,66-6,88 ppm. ....	85
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 4-{5-[(3,4- <i>bis</i> (deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}-1-[4-(deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazol ( <b>37b</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,46-6,88 ppm. ....	86
<b>Figura 46.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}-1-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazole ( <b>37c</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,46-6,88 ppm. ....	87
<b>Figura 47.</b> Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante aquecimento do 2,5- <i>bis</i> {1-[4-(deciloxi)fenil]- <i>IH</i> -1,2,3-triazol-4-il}tiofeno <b>34a</b> . a) (33x) 272 °C. B) (33x) 277 °C. ....	89
<b>Figura 48.</b> Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}- <i>IH</i> -1,2,3-triazol <b>37a</b> . a) formação de <i>droplets</i> (33x) 194 °C. B) <i>broken fan-shaped</i> (33x) 179 °C. ....	90
<b>Figura 49.</b> Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento (10 °C min <sup>-1</sup> ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos simétricos ( <b>34a</b> , <b>34b</b> ) e não-simétrico ( <b>37a</b> ).....	91
<b>Figura 50.</b> Difratoograma obtido para o 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}- <i>IH</i> -1,2,3-triazol <b>37a</b> na mesofase SmC a 170 °C. Ao lado uma representação esquemática do empacotamento das moléculas na mesofase. ....	92
<b>Figura 51.</b> Espectro absorção (10 <sup>-5</sup> M) e emissão em solução de clorofórmio dos compostos não-simétricos ( <b>37a-c</b> ) derivados do tiofeno contendo o anel 1,2,3-triazol. ....	94
<b>Figura 52.</b> Moléculas discóticas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	96

<b>Figura 53.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 1,3,5- <i>tris</i> -{5-[3,4- <i>bis</i> (dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno ( <b>48a</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,78-7,02 ppm.....	99
<b>Figura 54.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 1,3,5- <i>tris</i> {5-[3,4- <i>bis</i> (octan-3-iloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno ( <b>48b</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,78-7,03 ppm.....	100
<b>Figura 55.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 1,3,5- <i>tris</i> {5-[3,4- <i>bis</i> (( <i>S</i> )-3-metiloctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno ( <b>48c</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,78-7,04 ppm.....	101
<b>Figura 56.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto 1,3,5- <i>tris</i> {5-[3,4- <i>bis</i> ((4-(dodeciloxi)benzil)oxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno ( <b>48d</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,79-6,90 ppm. ....	102
<b>Figura 57.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (400 MHz) em CDCl <sub>3</sub> para o composto 1,3,5- <i>tris</i> -{5-[3,4- <i>bis</i> (undeciloxi-1-ol)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno ( <b>48e</b> ). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,80-7,04 ppm.....	103
<b>Figura 58.</b> Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento (10 °C min <sup>-1</sup> ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos <b>48a-d</b> . ....	106
<b>Figura 59.</b> Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento: a) crescimento dendrítico observado para o composto <b>48a</b> (33x) a 182 °C; b) textura <i>pseudo focal cônica</i> do composto <b>48a</b> (33x) a 151 °C; c) textura esferulítica do composto <b>48b</b> (33x) a 90 °C; d) textura <i>pseudo focal cônica</i> do composto <b>48c</b> (33x) a 25 °C; e) textura <i>pseudo focal cônica</i> do composto <b>48d</b> (33x) a 172 °C. ....	108
<b>Figura 60.</b> a) Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal colunar. b) representação do parâmetro de cela ( <i>a</i> ). c) picos do padrão de difração de raios X da mesofase Col <sub>h</sub> . d) Representação de uma molécula no formato de um disco, em sua forma mais estendida. ....	109
<b>Figura 61.</b> Difratoogramas dos compostos <b>48a-d</b> na fase Col <sub>h</sub> . ....	111
<b>Figura 62.</b> Espectro absorção (10 <sup>-5</sup> M) e emissão em solução de clorofórmio. ....	113

<b>Figura 63.</b> Absorbância dos compostos 48a-e em filmes finos a temperatura ambiente. ....	114
<b>Figura 64.</b> Espectros à esquerda, emissão durante o aquecimento; Espectros à direita, intensidade máxima em função da temperatura para os compostos <b>48a-d</b> .....	115

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Tipos de luminescência e seus modos de excitação .....	49
<b>Tabela 2.</b> Transições de fases e entalpias (kJ/mol) dos compostos derivados de tiofeno simétricos ( <b>14a-d</b> ) e não simétricos ( <b>22a-d</b> ).....	69
<b>Tabela 3.</b> Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos não-simétricos derivado do tiofeno <b>22a-c</b> .....	74
<b>Tabela 4.</b> Transições de fases e entalpias (kJmol <sup>-1</sup> ) dos compostos derivados do tiofeno contendo o heterociclo 1,2,3-triazol. ....	88
<b>Tabela 5.</b> Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos não-simétricos ( <b>37a-c</b> ) derivados do tiofeno contendo o anel 1,2,3-triazol. ....	93
<b>Tabela 6.</b> Transições de fases e entalpias (kJmol <sup>-1</sup> ) dos compostos <b>48a-e</b> . ....	104
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos <b>48a-d</b> .....	110
<b>Tabela 8.</b> Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos <b>48a-e</b> . ....	112



## LISTA DE ESQUEMA

<b>Esquema 1.</b> Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol. ....	42
<b>Esquema 2.</b> Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, através da reação ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (II). ....	43
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo proposto da formação do 1,2,4-oxadiazol. ....	44
<b>Esquema 4.</b> Mecanismo proposto para formação do heterociclo 1,2,3-triazol. ....	46
<b>Esquema 5.</b> Rota sintética da 2,5-diamidoximatiofeno <b>9</b> . ....	56
<b>Esquema 6.</b> Rota sintética utilizada para a síntese dos ácidos carboxílicos 13a-d. ....	57
<b>Esquema 7.</b> Rota sintética para obtenção dos compostos finais simétricos 1,2,4-oxadiazol ( <b>14a-d</b> ). ....	58
<b>Esquema 8.</b> Rota sintética para obtenção dos compostos não-simétricos derivados do 1,2,4-oxadiazol <b>22a-d</b> . ....	64
<b>Esquema 9.</b> Rota sintética dos compostos derivados do azido <b>27a-b</b> . ....	78
<b>Esquema 10.</b> Rota sintética do composto <b>31</b> . ....	79
<b>Esquema 11.</b> Rota sintética dos compostos finais derivados do tiofeno simétricos contendo os heterociclos 1,2,3-triazóis <b>34a-c</b> . ....	80
<b>Esquema 12.</b> Rota sintética dos compostos finais derivados do 1,2,3-triazol não-simétricos <b>37a-c</b> . ....	84
<b>Esquema 13.</b> Rota sintética dos brometos <b>41</b> e <b>43</b> . ....	97
<b>Esquema 14.</b> Rota sintética dos compostos finais discóticos 1,3,3-oxadiazóis <b>48a-e</b> . ....	97





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\alpha$  Parâmetro de Cella  
 $\Delta H$  Variação de Entalpia  
 $\varepsilon$  Coeficiente de Absortividade Molar  
 $\delta$  Deslocamento Químico  
 $\lambda$  Comprimento de Onda  
 $\Phi_F$  Rendimento Quântico de Fluorescência  
**B** Campo Magnético  
**CL** Cristal Líquido  
**CLD** Cristal Líquido Discótico  
**CLT** Cristal Líquido Termotrópico  
**Col** Mesofase Colunar  
**Colh** Mesofase Colunar Hexagonal  
**Cr** Fase Cristalina  
**CHN** Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio  
**dec** Decomposição  
**dd** Duplo Dupleto  
**DSC** Calorimetria Diferencial de Varredura  
**Iso** Estado Líquido Isotrópico  
**IV** Espectroscopia de Infravermelho  
**J** Constante de Acoplamento  
**L** Comprimento Molecular estimado  
**LCD** Mostrador de Cristal Líquido (*Liquid Crystal Display*)  
**MOLP** Microscopia Óptica de Luz Plano Polarizada  
**N** Mesofase Nemática  
**ND** Mesofase Nemática Discótica  
**OFET** Transistor Orgânico de Efeito de Campo (*Organic Field-Effect Transistor*)  
**OLED** Diodo Orgânico Emissor de Luz (*Organic Light-Emitting Diode*)  
**RMN** Ressonância Magnética Nuclear  
**RMN -  $^1H$**  Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
**RMN -  $^{13}C$**  Ressonância Magnética Nuclear de Carbono  
**Sm** Mesofase Esmética  
**SmA** Mesofase Esmética A  
**SmC** Mesofase Esmética C  
**SmX** Mesofase Esmética não determinada  
**TBAB** Brometo de Tetrabutilamônio  
**TGA** Análise Termogravimétrica  
**UV-vis** Ultravioleta e Visível  
**XRD** Difractometria de Raios-X



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	27
1.2 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS.....	28
<b>1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos.....</b>	<b>29</b>
<b>1.2.2 Cristais Líquidos Discóticos.....</b>	<b>34</b>
<b>1.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Banana.....</b>	<b>36</b>
<b>1.2.4 Cristais Líquidos Não-convencionais .....</b>	<b>38</b>
1.3 FUNCIONALIZAÇÕES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	39
<b>1.3.1 Heterociclos de Cinco Membros .....</b>	<b>40</b>
<b>1.3.2 Heterociclo 1,3,4-oxadiazol .....</b>	<b>41</b>
<b>1.3.3 Heterociclo 1,2,4-oxadiazol .....</b>	<b>43</b>
<b>1.3.4 Heterociclo 1,2,3-triazol.....</b>	<b>44</b>
<b>1.3.5 Heterociclo Tiofeno.....</b>	<b>46</b>
1.4 LUMINESCÊNCIA.....	47
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>52</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	52
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
3.1 SÍNTESES DOS DERIVADOS DO TIOFENO CONTENDO O HETEROCICLO 1,2,4-OXADIAZOL .....	55
<b>3.1.1 Síntese dos Compostos 1,2,4-Oxadiazol Simétricos.....</b>	<b>56</b>
<b>3.1.3 Caracterização de Mesofases e Propriedades Térmicas dos Derivados do Tiofeno Simétricos e Não-simétricos .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.4 Estudos das Propriedades Ópticas .....</b>	<b>72</b>
3.2 Síntese dos Compostos Derivados do Tiofeno com Substituintes Simétricos e Não-simétrico Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol.....	77
<b>3.2.1 Síntese dos Derivados do Tiofeno Simétricos, Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol.....</b>	<b>77</b>

<b>3.2.2 Síntese dos Compostos 1,2,3-triazóis Não-simétricos.....</b>	<b>83</b>
<b>3.2.3 Caracterização de Mesofases e Propriedades Térmicas dos Compostos Derivados do Tiofeno Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol Não-simétricos e Simétricos .....</b>	<b>87</b>
<b>3.2.4 Propriedades Ópticas .....</b>	<b>93</b>
<b>3.3 SÍNTESE DOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL.....</b>	<b>96</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO DE MESOFASES E PROPRIEDADES TÉRMICAS .....</b>	<b>104</b>
<b>3.4.1 Estudos de Raio-X .....</b>	<b>109</b>
<b>3.4.2 Propriedades Ópticas .....</b>	<b>112</b>
.....	<b>115</b>
<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>116</b>
<b>SEÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>118</b>
<b>5.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV).....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (RMN).....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.3 Análise Elementar (CHN) .....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.4 Pontos de Fusão e Texturas .....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.7 Espectrometria de Absorção no UV-vis e de Fluorescência.....</b>	<b>119</b>
<b>5.1.8 Difratometria de Raios-X (XRD).....</b>	<b>119</b>
<b>5.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS SIMÉTRICOS 1,2,4-OXADIAZOL .....</b>	<b>119</b>
<b>5.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS NÃO-SIMÉTRICOS 1,2,4-OXADIAZOL .....</b>	<b>129</b>
<b>5.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS SIMÉTRICOS 1,2,3-TRIAZÓIS.....</b>	<b>136</b>
<b>5.5 SÍNTESE DOS COMPOSTOS NÃO-SIMÉTRICOS 1,2,3-TRIAZOL....</b>	<b>144</b>
<b>5.6 SÍNTESE DOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS 1,3,4-OXADIAZÓIS .....</b>	<b>148</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>162</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>175</b>
<b>7.1 ARTIGO PUBLICADO COM CONTEÚDO DA TESE .....</b>	<b>175</b>





## INTRODUÇÃO

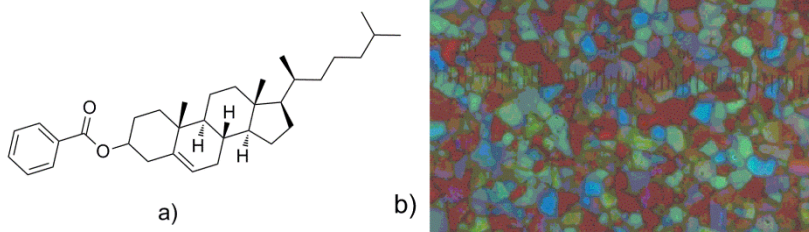
A química dos materiais moles ou *soft materials* como são conhecidos, pode ser considerada uma área multidisciplinar, pois vem despertando grande interesse dos químicos, físicos e engenheiros nos últimos anos. Em parte, este interesse vem das propriedades surpreendentes e únicas que esses materiais possuem em responder estímulos externos. Mesmo que esses estímulos sejam fracos, podem induzir mudanças significativas devido as suas propriedades intrínsecas. Embora a maciez desses materiais venha das fracas interações intermoleculares, os mesmos podem sofrer auto-montagem, ou seja, se auto organizar espontaneamente em arranjos ordenados muito maior em tamanho do que as moléculas constituintes. Os materiais classificados como *soft materials* possuem várias classes de compostos, dentre os quais podemos citar: polímeros,<sup>1</sup> géis,<sup>1</sup> cristais líquidos<sup>2</sup>, entre outros.<sup>3-4</sup>

A ciência, cada vez mais tem explorado essas características distintas para a concepção de novos materiais. Muitos dos sistemas interessantes de hoje têm diversos componentes, várias interfaces e interações complexas. Compreender a sinergia desses fatores e seu impacto sobre as propriedades dos materiais é um grande desafio científico. Uma das grandes tarefas dos químicos sintéticos nos dias atuais é a criação e o aprimoramento de novos materiais com funcionalidade similar ou melhor que os já existentes.

### 1.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os primeiros relatos sobre cristais líquidos foram feitos há mais de cem anos pelo austríaco botânico Friedrich Reinitzer, em 1888, quando estudava alguns derivados de colesterol. Ele observou dois pontos de fusão distintos ao estudar o benzoato de colesterila, (Figura 1a). Na temperatura de 145,5 °C o benzoato de colesterila passava do estado sólido para um líquido turvo, em 178,5 °C se transformava em um líquido claro. Isto era observado tanto no aquecimento como no

resfriamento desse composto. Alguns comportamentos de cor também foram observados no resfriamento: primeiro, um azul pálido apareceu como líquido claro e evoluiu para um azul violeta e à medida que o líquido foi sendo resfriado o mesmo cristalizou. Isso deixou Friedrich bastante intrigado, pois este tipo de fenômeno era incomum para aquela época. Então, ele mandou suas amostras para o físico alemão Otto Lehmann, especialista em microscopia com luz polarizada. Lehmann observou que as amostras apresentavam fluidez de um líquido e propriedades ópticas de um cristal, chegando à conclusão de que se tratava de um novo estado da matéria, denominado mais tarde como estado líquido-cristalino.



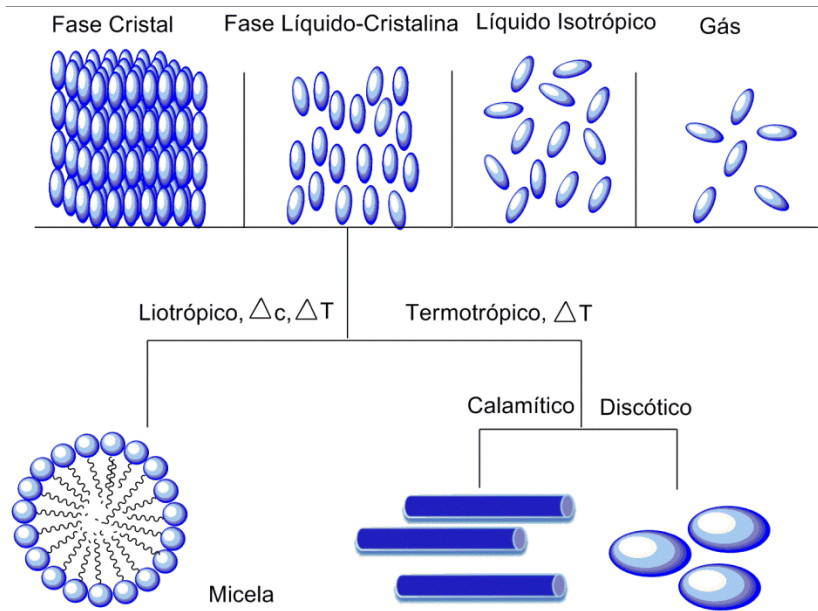
**Figura 1.** a) Estrutura do benzoato de colesterila. b) textura semelhante observada por Lehmann. Textura retirada do livro “Textures of Liquid Crystals”.<sup>5</sup>

## 1.2 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Um cristal líquido pode ser definido como sendo toda organização molecular que combina ordem e fluidez. A mesofase líquido-cristala apresenta-se entre os estados sólido cristalino e o líquido isotrópico. As transições de fase podem ser provocadas de duas maneiras diferentes, uma por processo puramente térmico e a outra pela influência de solventes e temperatura. Os cristais líquidos obtidos de acordo com o primeiro caso são chamados de "termotrópicos", enquanto os obtidos pelo segundo são denominados "liotrópicos". Neste trabalho serão estudados os cristais líquidos termotrópicos (CLTs), os quais são subdivididos em dois principais grupos: os calamíticos (moléculas que possuem forma semelhante à de bastões) e os discóticos (moléculas que



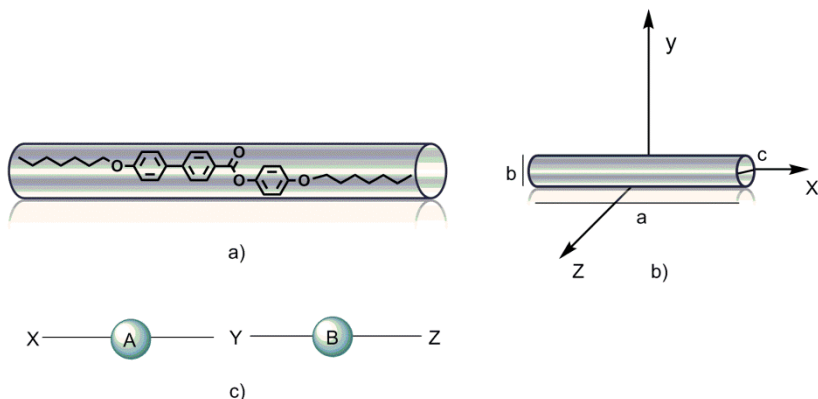
possuem formas semelhantes à de discos). A Figura 2 mostra a representação esquemática das principais fases da matéria.



**Figura 2.** Representação esquemática das principais fases da matéria mediante o aumento da temperatura (fase cristal, fase líquido-cristalina, líquido isotrópico e gás) bem como as unidades geradoras de mesomorfismo e seus respectivos indutores de fase.  $\Delta c$  = variação da concentração,  $\Delta T$  = variação da temperatura.<sup>5</sup>

### 1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos são conhecidos por possuírem uma anisotropia alongada que se assemelha a forma de um bastão (Figura 3a), onde o eixo molecular  $a$  que está ao longo do eixo  $x$  é muito maior que os eixos moleculares  $c$  e  $b$  que estão ao longo dos eixos  $z$  e  $y$  (Figura 3b).



**Figura 3.** a) Estrutura de um CLT calamítico demonstrando também sua elevada anisometria molecular ( $a \gg b, c$ ), similar a um bastão; b) Anisometria molecular de um CLT calamítico; c) Estrutura representativa de um CLT calamítico.

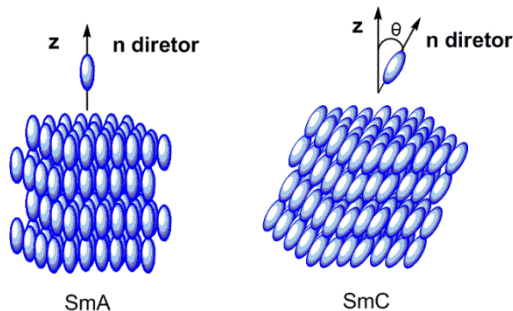
Existe uma vasta gama de mesógenos descritos na literatura que pertencem a classe dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos.<sup>6-7</sup> Normalmente, esses compostos são constituídos de acordo com a Figura 3c, onde A e B são geralmente formados de núcleos rígidos, derivados do benzeno e/ou heterociclos que fornecem a esses compostos certa planaridade. Os núcleos rígidos A e B estão ligados pelos grupos Y, que podem ser éster (-COO-), amida (-CONH-), imina (-CH=N-), azo (-N=N-) e tripla ligação (-C≡C-), os quais proporcionam uma polarizabilidade variada. Os grupos terminais X e Z podem ser constituídos por cadeias longas do tipo *n*-alquil ou *n*-alcóxi ou ainda um desses grupos pode ser mais polarizável utilizando, por exemplo, um halogênio ou ciano, entre outros, auxiliando na estabilização das mesofases.<sup>8</sup>

Os cristais líquidos calamíticos podem apresentar vários tipos de mesofases, sendo essas classificadas de acordo com a organização molecular. Quando uma determinada molécula apresenta mesomorfismo durante o aquecimento e no resfriamento, esse composto apresenta transição enantiotrópica, porém quando apresenta mesomorfismo apenas no resfriamento, a transição é monotrópica.<sup>9</sup> De acordo com a classificação de Friedel, os mesógenos calamíticos podem possuir as

seguintes mesofases: esmética (Sm), nemática (N) e ainda a colestérica.<sup>10</sup>

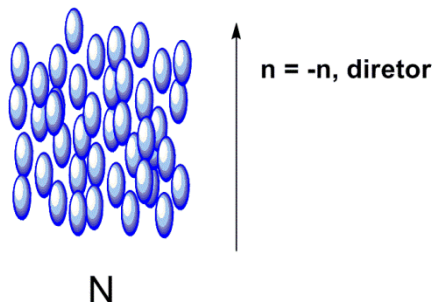
As mesofases esméticas possuem tanto ordem orientacional como posicional e são mais organizadas do que a nemática. O polimorfismo esmético é variado e depende da sua organização molecular, e as letras A, B, C, D etc foram designadas de acordo com a ordem de seu descobrimento.<sup>11</sup> Entre as Sm, as mesofases SmA e a SmC são as mais comuns, sendo a SmE a que mais se aproxima do sólido, devido sua organização molecular.

Na mesofase esmética A (SmA) o vetor *n diretor* que representa a direção da camada molecular, está paralelo a normal *z* das camadas. Enquanto que na SmC o *n diretor* é inclinado em um ângulo  $\theta$ , diferente de  $90^\circ$ , em relação a normal *z* (Figura 4).<sup>11</sup>



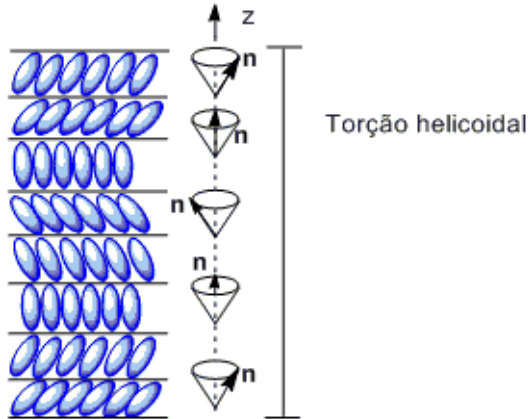
**Figura 4.** Representação da organização molecular nas mesofases SmA e SmC (n diretor inclina-se em um ângulo  $\theta$  em relação a normal *z*).

A mesofase nemática (N) é a mais desordenada entre as mesofases, possuindo apenas ordem orientacional e nenhuma ordem posicional. As moléculas orientam-se apenas em uma direção, indicada pelo vetor *n diretor* sendo que a condição  $n = -n$  condição fundamental da mesofase N (Figura 5). Uma das características marcantes da mesofase N é sua fluidez. Entre as mesofases, ela é a mais próxima do líquido isotrópico.



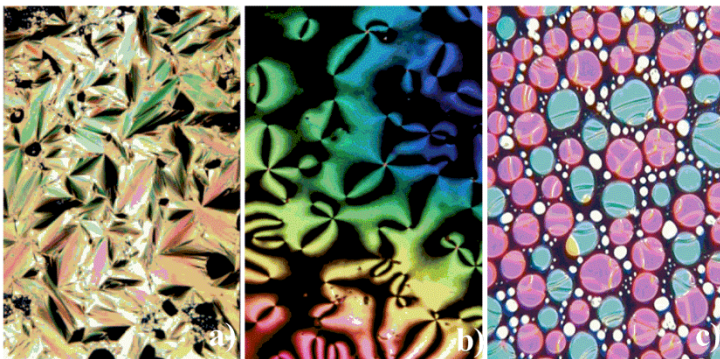
**Figura 5.** Representação da organização molecular da mesofase nemática N (moléculas orientadas em uma direção preferencial, indicada pelo vetor  $n$  diretor).

Na mesofase colestérica, também conhecida como nemática quiral ( $N^*$ ), uma das condições para o surgimento dessa mesofase é de que a molécula possua centro quiral. O nome colestérica tem origem nos primeiros compostos descobertos, que apresentavam estas propriedades mesomórficas, derivados do colesterol.<sup>12</sup> Por convenção, compostos quirais que apresentam mesomorfismo são identificados por um asterisco em suas nomenclaturas, por exemplo:  $SmA^*$ ,  $SmB^*$ ,  $SmC^*$ , etc. A presença de centros quirais em compostos com propriedades líquido-cristalinas podem apresentar propriedades interessantes. Exemplo disso são as mesofases esmétricas quirais ( $C^*$ ,  $I^*$ ,  $F^*$ ,  $J^*$ ,  $G^*$ ,  $K^*$ , e  $H^*$ ),<sup>13</sup> que devido à redução da simetria são capazes de exibir polarização espontânea e propriedades piezoelétricas, sendo conhecidas como cristais líquidos ferroelétricos. Segundo Meyer e colaboradores, sempre que uma molécula quiral apresentar fase esmétrica inclinada deve possuir uma polarização ( $P$ ) espontânea perpendicular ao vetor  $n$  diretor e paralelo à camada esmétrica (Figura 6), proporcionando um arranjo estrutural helicoidal.<sup>14</sup>



**Figura 6.** Representação estrutural molecular helicoidal da mesofase SmC\* quiral.

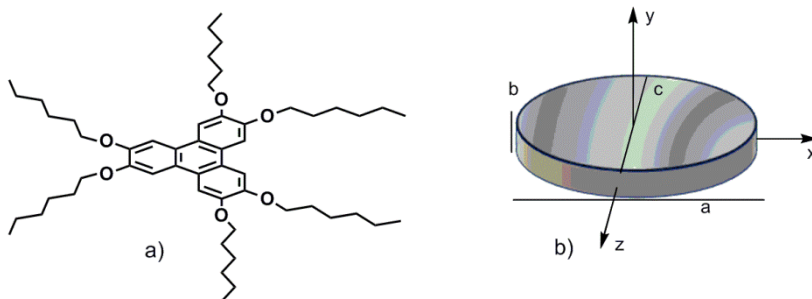
As mesofases esméticas e nemáticas apresentam texturas características de suas respectivas mesofases que podem ser observadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Na Figura 7 estão representadas algumas das texturas típicas das mesofases: esmética, nemática e colestérica (nemática quiral).



**Figura 7.** Texturas típicas das mesofases: a) *focal cônica* da mesofase esmética A;<sup>15</sup> b) *schlieren* da mesofase nemática;<sup>16</sup> c) *droplets* da mesofase nemática quiral.<sup>17</sup>

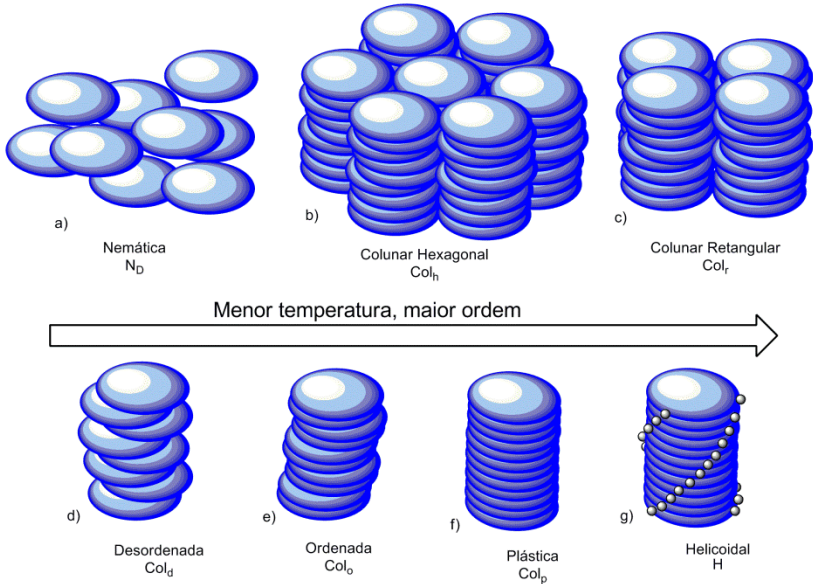
## 1.2.2 Cristais Líquidos Discóticos

O primeiro relato da descoberta dos cristais líquidos discóticos foi feito por Chandrasekhar, em 1977.<sup>18</sup> A maioria desses mesógenos são formados por núcleos que contêm certa planaridade. Geralmente, esses centros são constituídos de anéis aromáticos funcionalizados com três a oito cadeias flexíveis.<sup>19</sup> Os CLs discóticos possuem uma anisometria geométrica na forma de um disco, com um eixo molecular **b** sobre o eixo y bem menor que os eixos moleculares **a** e **c**, que estão sobre os eixos x e z, de acordo com Figura 8b.



**Figura 8.** a) Estrutura de um CLT discótico (forma de disco); b) Anisometria molecular de um CLT discótico.

Os cristais líquidos termotrópicos discóticos apresentam duas mesofases características, a fase nemática ( $N_D$ ) e a fase colunar (Col). A mesofase  $N_D$  apresenta apenas ordem orientacional e nenhuma posicional, assim como os cristais líquidos calamíticos N. As mesofases Col apresentam ordem orientacional e posicional. Essas moléculas que possuem forma de um disco podem se auto-organizar umas sobre as outras, formando colunas. Essas colunas podem se organizar ganhando um formato geométrico de um hexágono ou um retângulo (Figura 9), sendo classificadas como fase colunar hexagonal ( $Col_h$ ) e colunar retangular ( $Col_r$ ). Essas mesofases são as mais comuns dentre os cristais líquidos discóticos.<sup>20</sup> Dependendo da ordem do empacotamento dentro da coluna em que os mesógenos se encontram, elas podem ser subclassificadas como colunar: desordenada ( $Col_d$ ), ordenada ( $Col_o$ ), plástica ( $Col_p$ ) e helicoidal (H).



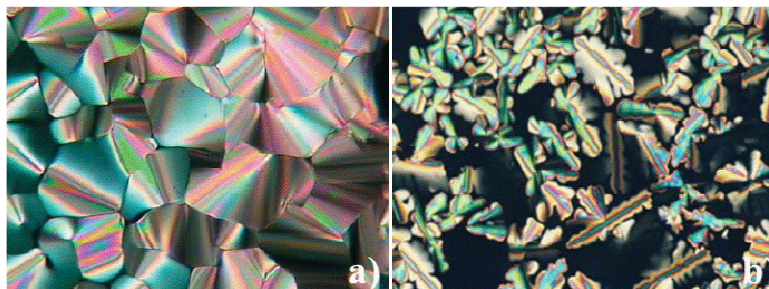
**Figura 9.** Representação esquemática da formação de mesofases colunares, a partir de moléculas discóticas e a subclassificação das fases colunares de acordo com o grau de ordem dos mesógenos dentro da coluna. a) Nemática ( $N_D$ ); b) Colunar Hexagonal ( $Col_h$ ); c) Colunar Retangular ( $Col_r$ ); d) Desordenada ( $Col_d$ ); e) Ordenada ( $Col_o$ ); f) Plástica ( $Col_p$ ); Helicoidal (H).

As mesofases em que as moléculas apresentam uma ordem de longo alcance dentro da coluna e certa periodicidade são classificadas como  $Col_o$ . Já as que não apresentam periodicidade no empacotamento molecular são denominadas  $Col_d$ . As mesofases  $Col_p$  são conhecidas por serem extremamente organizadas, possuindo uma distância pequena entre os discos moleculares, se comparadas com as demais mesofases. A mesofase helicoidal é observada em mesógenos que apresentam quiralidade.<sup>21</sup>

Nos últimos anos aumentou de forma considerável o interesse científico por cristais líquidos discóticos, pois estes apresentam um potencial enorme na utilização em dispositivos orgânicos,<sup>22</sup> tais como: sensores,<sup>23</sup> fotocondutores,<sup>24-25</sup> células solares fotovoltaicas,<sup>26</sup>

transistores,<sup>27</sup> entre outros.<sup>28-29</sup> Os CLT discóticos apresentam uma tendência natural em aplicações tecnológicas, devido ao fato desses mesógenos poderem se auto-alinhar em pilhas moleculares, formando colunas através das interações do tipo  $\pi$ -stacking. A formação dessas colunas moleculares pode agregar a estes compostos propriedades interessantes, como a formação de um semicondutor uni-dimencional semelhante a um fio, sendo que as cadeias alifáticas funcionam como um isolante em torno do semicondutor, aumentando a eficiência no transporte de carga.<sup>30</sup>

Na Figura 10 estão representadas algumas das texturas típicas dos CLT discóticos como, textura pseudo focal cônica (*fan-shaped*) e o crescimento dendrítico de uma mesofase colunar.



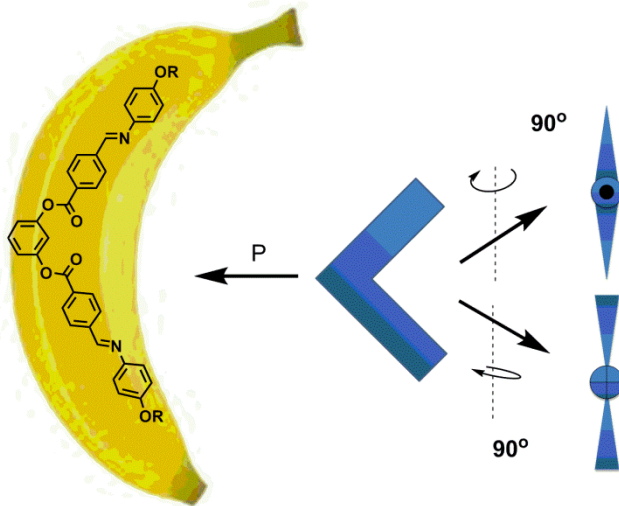
**Figura 10.** a) Textura *Pseudo focal conic fan-shaped*<sup>17</sup> e b) crescimento dendrítico.<sup>31</sup>

### 1.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Banana

Os cristais líquidos termotrópicos banana possuem um centro rígido curvado, normalmente formado por um benzeno 1,3-dissubstituído, sendo considerados uma nova classe de cristais líquidos. O primeiro relato da síntese desses compostos foi feito por Vorländer e colaboradores,<sup>32</sup> porém foi com a descoberta de sua propriedade ferroelétrica que o interesse científico por esses mesógenos foi alavancado.<sup>33</sup> O centro curvado desses compostos faz com que o empacotamento nas mesofases seja mais efetivo, devido à restrição do grau de liberdade rotacional das moléculas em torno de seu próprio eixo



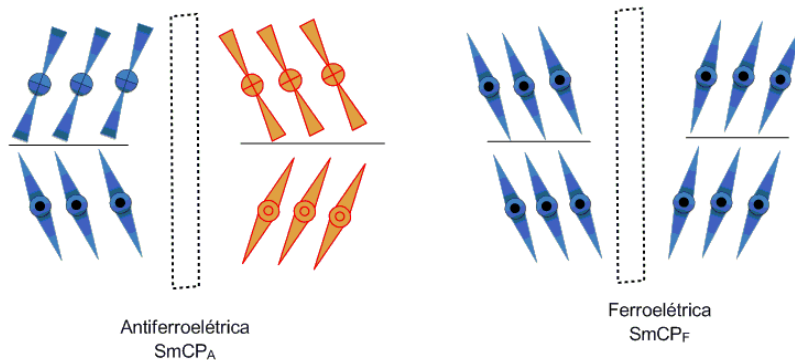
(Figura 11), proporcionando o surgimento de novas mesofases, as quais são denominadas pela letra B e de acordo com o descobrimento cronológico e a característica de cada mesofase foram classificadas de B1, B2, B3 etc. Essas moléculas têm a capacidade de se auto polarizarem induzindo a quiralidade, apesar das mesmas serem aquirais. Dessa forma, é possível obter respostas ópticas como ferroelétricas e antiferroelétricas.



**Figura 11.** Exemplo de um mesógeno banana e uma representação esquemática desse tipo de molécula, indicando a direção da polarização (P).

A mesofase B2, também conhecida atualmente como SmCP é a mais comum e a mais estudada entre esses tipos de cristais líquidos do tipo banana. Na mesofase SmCP, como na clássica mesofase SmC, as moléculas se organizam em camadas possuindo uma certa inclinação. A letra P é devido à polarização espontânea resultante diferente de zero que esses sistemas apresentam.

Na Figura 12 está representado o empacotamento molecular da mesofase esmética, mostrando a organização das moléculas nas camadas quando estas apresentam propriedades antiferroelétricas (SmCP<sub>A</sub>) e ferroelétricas (SmCP<sub>F</sub>).<sup>34</sup>

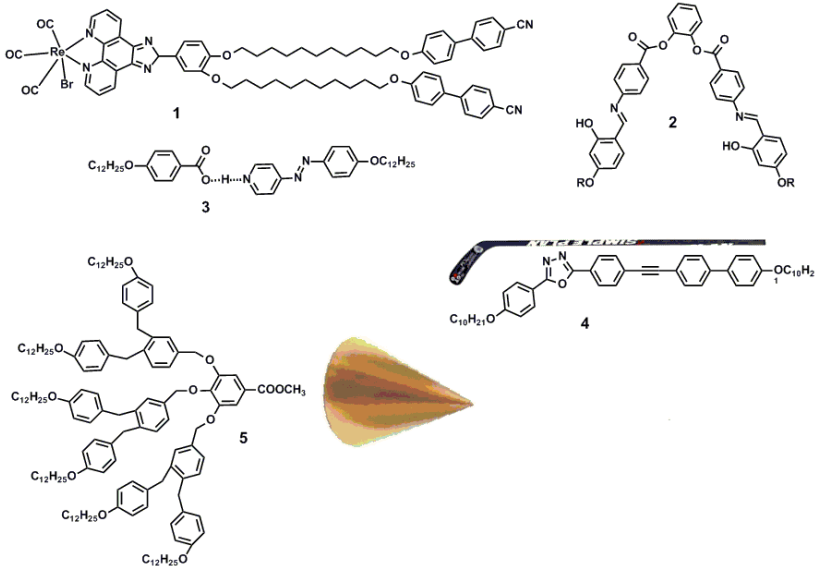


**Figura 12.** Representação esquemática do empacotamento das moléculas em mesofases esmética C polares antiferroelétrica e ferroelétrica, respectivamente.

### 1.2.4 Cristais Líquidos Não-convencionais

O interesse na síntese de novos materiais funcionais que possuem propriedades líquido-cristalinas tem aumentado nos últimos anos, com isso também surgiram novas moléculas mesógenas ditas não convencionais. Esses compostos mesógenos possuem uma arquitetura molecular diferente das moléculas tradicionais, porém apresentam o mesmo tipo de mesofase dos calamíticos ou discóticos.

Na Figura 13 estão representados alguns tipos de moléculas não convencionais, como: metalomesógenos (1),<sup>35</sup> forma de V (2),<sup>36</sup> estrutura formada por ligação de hidrogênio (3),<sup>37-38</sup> *hockey stick* (4),<sup>39</sup> forma de cone (5),<sup>19</sup> entre outras.



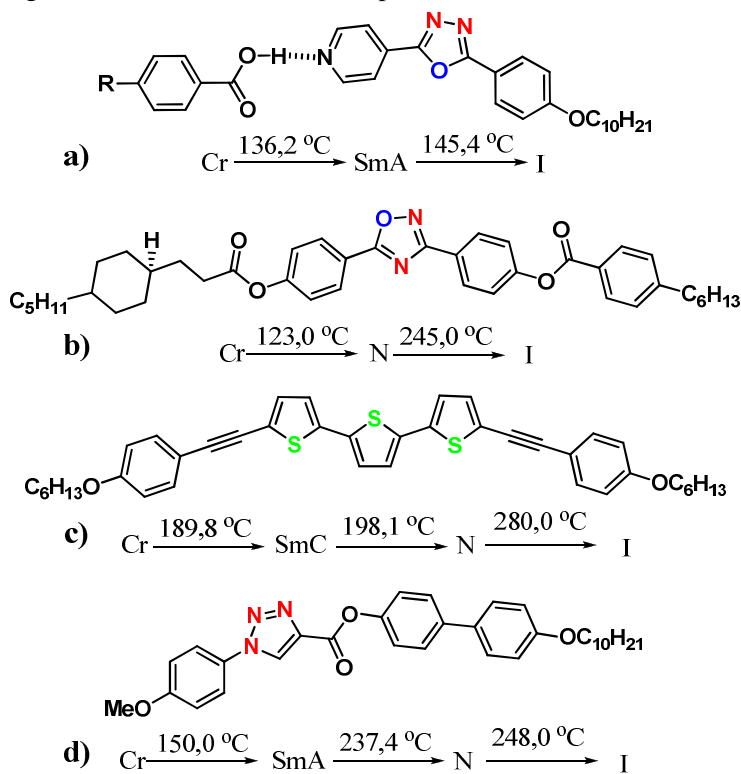
**Figura 13.** Exemplo de cristais líquidos não-conventionais.

### 1.3 FUNCIONALIZAÇÕES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

A procura incessante por mesógenos fez com que surgissem novos compostos com propriedades líquido-cristalinas, contendo uma grande variedade de estruturas químicas, almejando sempre propriedades que possam ser aplicadas na área tecnológica e biológica.<sup>40</sup> Uma das propriedades bastante visadas é a luminescência.

Nos últimos anos, uma vasta gama de materiais emissivos tem sido relatada na literatura, na utilização em materiais eletroluminescentes. Esses materiais possuem um enorme potencial para aplicações em tecnologias modernas, tais como: sondas de fluorescência,<sup>41</sup> sensores eletro-ópticos,<sup>42</sup> iluminações e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs),<sup>43</sup> entre outros.<sup>44</sup> Para obter mesógenos que apresentem as propriedades citadas acima, normalmente são utilizadas moléculas altamente conjugadas eletronicamente.<sup>45</sup> A utilização de heterociclos, bem como a introdução de grupos funcionais nas unidades centrais dos

cristais líquidos, possibilita o *design* de diferentes mesógenos com geometrias variadas, promovendo alterações na polarização e maior conjugação. Isto, por sua vez, acaba influenciando diretamente no comportamento das propriedades mesomórficas, térmicas e ópticas dos compostos. Na Figura 14 estão representados alguns exemplos de mesógenos contendo heterociclos, reportados na literatura.



**Figura 14.** Mesógenos com diferentes heterociclos: a) 1,3,4-oxadiazol,<sup>46</sup> b) 1,2,4-oxadiazol,<sup>47</sup> c) tiofeno<sup>48</sup> e d)1,2,3-triazol.<sup>49</sup>

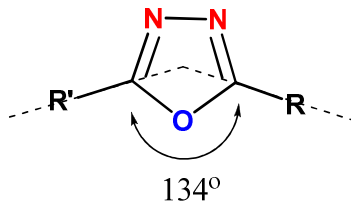
### 1.3.1 Heterociclos de Cinco Membros

Os heterociclos de cinco membros têm recebido uma atenção especial nos últimos anos, devido sua versatilidade em obtenção de novos materiais funcionais. Esses heterociclos são utilizados na

confeção de cristais líquidos termotrópicos, devido a sua capacidade em apresentar dipolos lateral e/ou longitudinal, proporcionados pelos heteroátomos constituintes do anel.<sup>50</sup> Também quando são dissubstituídos podem apresentar certa curvatura, proporcionando um desvio da linearidade e podendo favorecer o surgimento de propriedades ópticas e mesógenas com um grande potencial para aplicações tecnológicas.<sup>51-53</sup>

### 1.3.2 Heterociclo 1,3,4-oxadiazol

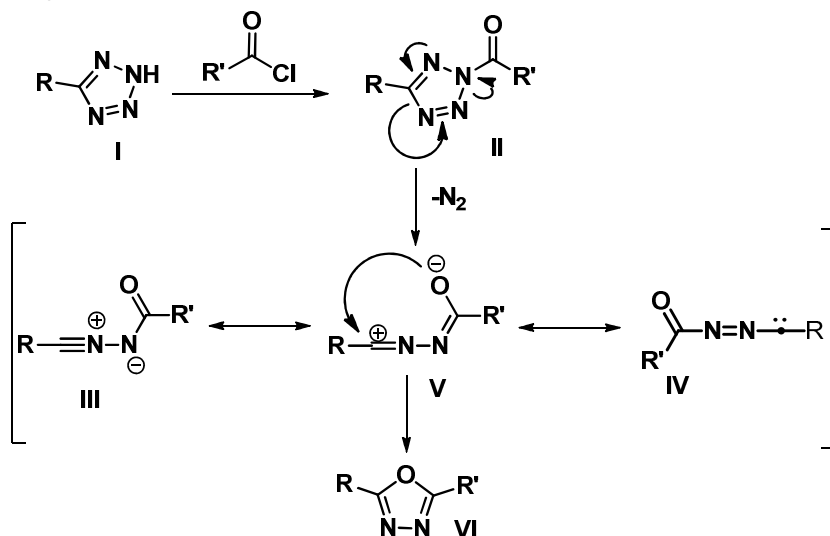
O 1,3,4-oxadiazol é um anel aromático de cinco membros, constituído de dois nitrogênios e um oxigênio. Quando dissubstituído na posição 2 e 5 possui um ângulo aproximado de  $134^\circ$  entre os substituintes (Figura 15).<sup>53</sup> Os derivados desse heterociclo podem apresentar uma diversificada gama de aplicações, tais como: analgésicos, diuréticos, herbicidas, bactericidas, entre outros.<sup>54-55</sup> Também possuem a característica de apresentar uma elevada estabilidade térmica e de serem bons fluoróforos.<sup>56-57</sup> O 1,3,4-oxadiazol torna-se assim, um importante heterociclo na confeção de novos materiais funcionais avançados, possuindo um enorme potencial para aplicações em dispositivos orgânicos, como: polímeros luminescentes,<sup>58</sup> semicondutores, dispositivos emissores de luz (OLED), entre outros.<sup>59-60</sup>



**Figura 15.** Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

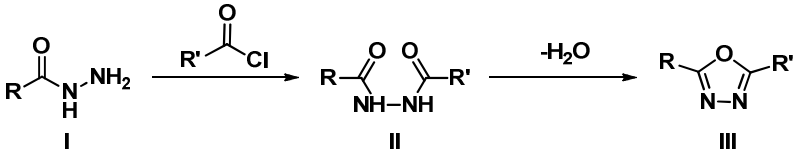
Há várias metodologias descritas na literatura para obter o heterociclo 1,3,4-oxadiazol,<sup>61</sup> contudo há duas metodologias mais utilizadas devido as suas praticidades. A primeira está representada no

Esquema 1 e pode ser obtida através da reação de Huisgen,<sup>62</sup> entre ariltetrazol **I** e um cloreto de ácido, em piridina. O processo envolve duas etapas: na primeira, ocorre o ataque nucleofílico do nitrogênio do tetrazol sobre a carbonila do cloreto de ácido, gerando o intermediário **II**. Posteriormente, há um rearranjo com eliminação do nitrogênio levando a formação do intermediário **III**, estabilizado por ressonância nas formas canônicas **IV** e **V**. Em seguida, ocorre um ataque do oxigênio sobre o carbocátion formando o heterociclo 1,3,4-oxadiazol **VI**.



**Esquema 1.** Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol.

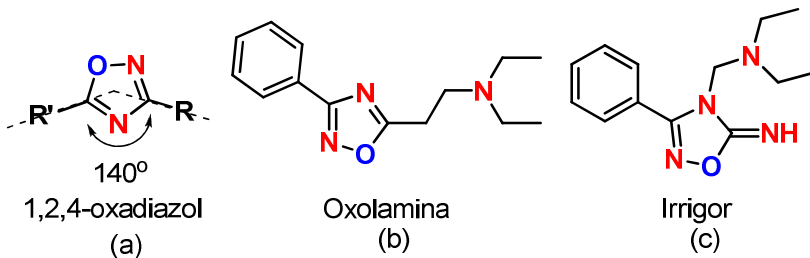
A segunda metodologia está demonstrada no Esquema 2. Inicialmente, um cloreto de ácido reage com um derivado de hidrazida **I** para formar o intermediário dialcilhidrazina **II**. Em seguida, o composto **III** é formado pela reação de ciclodesidratação, utilizando um agente desidratante, podendo ser: POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



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

### 1.3.3 Heterociclo 1,2,4-oxadiazol

O heterociclo 1,2,4-oxadiazol é um anel de cinco membros, possuindo em sua estrutura três heteroátomos, dois de nitrogênio e um de oxigênio. Quando substituído na posição 2 e 5 possui um ângulo aproximadamente de  $140^\circ$  entre os substituintes (Figura 16a).<sup>63</sup> Os derivados do 1,2,4-oxadiazol passaram a ganhar atenção a partir de 1950, quando foi descoberto seu potencial biológico. Na década de 60, vários fármacos ganharam destaque, tais como: oxolamina (anti-inflamatório (Figura 16b))<sup>64-65</sup> e irrigor (vasodilatador coronariano e anestésico (Figura 16c)), entre outros.<sup>66-67</sup>



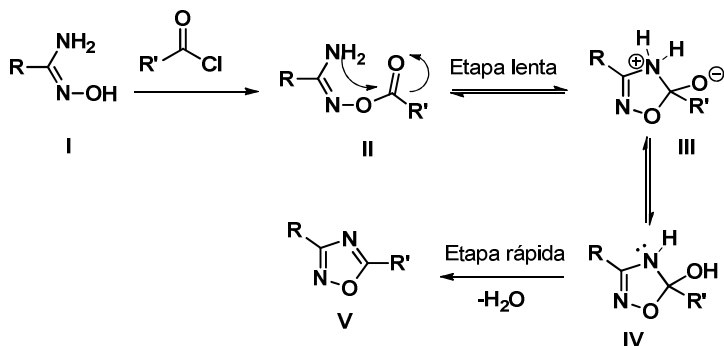
**Figura 16.** Derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

O 1,2,4-oxadiazol também vem ganhando destaque na química dos materiais funcionais avançados. Alguns pesquisadores vêm utilizando esse heterociclo como núcleo central para obter cristais líquidos ferroelétricos,<sup>68</sup> cristal líquido iônico,<sup>69</sup> polímeros líquido cristalinos,<sup>70</sup>

líquidos iônicos<sup>71</sup> e polímeros.<sup>72</sup> Muitos desses materiais apresentam propriedades fotoluminescentes.

Devido à importância dos derivados do 1,2,4-oxadiazóis, várias metodologias foram desenvolvidas para sintetizar esse heterociclo.<sup>73</sup> Estas metodologias podem ser resumidas em duas principais: 1) cicloadição 1,3-dipolar de *N*-óxidos de nitrila; e 2) *via aldoxima* com formação de uma *O*-acilamidoxima seguida da sua desidratação. Geralmente, a principal limitação da escolha entre estas duas metodologias muitas vezes está ligada a uma questão de disponibilidade dos precursores.<sup>63</sup>

A reação para formação do 1,2,4-oxadiazol geralmente ocorre entre um cloreto de ácido e uma hidroxilamina.<sup>74</sup> A representação de seu mecanismo encontra-se no Esquema 3.<sup>75</sup> Inicialmente, o cloreto de acila sofre um ataque nucleofílico da amidoxima **I**, formando o intermediário **II**. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico intramolecular sobre o carbono da carbonila, levando a formação do intermediário **III**. Posteriormente, ocorre prototropismo obtendo o intermediário **IV** e a eliminação de H<sub>2</sub>O com a formação do 1,2,4-oxadiazol **V**.



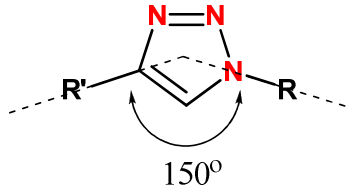
**Esquema 3.** Mecanismo proposto da formação do 1,2,4-oxadiazol.

### 1.3.4 Heterociclo 1,2,3-triazol

O 1,2,3-triazol é um heterociclo de cinco membros, possuindo três heteroátomos de nitrogênio em sua estrutura. Quando dissubstituído apresenta um ângulo de 150° (Figura 17).<sup>25</sup> Este heterociclo foi sintetizado pela primeira vez em 1888 por Pechmann.<sup>76</sup> A partir desta

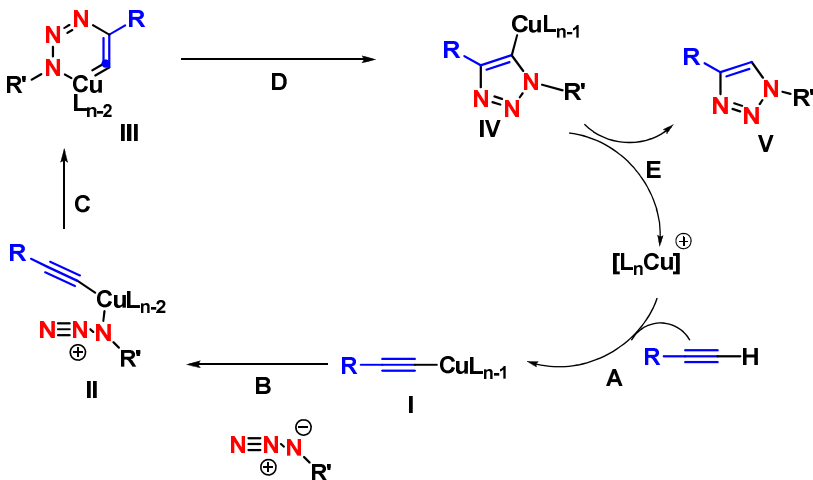


data, o interesse na incorporação do anel 1,2,3-triazol em diferentes classes de compostos foi estimulada pelas descobertas da sua atividade biológica anti-HIV,<sup>77</sup> antibacteriana,<sup>78</sup> antifúngica,<sup>79</sup> anticancerígena<sup>80</sup> e agentes antivirais.<sup>80</sup> Derivados desse heterociclo também têm sido usados numa ampla área de pesquisa tecnológica, incluindo óptica não-linear (NLO),<sup>81</sup> diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs),<sup>82</sup> materiais poliméricos<sup>83</sup> e cristais líquidos.<sup>84-86</sup>



**Figura 17.** Heterociclo 1,2,3-triazol.

O mecanismo proposto por Sharpless<sup>87</sup> para formação do heterociclo 1,2,3-triazol está demonstrado no Esquema 4. Inicialmente, na etapa **A** ocorre a coordenação da espécie  $[L_nCu]^+$  com o alcino terminal, formando o acetileno de cobre (I) **I**. Em seguida (etapa **B**), o átomo de nitrogênio da azida liga-se ao átomo metálico de cobre substituindo um dos ligantes, obtendo a espécie **II**. Posteriormente (etapa **C**), ocorre a formação do anel de seis membros **III** e uma reorganização dos átomos desse heterociclo (etapa **D**), formando o intermediário **IV**. Por fim, há formação do heterociclo 1,2,3-triazol **V** mais estável. As energias envolvidas na formação dos intermediários **III** e **IV** são 8,3 e 3,2 kcal/mol, respectivamente. Estas energias são consideradas baixas se comparadas com as energias desta reação na ausência do catalisador de cobre, ou seja, processo puramente térmico (25,7 e 26,0 kcal/mol). Pois, as reações catalisadas por Cu possuem uma ordem de grandeza elevada se comparadas com as reações puramente térmicas.

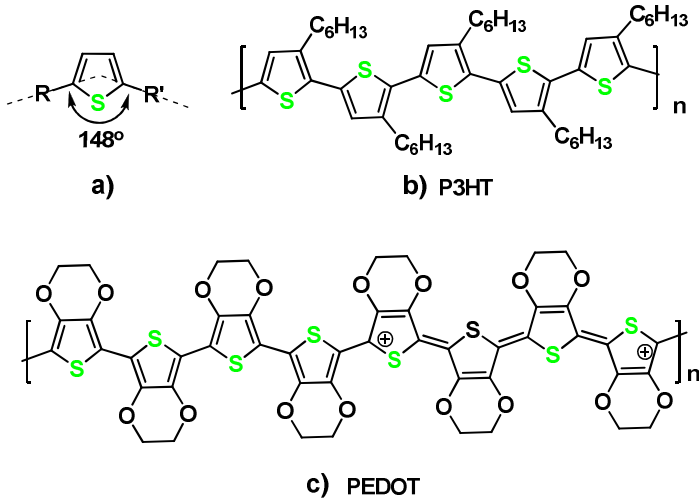


Esquema 4. Mecanismo proposto para formação do heterociclo 1,2,3-triazol.

### 1.3.5 Heterociclo Tiofeno

Tiofeno é um heterociclo de cinco membros, possuindo um heteroátomo de enxofre em sua estrutura. Quando dissustituído na posição 2 e 5 apresenta um ângulo aproximado de 148° (Figura 18a).<sup>88</sup> Os derivados do tiofeno dissustituído, que compõem sistemas com uma elevada conjugação apresentam um grande potencial em aplicações tecnológicas. Existem inúmeros trabalhos descritos na literatura relatando as aplicações de derivados do tiofeno em dispositivos orgânicos.<sup>89</sup> O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (Figura 18b) ainda permanece como o melhor semiconductor orgânico do tipo-p para a energia fotovoltaica. Muitos outros derivados do tiofeno conjugado têm desempenhado papéis importantes em diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromicos e sensores fotossensíveis.<sup>90</sup> O poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) (Figura 18c), combina uma condutividade elétrica ( $10^2$ - $10^3$  S cm<sup>-1</sup> no estado dopado) aliado a uma alta estabilidade. Este material é provavelmente um dos poucos condutores orgânicos utilizados industrialmente com uma vasta gama de aplicações.<sup>91-92</sup> Também, existem estudos muito interessantes de

mesógenos possuindo o tiofeno em suas estruturas, apresentando um grande potencial em aplicações tecnológicas.<sup>93</sup>



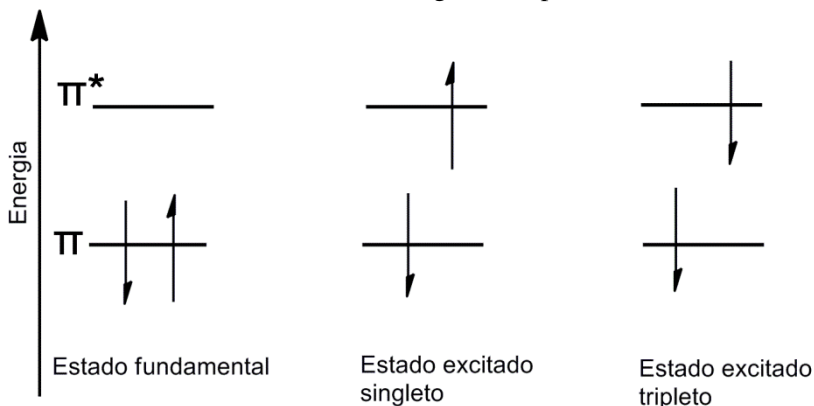
**Figura 18.** Representação do tiofeno e seus derivados, P3HT e PEDOT.

## 1.4 LUMINESCÊNCIA

A luminescência é a emissão de fótons nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho através da excitação eletrônica de uma espécie. O primeiro a introduzir a palavra luminescência foi o físico Eilhardt Wiedemann, em 1888. Outro importante pesquisador que deu uma contribuição significativa nessa área foi Jorge Gabriel Stokes, em 1852, através do estudo do sulfato de quinina. Stokes observou que suas amostras emitiam luz quando excitadas em determinado comprimento de onda. A diferença entre o comprimento de onda máximo de emissão e o de absorção é chamado deslocamento de Stokes, em sua homenagem.

A luminescência em materiais orgânicos ocorre devido às transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi - \pi^*$ . No estado eletrônico fundamental, sempre que dois elétrons ocuparem um mesmo orbital atômico ou

molecular, obrigatoriamente eles devem possuir spins opostos, sendo que nessas circunstâncias diz-se que eles estão ‘emparelhados’. Porém, quando um elétron é excitado para um orbital atômico ou molecular de mais alta energia, duas situações distintas podem acontecer. Na primeira delas, a excitação do elétron ocorre sem que haja alteração do seu spin original, sendo assim, o elétron promovido mantém o sentido de rotação (estado excitado singlete). Entretanto, no segundo caso a excitação do elétron ocorre mediante alteração do seu spin original, ou seja, ocorre uma mudança no sentido de rotação do elétron promovido (estado excitado tripleto). Porém, cabe ressaltar que um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto, mas pode atingir este estado mediante a inversão do elétron singlete, sendo esse processo chamado de cruzamento intersistemas. Na Figura 19 estão representados o estado fundamental e os estados excitados singlete e tripleto.



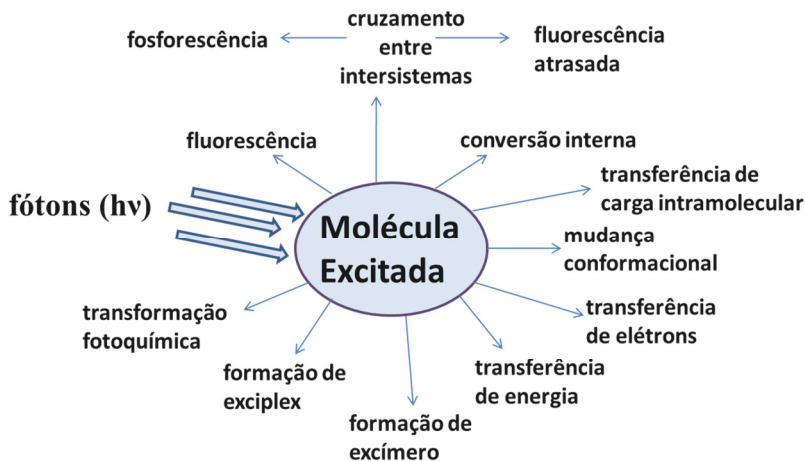
**Figura 19.** Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.

Os tipos de luminescência podem ser classificados de acordo com o modo de excitação, conforme demonstrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Tipos de luminescência e seus modos de excitação

Tipo de luminescência	Modo de excitação
Fotoluminescência (Fluorescência e fosforescência)	Absorção de fótons (luz)
Catodoluminescência	Radiação ionizante (raios-X, partículas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimioluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo bioquímico (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultra-som

Uma vez que uma molécula é excitada por absorção de fóton, ela pode retornar para seu estado fundamental com emissão fluorescente, porém outros caminhos de desexcitação são possíveis (Figura 20). Processos de conversão interna podem ocorrer por meio de retorno ao estado fundamental sem emissão de luz ou pelo processo de conversão intersistemas (possivelmente isto ocorra seguido de emissão fosforescência ou fluorescência atrasada). Outros caminhos de desexcitação como, transferência de energia ou de carga, formação de excímeros e exciplex estão associados com interações intermoleculares no estado excitado.



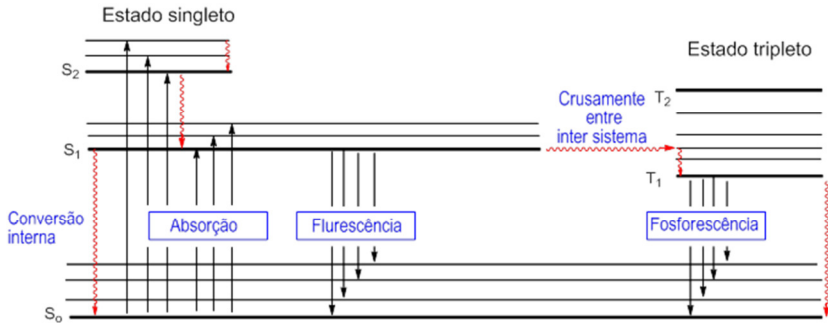
**Figura 20.** Possíveis caminhos de desexcitação de uma molécula excitada.<sup>94</sup>

Os compostos que apresentam o fenômeno da luminescência podem ser de diferentes tipos:

- ✓ Compostos inorgânicos: íon urânio ( $\text{UO}^{2+}$ ), íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ), vidros dopados (com Nd, Mn, Ce, Sn, Cu e Ag), cristais ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$  (ruBi)), etc.
- ✓ Compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, etc.), rodaminas, cumarinas, oxazimas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, tirosina, fenilalanina), etc.
- ✓ Complexos: de rutênio ( $\text{Ru}(\text{biPy})_3$ ), com íon lantanídeos, com agentes quelantes (8-hidroxiquinolina), etc.

O fenômeno da fotoluminescência é dividido em duas categorias: fosforescência e fluorescência. O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 21) ajuda a visualizar de forma simples os caminhos dos seguintes processos: absorção de fóton, conversão interna (ic), fluorescência e fosforescência.

As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia da molécula ou estado eletrônico, enquanto que as linhas finas são níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico.



**Figura 21.** Diagrama de Perrin-Jablonski.

Os estados de transição singlete são denominados S<sub>0</sub> (estado eletrônico fundamental), S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>n</sub> e o estado tripleto T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>n</sub>. A fluorescência ocorre entre os estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>), essas transições são “permitidas” e possuem uma curta duração de tempo (10<sup>-10</sup>-10<sup>-7</sup>s). A fosforescência é a emissão de fótons (luz) que ocorre através das transições “proibidas” por meio do cruzamento intersistema (isc), no qual se dá a inversão do spin, que é representado pelos estados eletrônicos (T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>). O tempo de duração para esta transição é de 10<sup>-6</sup>-1s.<sup>94</sup>

## OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Os compostos orgânicos  $\pi$ -conjugados emergiram como um tipo versátil de material funcional, devido suas propriedades ópticas e eletrônicas. Recentemente, investigações teóricas e experimentais revelaram detalhes com relação a forte influência da geometria e da estrutura química das moléculas nas propriedades mesomórficas e ópticas.

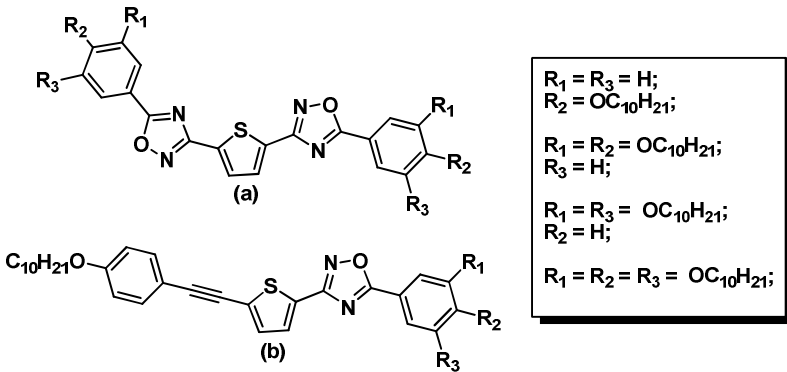
Tendo em vista o alto potencial tecnológico que este tipo de material apresenta, o presente trabalho de tese de doutorado tem por objetivo sintetizar moléculas que possam apresentar propriedades líquido-cristalinas, contendo diferentes heterociclos, como: 1,2,4 e 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol e tiofeno. Esses heterociclos têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, devido à sua grande aplicabilidade em dispositivos orgânicos.

A presença dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol conectado ao tiofeno pode ocasionar mudanças significativas nesses materiais tais como: polarizabilidade da molécula, momento dipolar, ângulo de substituição, influenciando também nas propriedades mesomórficas e térmicas entre outras. Em virtude disso, foram planejadas três séries de compostos capazes de apresentar propriedades líquido-cristalinas possuindo esses heterociclos em suas estruturas.

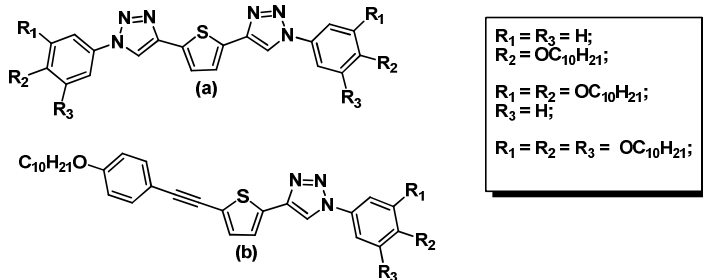
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejar, sintetizar e caracterizar novos derivados do tiofeno 2,5-dissubstituído simétricos e não simétricos, contendo os heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol (Figuras 22 e 23), onde serão variadas as cadeias alifáticas, com a finalidade de compreender melhor a relação entre a estrutura química e o comportamento mesomórfico, térmico e óptico;



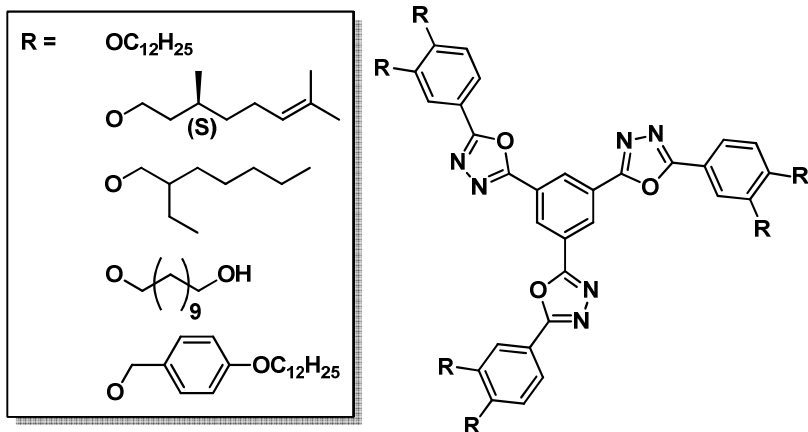


**Figura 22.** Compostos-alvos derivado do heterociclo 1,2,4-oxadiazol simétricos (a) e não-simétricos (b).



**Figura 23.** Compostos finais derivados do heterociclo 1,2,3-triazol simétricos (a) e não-simétricos (b).

- Planejar, sintetizar e caracterizar de cristais líquidos discóticos fluorescentes com eixo de simetria  $C_3$ , contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (Figura 24), variando o tipo de cadeia alifática. Tendo por finalidade mesofases colunares com diferentes faixas de temperaturas.



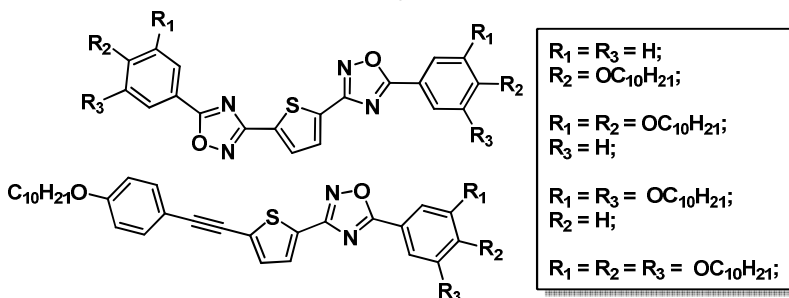
**Figura 24.** Moléculas discóticas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

- Caracterizar a estrutura de cada intermediário e produto final através de técnicas espectroscópicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectrometria de massas; ponto de fusão e análises elementar;
- Estudar as propriedades ópticas dos materiais através de medidas espectrométricas de absorção no UV-vis, luminescência e rendimento quântico;
- Estudar o perfil termodinâmico dos cristais líquidos através de TGA e DSC, também os estudos de organização molecular ou estrutural do mesomorfismo através de XRD;

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 SÍNTESES DOS DERIVADOS DO TIOFENO CONTENDO O HETEROCICLO 1,2,4-OXADIAZOL

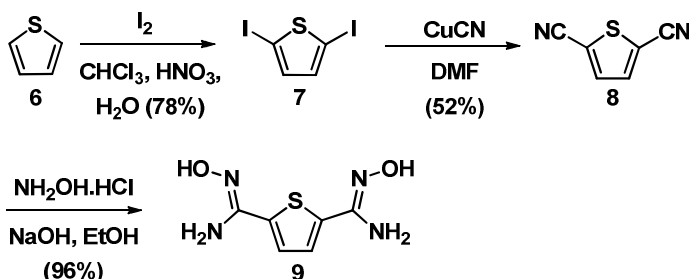
Os heterociclos 1,2,4-oxadiazol e o tiofeno, como já mencionado, podem apresentar interessantes propriedades mesomórficas e ópticas, influenciadas pela curvatura que os mesmos proporcionam à molécula. Assim, foi planejada uma séries de compostos simétricos com o heterociclo do tiofeno na unidade central, conectado a dois heterociclos 1,2,4-oxadiazol. Nos compostos não-simétricos foi utilizado uma tripla ligação como espaçador, substituindo um dos heterociclos do 1,2,4-oxadiazol (Figura 25).



**Figura 25.** Compostos-alvos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

### 3.1.1 Síntese dos Compostos 1,2,4-Oxadiazol Simétricos

Para obter os compostos-alvo simétricos foi sintetizada a parte central dessas moléculas, conforme demonstrado no Esquema 5. O tiofeno **6** foi diiodado utilizando o método Barker<sup>73</sup> com algumas modificações, obtendo 78% de rendimento do 2,5-diiodotiofeno **7**. Em seguida, através de uma reação de substituição nucleofílica utilizando cianeto de cobre, obteve-se a dinitrila **8**. A obtenção da mesma foi confirmada pelo padrão de substituição observado no RMN de <sup>1</sup>H, onde observou-se um singlete com deslocamento químico para campo magnético mais baixo em 7,63 ppm se compararmos com o diiodo **7**, que apresentou um singlete em 6,94 ppm. A análise de IV também auxiliou na identificação do grupo nitrila para o composto **8**, na qual foi observada uma banda intensa na região de 2230 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento da CN. Posteriormente, obteve-se a diamidoxima **9** através da reação da dinitrila **8** com NH<sub>2</sub>OH.HCl, NaOH em meio etanólico, com excelente rendimento de 96%.

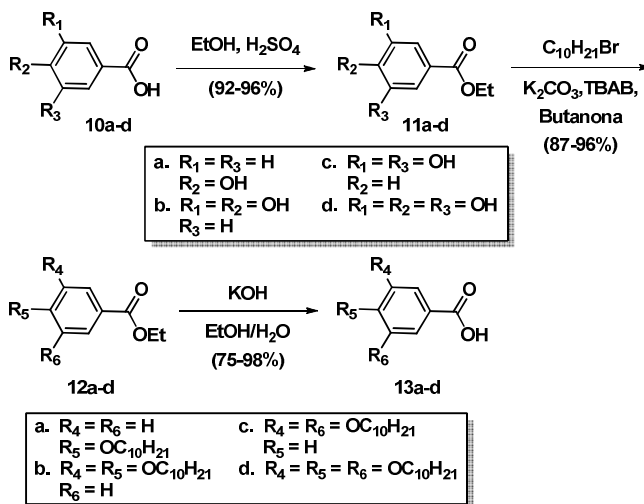


Esquema 5. Rota sintética da 2,5-diamidoximatiofeno **9**.

Uma das evidências da formação do 2,5-diamidoximatiofeno (**9**) foi através da análise de IV, pois observou-se o desaparecimento da banda intensa na região de 2230 cm<sup>-1</sup>, característica do grupo nitrila.

Após obter a unidade central (2,5-diamidoximatiofeno **9**) das moléculas-alvo partiu-se para síntese das unidades laterais. Os ácidos alquilados **13a-d** foram obtidos pela mesma rota sintética, representada no Esquema 6. Inicialmente, os ácidos foram esterificados através da

esterificação de Fischer, utilizando o etanol ao mesmo tempo como solvente e reagente na presença do ácido sulfúrico concentrado, como catalisador. O rendimento apresentado dessas esterificações foi em torno de 85% a 96%. Em seguida, os ésteres foram *O*-alquilados *via* reação de eterificação de Willianson, utilizando 1-bromodecano,  $K_2CO_3$  e butanona como solvente, com rendimentos na faixa de 87-96%. O catalisador TBAB (brometo de tetrabutilamônio) foi utilizado nas alquilações para os compostos que possuíam duas ou mais hidroxilas. Na etapa posterior, os ésteres foram hidrolisados resultando nos ácidos desejados **13a-d** com rendimentos na faixa de 75-98%.

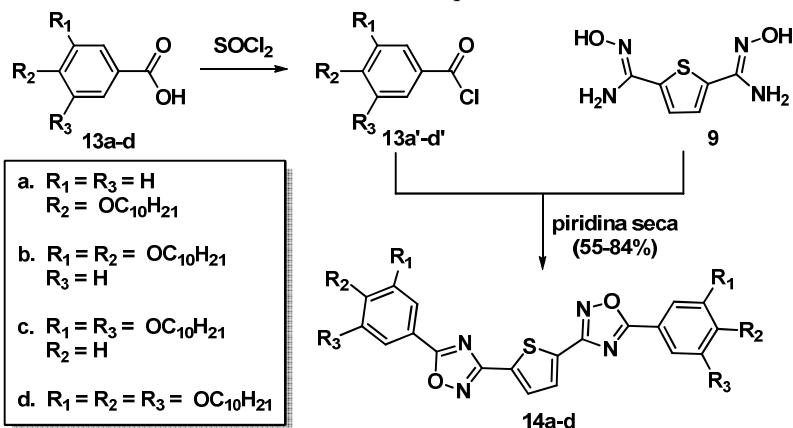


**Esquema 6.** Rota sintética utilizada para a síntese dos ácidos carboxílicos **13a-d**.

Após ter sintetizado os ácidos carboxílicos (mono, di e tri alquilados) (**12a-d**) e a unidade central (2,5-diamidoximatiofeno **9**) foram sintetizados os compostos finais simétricos derivados do 1,2,4-oxadiazol (**14a-d**).

Inicialmente, os ácidos carboxílicos foram reagidos com cloreto de tionila formando os respectivos cloretos de ácidos carboxílicos. Os mesmos não foram isolados, simplesmente foi removido o excesso de

cloreto de tionila no rotaevaporador, logo em seguida foram reagidos com diamidoxima **9** em piridina seca formando os compostos simétricos **14a-d**, com rendimentos de 55-84% (Esquema 7).

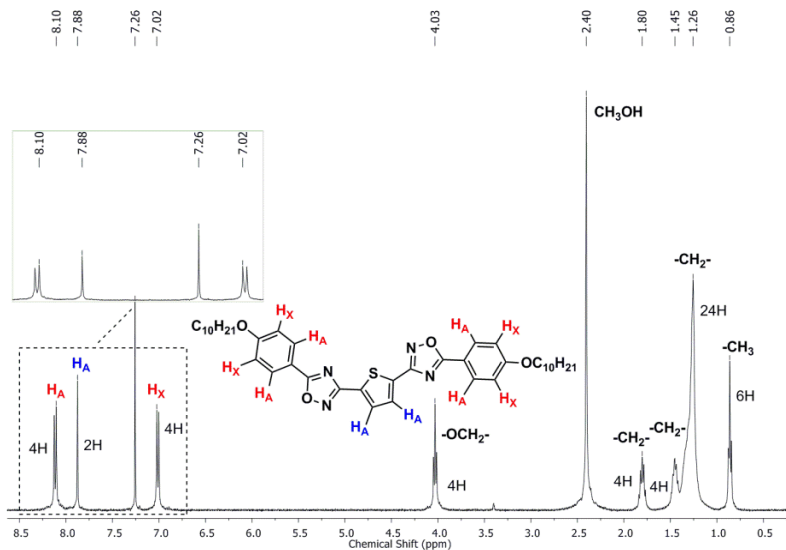


**Esquema 7.** Rota sintética para obtenção dos compostos finais simétricos 1,2,4-oxadiazol (**14a-d**).

Todos os compostos finais foram caracterizados devidamente por ponto de fusão, técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-<sup>13</sup>C) e espectrometria de massas, com exceção do composto **14a**, pois devido à sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, não foi possível fazer a análise de RMN <sup>13</sup>C. Foram feitas algumas tentativas sem sucesso para aumentar a solubilidade do composto, como: troca de solvente deuterado, mistura de solvente deuterado e análise com variação de temperatura. Para todos os espectros de ressonância magnética nuclear deste trabalho, os deslocamentos químicos dos picos foram ajustados em função do solvente deuterado. Os dados dessas análises estão descritos na parte experimental deste trabalho.

A seguir serão discutidos os espectros de RMN de <sup>1</sup>H para os compostos **14a-d**. A Figura 26 apresenta o espectro de hidrogênio para o composto **14a**, feito em CDCl<sub>3</sub> e duas gotas de CD<sub>3</sub>OD. A mistura de solventes foi necessária para aumentar a solubilidade da amostra. Na região aromática é observado para o anel benzênico um sistema de spin

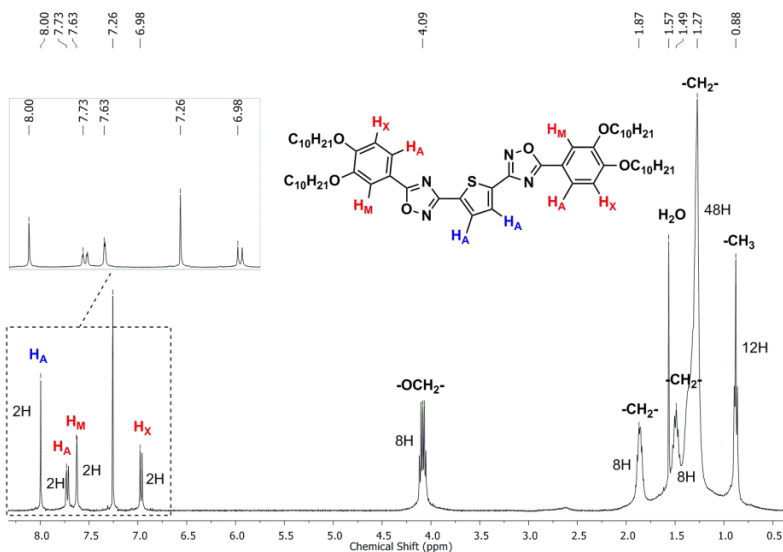
semelhante de primeira ordem  $A_2X_2$ . O espectro apresenta em 8,10 ppm um dubleto, atribuído ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  com os hidrogênios  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,9$  Hz). Também apresenta um dubleto na região de 7,02 ppm, atribuído ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  com os hidrogênios  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,9$  Hz). O tiofeno apresenta um sistema do tipo  $A_2$ , um singlete em 7,88 ppm, referente aos hidrogênios  $H_A$  da unidade central. O multiplete observado em 4,03 ppm é referente aos hidrogênios alfa ao oxigênio das cadeias alquílicas ( $-OCH_2-$ ). Os demais sinais existentes na região de 1,80-0,86 ppm são atribuídos aos diferentes hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 26.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  e duas gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$  para o composto 2,5-*bis*{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14a**). Na parte superior esquerda da figura está representada a ampliação dos picos situados na região aromática.

No espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **14b** (Figura 27), podemos observar um sistema de spin do tipo  $A_2$  para o tiofeno, apresentando um singlete na região de 8,00 ppm referente aos hidrogênios  $H_A$ . Nos anéis benzênicos é observado um sistema do tipo AMX, apresentando um

duplo dubleto na região de 7,73 ppm, que é atribuído ao acoplamento entre os hidrogênios  $H_A$  e  $H_X$  ( $J_{AX} = 8,6$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_M$  ( $J_{AM} = 1,8$  Hz). O dubleto em 6,98 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_A$  ( $J_{XA} = 8,6$  Hz). Em 7,73 ppm observa-se um dubleto referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$  com  $H_A$  ( $J_{MA} = 1,8$  Hz). O multipletto em 4,09 ppm é referente aos hidrogênios adjacentes ao oxigênio das cadeias alquílicas ( $-OCH_2-$ ). Na região de campo mais alto entre 1,87-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.

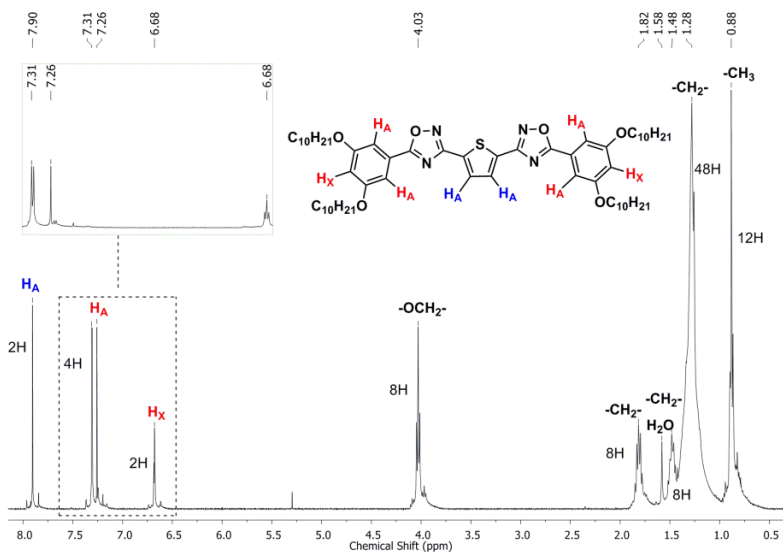


**Figura 27.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 2,5-bis{5-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14b**). No detalhe da figura encontra-se a ampliação dos sinais situados na região aromática.

O espectro de hidrogênio do composto **14c** está representado na Figura 28. O heterociclo tiofeno apresentou um sistema de spin do tipo  $A_2$ , o singlete observado em 7,90 ppm é referente aos hidrogênios  $H_A$ . Os anéis benzênicos apresentaram um sistema de spin do tipo  $A_2X$ , observou-se um dubleto em 7,31 ppm é atribuído ao acoplamento entre os hidrogênios  $H_X$  e  $H_A$ , possuindo uma constante de acoplamento de  $J_{XA} = 2,2$  Hz. O outro hidrogênio do anel aromático  $H_X$  aparece como um tripuleto em 6,68 ppm, com uma constante de acoplamento de  $J_{XA} =$

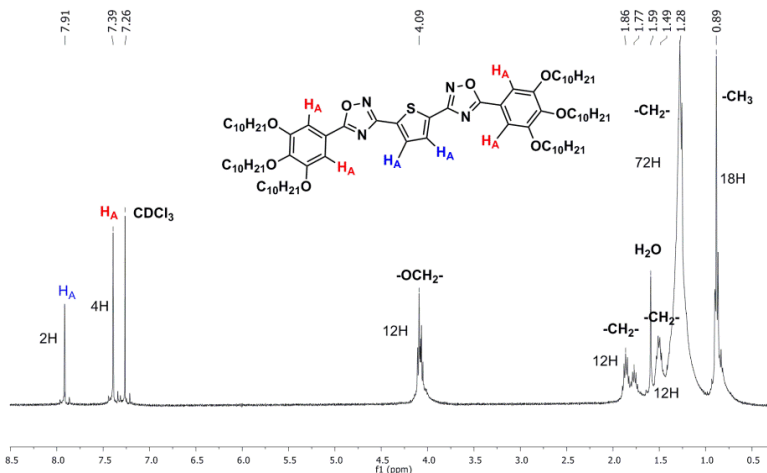


2,2 Hz. O multipeto em 4,03 ppm é referente aos hidrogênios alfa ao oxigênio das cadeias alquílicas (-OCH<sub>2</sub>-). Os demais hidrogênios das cadeias alifáticas encontram-se na região entre 1,82-0,88 ppm.



**Figura 28.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> para o composto 2,5-bis{5-[3,5-bis(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14c**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,32-6,67 ppm.

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **14d** está representado na Figura 29. O tiofeno apresenta um sistema de spin do tipo A<sub>2</sub>, em 7,90 ppm é referente aos hidrogênios H<sub>A</sub>. Os anéis benzênicos também apresentaram um sistema de spin do tipo A<sub>2</sub>, em 7,39 ppm um singlete referente aos hidrogênios H<sub>A</sub>. Na região de 4,09 ppm aparece um multipeto referente aos hidrogênios adjacentes ao oxigênio das cadeias alquílicas (-OCH<sub>2</sub>-). Os sinais entre 1,86 ppm e 0,89 ppm são referentes aos demais hidrogênios das cadeias alifáticas.

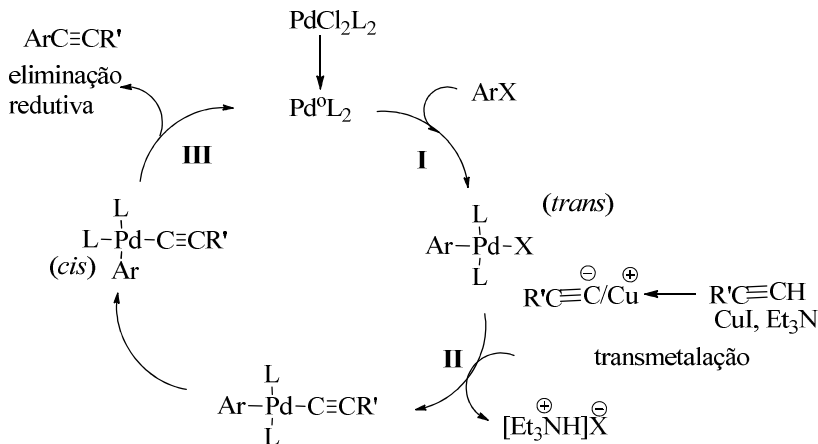


**Figura 29.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> para o composto 2,5-bis{5-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14d**).

### 3.1.2 Síntese Derivados do Tiofeno Dissubstituído Não-simétrica

Após sintetizar e caracterizar devidamente os compostos derivados do tiofeno com dissubstituição simétrica, os compostos não-simétricos foram preparados com o intuito de estudar o efeito da substituição de um heterociclo 1,2,4-oxadiazol por uma ligação tripla C≡C.

A metodologia utilizada para adicionar a ligação tripla envolve o acoplamento cruzado de Sonogashira (Sonogashira-Tohda-Hagihara) entre um alcino terminal e um haleto de arila.<sup>95</sup> A reação de acoplamento de Sonogashira se tornou um dos mais poderosos métodos sintéticos para formar ligações entre carbono do tipo C(sp<sup>2</sup>)-C(sp). Essa metodologia possibilita obter, de uma forma direta, aril alcinos e eninos conjugados que são amplamente utilizados como precursores para produtos farmacêuticos, produtos naturais, e materiais orgânicos.<sup>96</sup> O mecanismo não é totalmente conhecido, porém encontra-se descrito na literatura um ciclo catalítico para auxiliar a compreensão deste acoplamento (Figura 30).<sup>95, 97</sup>

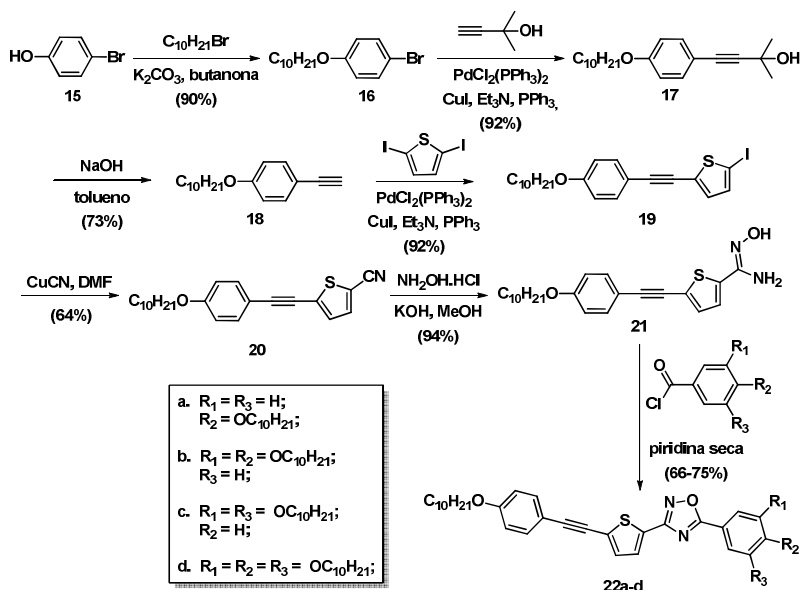


**Figura 30.** Representação do ciclo catalítico do acoplamento de Sonogashira.

O ciclo catalítico envolve uma sequência de etapas a partir do Pd(0), o qual é reduzido *in situ*. Em uma primeira etapa ocorre uma adição oxidativa do haleto de arila (ArX) à espécie de Pd(0) (I), sendo o metal oxidado a Pd(II), formando assim um complexo *trans*. Na segunda etapa (II) ocorre a transmetalacão, na qual o nucleófilo acetileno ataca o complexo que, em seguida, passa para a conformação *cis*. Por último, na etapa III, ocorre a eliminação redutiva, regenerando o Pd(0).

A seguir será apresentada a rota sintética para obtenção dos compostos finais não-simétricos derivados do 1,2,4-oxadiazol (Esquema 8). Inicialmente, o 4-bromofenol **15** foi alquilado utilizando 1-bromodecano, carbonato de potássio em butanona, resultando no 4-dexiloxibromobenzeno **16**. Na próxima etapa, foi utilizada a reação do acoplamento de Sonogashira,<sup>98</sup> entre o brometo **16** e o alcino 2-metil-3-butin-2-ol (reagente comercial), catalisado por PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obtendo assim o acoplamento C-C, composto **17**. Este sofreu uma eliminação em meio básico, (NaOH) gerando o alcino terminal **18**. O composto **19** foi sintetizado através da reação de acoplamento de Sonogashira, sendo utilizado três equivalentes do 2,5-diiodotiofeno **6**, para garantir que o produto majoritário obtido fosse o monoacoplamento. Em seguida,

realizou-se uma interconversão do grupo funcional de I a –CN obtendo o composto **20**, a fim de preparar a amidoxima correspondente. A amidoxima **21** foi preparada através da reação entre o composto **20** com NH<sub>2</sub>OH.HCl, KOH em metanol com rendimento (94%). Os compostos finais **22a-d** foram obtidos reagindo o 5-{-[4-(deciloxi)fenil]etinil}-tiofeno-2-amidoxima **21** com os respectivos cloretos de ácidos, previamente preparados. Os rendimentos destes compostos ficaram na faixa de 66-75%.

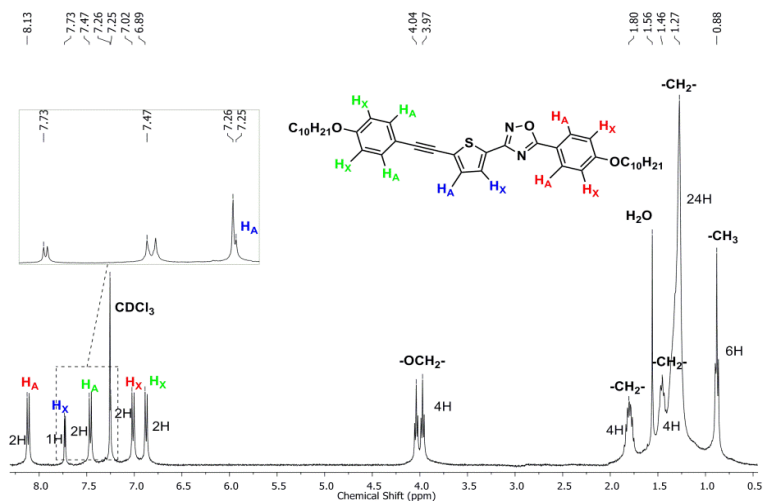


**Esquema 8.** Rota sintética para obtenção dos compostos não-simétricos derivados do 1,2,4-oxadiazol **22a-d**.

Os compostos não-simétricos derivados do tiofeno, **22a-d** foram devidamente caracterizados por ponto de fusão e espectroscopias de IV, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C e assim como espectrometria de massas. A seguir serão discutidos os RMN-<sup>1</sup>H para os compostos não-simétricos finais **22a-d**.

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **22a** está representado na Figura 31. Na região aromática é observado para os dois anéis benzênicos um sistema de spin semelhante de primeira ordem A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. O anel benzênico conectado ao heterociclo 1,2,4-oxadiazol, apresentou em

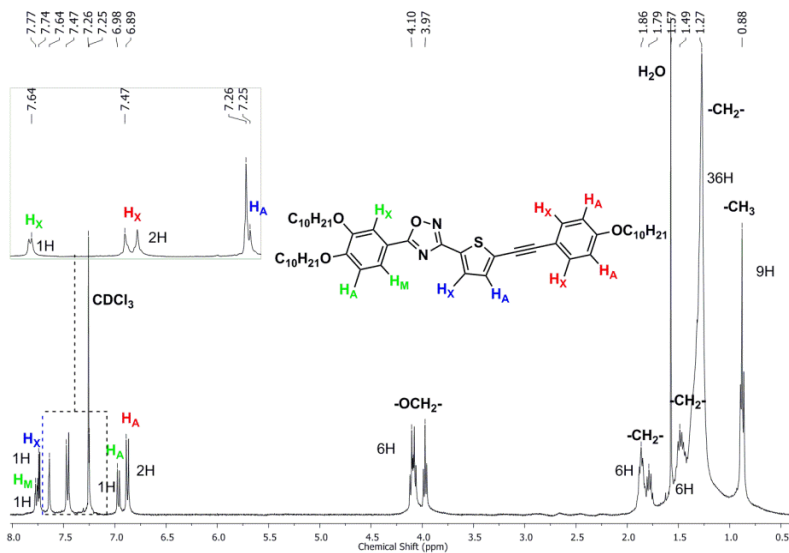
8,13 ppm um duplete referente aos hidrogênios  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,6$  Hz) , o qual acopla com os hidrogênios  $H_X$ . Em 7,02 ppm apresenta um duplete atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,6$  Hz) com o  $H_A$ . O heterociclo tiofeno apresenta um sistema de spin do tipo AX, observa-se na região de 7,73 ppm um duplete referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  ( $J_{XA} = 3,9$  Hz) com  $H_A$ , o sinal em 7,25 ppm atribuído ao hidrogênio  $H_A$  que está parcialmente encoberto pelo pico do solvente ( $\text{CDCl}_3$ ). O anel benzênico conectado à tripla ligação apresenta dois dubletos em 7,47 e 6,89 ppm, referente ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,6$  Hz) e  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,6$  Hz). Na região de 4,04-3,97 ppm nota-se dois tripletos atribuídos aos hidrogênios adjacentes ao oxigênio ( $-\text{OCH}_2-$ ) das cadeias alquílicas. Em campo mais alto 1,80-0,88 ppm aparecem os sinais referentes aos hidrogênios restantes das cadeias alquílicas.



**Figura 31.** Espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22a**). No detalhe, ampliação da região 7,74-7,24 ppm.

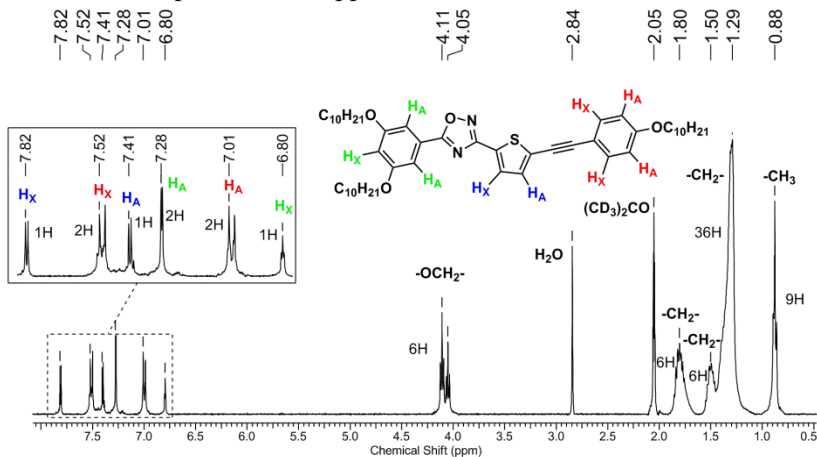
O espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  do composto **22b** (Figura 32) apresenta um sistema do tipo  $\text{A}_2\text{X}_2$  referente ao anel benzênico conectado a tripla

ligação. Os dois dubletos em 7,47 ppm e 6,89 ppm são referentes aos acoplamentos dos hidrogênios  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,6$  Hz) e  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,6$  Hz). O heterociclo tiofeno apresenta um dubleto em 7,74 ppm ( $J_{XA} = 3,9$  Hz) referente ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  com  $H_A$ , o outro pico em 7,25 ppm é atribuído ao hidrogênio  $H_A$ , o qual está parcialmente sobreposto ao pico do  $CDCl_3$ . Os hidrogênios do anel benzênico conectado ao heterociclo 1,2,4-oxadiazol, apresentam um sistema de spin do tipo AMX. O duplo dubleto em 7,77 ppm é atribuído ao hidrogênio  $H_M$  que acopla a longa distância com  $H_X$  ( $J_{MX} = 1,9$  Hz) e a curta distância com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,6$  Hz). Em 7,64 ppm ( $J_{XM} = 1,9$  Hz), um dubleto referente ao acoplamento dos hidrogênios a longa distância do  $H_X$  com  $H_M$ . Em 6,98 ppm ( $J_{MA} = 8,6$  Hz), um dubleto atribuído ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  com  $H_X$ . Na região de 4,10 e 3,97 ppm apresenta um multiplete e um triplete referente aos hidrogênios adjacentes ao oxigênio ( $-OCH_2-$ ) da cadeia alquílica. O restante dos hidrogênios das cadeias alifáticas ( $-CH_2-$ ) aparecem na região de 1,86-0,88 ppm.



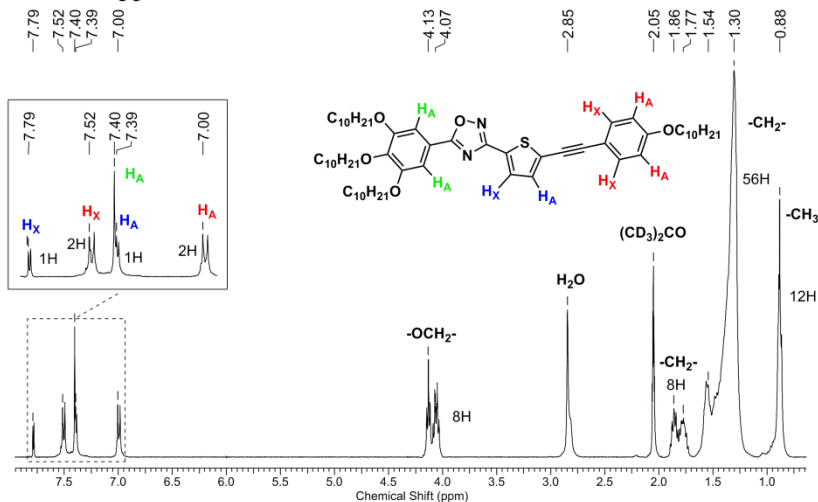
**Figura 32.** Espectro de RMN- $^1H$  (400 MHz) em  $CDCl_3$  para o composto 5-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22b**). No detalhe da figura, ampliação da região entre 7,65-7,24 ppm.

O espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **22c** está representado na Figura 33. Os hidrogênios do anel benzênico conectado ao heterociclo 1,2,4-oxadiazol observa-se um sistema de spin do tipo  $A_2X$  apresentando dois picos, um dubleto e um triplete em 7,28 e 6,80 ppm, referente ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  ( $J_{AX} = 2,3$  Hz) e  $H_X$  ( $J_{XA} = 2,3$  Hz). O heterociclo tiofeno é observado um sistema de spin do tipo  $AX$ , resultando em dois dubletos em 7,82 ppm e 7,41 ppm, atribuídos aos hidrogênios  $H_X$  ( $J_{XA} = 3,9$  Hz) e  $H_A$  ( $J_{AX} = 3,9$  Hz). O anel benzênico conectado a tripla ligação é observado como um sistema de spin do tipo  $A_2X_2$ , resultando em dois dubletos em 7,52 ppm e 7,01 ppm, referentes aos hidrogênios  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,9$  Hz) e  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,9$  Hz). Os tripletos em 4,11 e 4,05 ppm são referentes aos hidrogênios ( $-\text{OCH}_2-$ ) adjacentes aos oxigênios das cadeias alquílicas. Os hidrogênios restantes das cadeias alquílicas ( $-\text{CH}_2-$ ) apresentaram picos na região entre 1,80-1,29 ppm. Os hidrogênios das metilas ( $-\text{CH}_3-$ ) aparecem como um multipletto em 0,88 ppm.



**Figura 33.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$  para o composto 5-[3,5-bis(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22c**). No canto superior esquerdo, ampliação da região entre 7,83-6,79 ppm.

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **22d** está representado na Figura 34. O anel benzênico conectado ao heterociclo 1,2,4-oxadiazol apresenta um sistema de spin do tipo A<sub>2</sub>, resultando em um singlete em 7,40 ppm, referente aos hidrogênios H<sub>A</sub>. Para os hidrogênios do tiofeno observa-se um sistema do tipo AX, apresentando dois dubletos na região de 7,79 ppm e 7,40 ppm, atribuídos aos hidrogênios H<sub>X</sub> (J<sub>XA</sub> = 3,9 Hz) e H<sub>A</sub> (J<sub>AX</sub> = 3,9 Hz). Os hidrogênios do anel benzênico conectado a tripla ligação apresentaram um sistema de spin do tipo A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. Os dois dubletos em 7,52 ppm e 7,00 ppm são referente aos acoplamentos dos hidrogênios H<sub>A</sub> (J<sub>AX</sub> = 8,6 Hz) e H<sub>X</sub> (J<sub>XA</sub> = 8,6 Hz). Os hidrogênios adjacentes ao oxigênio das cadeias alquílicas (-OCH<sub>2</sub>-) apresentaram um tripleto em 4,13 ppm e um multipletto na região de 4,07 ppm. O restante dos hidrogênios das cadeias alifáticas (-CH<sub>2</sub>-) aparecem na região de 1,86-0,88 ppm.



**Figura 34.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>CO para o composto 3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-5-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol (**22d**). No detalhe, ampliação da região entre 7,79-6,99 ppm.



### 3.1.3 Caracterização de Mesofases e Propriedades Térmicas dos Derivados do Tiofeno Simétricos e Não-simétricos

Todos os compostos finais tiveram suas propriedades térmicas estudadas por análise termogravimétrica (TGA), microscopia óptica de luz polarizada com temperatura variável (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2.

Para os compostos simétricos **14a-d** e não simétricos **22a-d**, apresentaram boa estabilidade térmica, com decomposição acima de 300 °C. Dos oito compostos sintetizados, apenas dois apresentaram propriedades mesomórficas. O composto **14a** exibiu somente a mesofase nemática, enquanto o composto **22a** apresentou as mesofases esmética C e nemática.

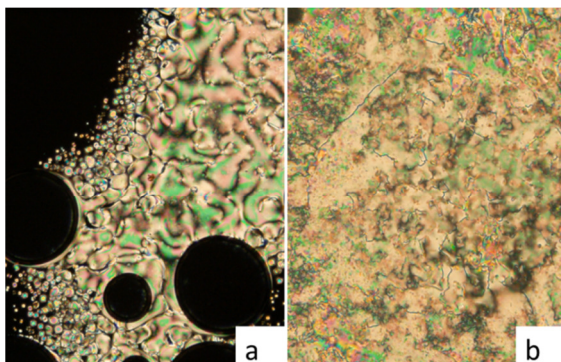
**Tabela 2.** Transições de fases e entalpias (kJ/mol) dos compostos derivados de tiofeno simétricos (**14a-d**) e não simétricos (**22a-d**).

Comp.	Transições <sup>a</sup>	T <sub>dec(onset)</sub> <sup>b</sup>
<b>14a</b>	Cr 184 (59,8) N 189 (1,0) I I 186 (0,9) N 161(55,6) Cr	331
<b>14b</b>	Cr 107 (63,3) I I 86 (52,4)	316
<b>14c</b>	Cr 60,6 (87,8) I 9,5 (69,1)	361
<b>14d</b>	Cr 61 (90,7) I -	362
<b>22a</b>	Cr 96,6 (37,5) SmC 127,7 (1,8) N 163,6 (2,3) I I 163,2 (2,1) N 127,5 (1,8) SmC 79,3 (39,3) Cr	324
<b>22b</b>	Cr 124,1 (38,8) I I 117,1 (36,5) Cr	314
<b>22c</b>	Cr 22,8 (17,5) I I 7,61 (15,2) Cr	360
<b>22d</b>	Cr 37,4 (29,5) I I 25,9 (13,7) Cr	360

<sup>a</sup> Transição de temperatura (°C) e em parênteses as entalpias de transições (kJ/mol), determinadas por DSC, durante o aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha). *SmC* = mesofase esmética C; *Cr* = fase cristal; *I* = fase líquido isotrópico. <sup>b</sup> Valor determinado por TGA, sendo este o início da decomposição em atmosfera de N<sub>2</sub> com aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

As mesofases foram primeiramente caracterizadas por MOLP através da análise de suas texturas. As observações microscópicas foram realizadas sempre com um leve aquecimento até a temperatura isotrópica e posteriormente, lentamente foi resfriada até cristalizar a uma velocidade de cinco graus Celsius por minuto, de modo a produzir as texturas características das mesofases em estudo. Este procedimento foi adotado para todos os compostos estudados nesse trabalho.

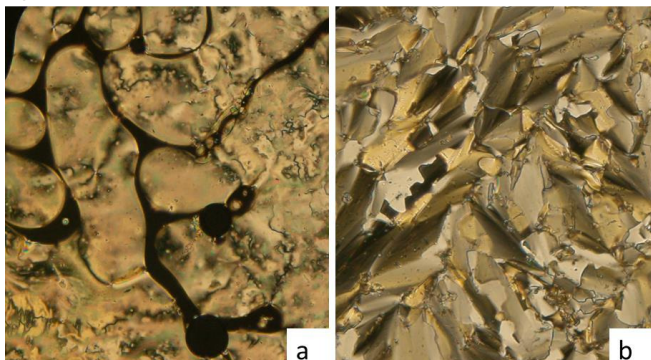
Para o composto **14a** observou-se uma textura *droplets* (lado esquerdo da Figura 35a). Esta textura se forma lentamente como gotículas que coalescem em uma textura *schlieren* com domínios que lembram defeitos do tipo *fourfold* (lado esquerdo da fotomicrografia). Na Figura 35b pode ser observado o aparecimento de uma textura mármore, tanto a textura *schlieren* e *droplets* quanto a textura mármore indicam claramente uma mesofase nemática.<sup>99-100</sup>



**Figura 35.** Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 2,5-*bis*{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno **14a**. a) formação de textura *schlieren* 186 °C. b) textura mármore 182 °C.

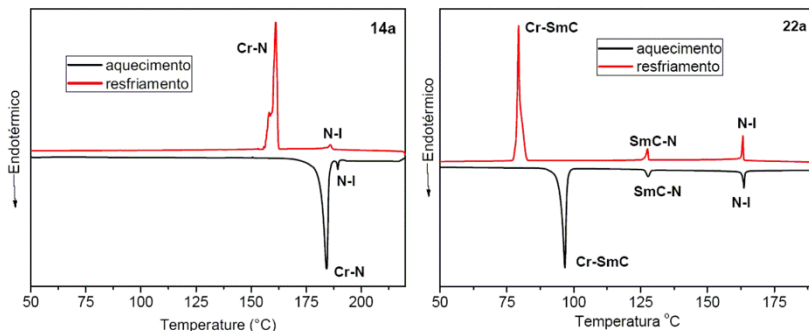
Através do MOLP foi possível identificar facilmente o comportamento mesomórfico do composto **22a**, o qual exhibe texturas muito características de mesomorfismo. A Figura 36a mostra o momento em que está ocorrendo a transição do líquido isotrópico para uma mesofase que possui fluidez, característica de mesofase nemática. À medida em que a amostra é resfriada, a mesma evolui para uma

textura leque quebrado (*broken fan-shaped*), característica de mesofase SmC (Figura 36b).<sup>101</sup>



**Figura 36.** Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etini]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol **22a** (a) formação da mesofase nemática (33x) 162 °C. b) *broken fan-shaped* (33x) 121 °C.

O comportamento térmico obtido por DSC está condizente com os dados observados por MOLP. Na Figura 37 estão demonstrados os termogramas dos compostos simétrico **14a** e não-simétrico **22a**. O termograma da esquerda apresenta duas transições, a primeira endotérmica em 184 °C (59,8 kJ/mol) de valor elevado de entalpia, indica a transição estado sólido para uma mesofase nemática. A segunda endotérmica em 189 °C (1,0 kJ/mol) de baixo valor de entalpia, indica transição de fase nemática para o líquido isotrópico. O termograma da direita apresenta três transições, a primeira endotérmica em 96,6 °C (37,5 kJ/mol) de valor elevado de entalpia, porém de menor valor que a do composto **14a**, indicando uma transição para uma mesofase mais organizada, o que está de acordo com o observado pelo MOLP, que indica ser uma mesofase SmC. A segunda e a terceira transições endotérmicas são referente às fases SmC-N e N-I.



**Figura 37.** Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos 2,5-bis{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno **14a** e 5-[4-(deciloxi)fenil]-3-[5-[(4-(deciloxi) fenil) etinil] tiofen-2-il]-1,2,4-oxadiazol **22a**.

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que o número de cadeias alcóxi influenciou diretamente no comportamento mesomórfico, pois os materiais com substituição em *para*, totalizando duas cadeias alquílicas, exibiram mesofase. Por outro lado, compostos de ambas as séries com maior número de cadeias alquílicas não se mostraram eficientes na formação de mesomorfismo. Provavelmente, o aumento de volume causado pelo acréscimo das cadeias alquílicas e a curvatura das mesmas desfavoreceram o surgimento das propriedades líquido-cristalinas.<sup>102</sup>

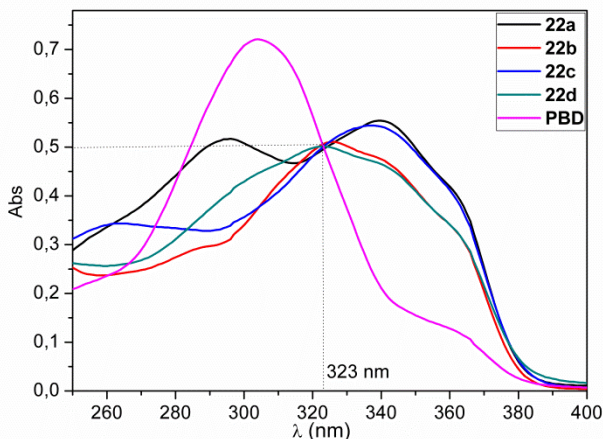
Os resultados também indicaram que a substituição de um heterociclo pela ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerou um abaixamento do ponto de fusão e o surgimento da mesofase SmC, provocando ainda um aumento na faixa de mesomorfismo.

### 3.1.4 Estudos das Propriedades Ópticas

Os compostos finais não-simétricos **22a-d** e os demais compostos que apresentaram luminescência, abordados neste trabalho, tiveram seus rendimentos quânticos relativos calculados pela metodologia descrita na literatura.<sup>24</sup> Os estudos ópticos não foram feitos para os compostos simétricos **14a-d**, pelo fato destes não apresentarem luminescência.

Para os compostos **22a-d** foram realizadas análises de espectroscopia de absorção de UV-vis e fluorescência, ambas em solução de clorofórmio. Para o cálculo do rendimento quântico os compostos foram solubilizados em clorofórmio (grau espectroscópico) e tiveram sua absorbância ajustada em 0,5 no comprimento de onda de 323 nm, conforme o espectro mostrado na Figura 38. Na sequência, a solução de cada composto foi diluída dez vezes até absorbância de 0,05 e os espectros de emissão medidos são apresentados na Figura 39.

Este procedimento foi repetido para todos os compostos que neste trabalho apresentaram luminescência e tiveram seus rendimentos quânticos calculados.



**Figura 38.** Espectros de absorção para os compostos **22a-d** e o padrão 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD), absorbância ajustada para 0,5.

Os dados obtidos nas medidas de UV-vis e fluorescência para os compostos não-simétricos **22a-d** estão resumidos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos não-simétricos derivado do tiofeno **22a-c**.

Comp.	Absorção <sup>a</sup> $\lambda_{\max}/\text{nm}$	Emissão $\lambda_{\max}/\text{nm}$	$(\epsilon/10^4)^b$	Deslocamento de Stokes/nm	$\phi_F^c$
<b>22a</b>	340	399	2,1	59	0,23
<b>22b</b>	326	399	3,2	73	0,24
<b>22c</b>	339	400	2,2	61	0,19
<b>22d</b>	324	400	2,6	76	0,20

<sup>a</sup>  $1,0 \times 10^{-5}$  M em  $\text{CHCl}_3$ ; <sup>b</sup> Unidade =  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup> Dados obtidos a  $20^\circ \text{C}$ , relativos ao padrão PBD ( $\Phi_F = 0,83$ ).

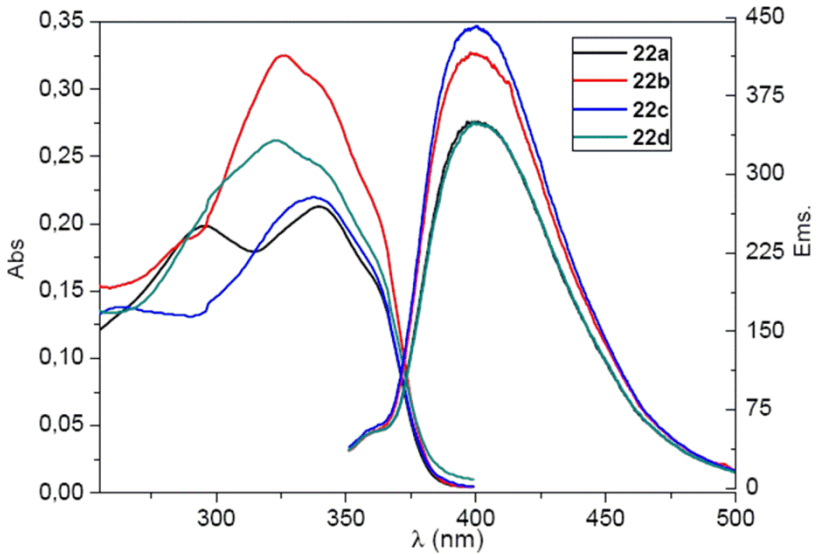
Os espectros de emissão e absorção são apresentados na Figura 39. O máximo de absorção de comprimento de onda observado para os compostos derivados do tiofeno não-simétricos (**22a-d**) ficou entre 324 e 340 nm. A absorvidade molar desses compostos ficaram na faixa de  $21000\text{-}26000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , atribuída as transições do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$ . Esses compostos se mostraram pobres fluoróforos, apresentando fraca luminescência na região do azul, com uma faixa de comprimento de onda de emissão máxima entre 399 e 400 nm. Os mesmos apresentaram baixos rendimentos quânticos na faixa de 0,19 e 0,24.

Apesar das variações nas cadeias alifáticas dos compostos **22a-b**, estes não apresentaram mudanças significativas no rendimento quântico. Para esses materiais observou-se também que a substituição de um dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol por uma tripla ligação, proporcionou o surgimento da fluorescência. Provavelmente essa substituição proporcionou a esses materiais não simétricos uma conjugação mais efetiva e conseqüentemente o surgimento da luminescência. O rendimento quântico desses materiais e dos demais apresentados neste trabalho, foram calculados utilizando a equação 1.<sup>103</sup>

(Equação 1)

$$\phi_{F(\text{amostra})} = \phi_{F(\text{padrão})} \cdot \frac{\text{Área}_{(\text{amostra})}}{\text{Área}_{(\text{padrão})}} \cdot \frac{\text{Abs}_{(\text{padrão})}}{\text{Abs}_{(\text{amostra})}} \cdot \left( \frac{n_{(\text{padrão})}}{n_{(\text{amostra})}} \right)^2$$

Sendo que o  $\Phi_{F(\text{padr\~{a}o})}$  é o rendimento quântico de fluorescência do padrão usado do PBD;  $\text{Área}_{(\text{amostra})}$  e  $\text{Área}_{(\text{padr\~{a}o})}$  correspondem aos valores de integração da área do espectro de emissão da fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente;  $\text{Abs}_{(\text{amostra})}$  e  $\text{Abs}_{(\text{padr\~{a}o})}$  correspondem aos valores de absorvância de amostra e padrão respectivamente, no comprimento de onda máximo; e  $\eta_{(\text{padr\~{a}o})}$  e  $\eta_{(\text{amostra})}$  são os índices de refração das soluções da amostra e padrão respectivamente.



**Figura 39.** Espectro absorção ( $10^{-5}$  M) e emissão em solução de clorofórmio, dos compostos **22a-d**.

## Heterociclos Derivados do 1,2,3-triazol



### 3.2 Síntese dos Compostos Derivados do Tiofeno com Substituintes Simétricos e Não-simétrico Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol

Os derivados do heterociclo 1,2,3-triazol apresentam um grande valor científico devido as suas propriedades intrínsecas, como já discutidas anteriormente. Entre estas, podemos destacar a propriedade líquido-cristalina.<sup>85, 104</sup>

Tendo em vista que até o presente momento não há na literatura descrito o heterociclo 1,2,3-triazol conectado ao tiofeno, apresentando propriedades mesomórficas, neste trabalho foram planejadas e sintetizadas três moléculas simétricas possuindo o heterociclo 1,2,3-triazol conectado ao tiofeno nas posições dois e cinco. Também foram planejadas e sintetizadas três moléculas não-simétricas, utilizando uma tripla ligação como espaçador, substituindo um dos heterociclos 1,2,3-triazol (Figura 40).

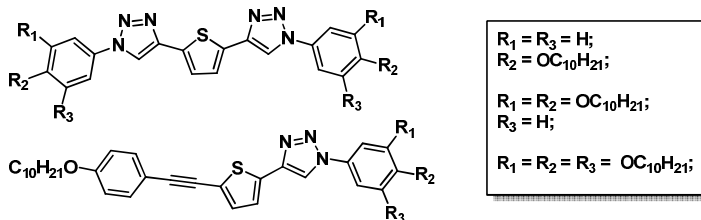
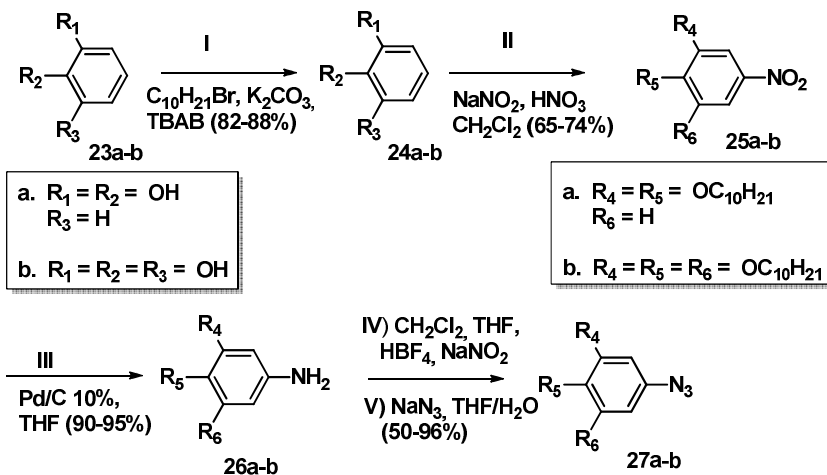


Figura 40. Compostos finais derivados do heterociclo 1,2,3-triazol.

#### 3.2.1 Síntese dos Derivados do Tiofeno Simétricos, Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol

As unidades dos compostos alvo como os fenóis, pirogalol e catecol (Esquema 9 e 10) foram sintetizadas da seguinte forma: na primeira etapa os compostos **23a-b** foram alquilados *via* reação de eterificação de Williamson, utilizando 1-bromodecano,  $K_2CO_3$  e TBAB como catalisador, obtendo os intermediários fenólicos O-alkilados **24a-b** com rendimentos de 82-88%. Na etapa II foram realizadas as reações

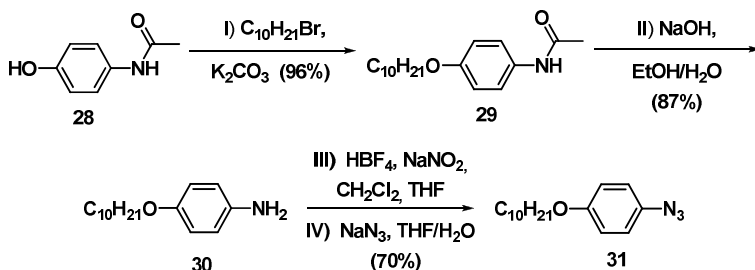
de nitração utilizando ácido nítrico, nitrito de sódio em diclorometano obtendo os nitros derivados correspondentes **25a-b** com rendimentos de 65-74%. Na etapa anterior para nitrar o catecol **24a** foi tomado o cuidado em manter a temperatura baixa do meio reacional enquanto adicionava lentamente o ácido nítrico, para evitar a di-nitração. Na etapa III foram obtidas as aminas **26a-b** através da redução catalítica, utilizando o paládio como catalisador, suportado em carbono (Pd/C10%), com rendimentos de 90-95%. Na etapa IV, utilizando as respectivas aminas foram realizadas as reações de diazotização em meio de ácido tetrafluorbórico, diclorometano, tetrahydrofurano e nitrito de sódio. O sal de diazônio contendo como contra-íon o ânion  $\text{BF}_4^-$  apresenta uma boa estabilidade, permitindo que esses tipos de sais de diazônio possam ser isolados. O éter etílico foi utilizado para forçar a precipitação dos respectivos sais de diazônio. Por fim, na etapa V, envolve a transformação dos sais de diazônio nos derivados azidos (**27a-b**), através de uma reação de substituição nucleofílica, com rendimentos de 50-96%. Os derivados azidos são considerados peça fundamental para a preparação dos derivados do tiofeno contendo o heterociclo 1,2,3-triazol.



**Esquema 9.** Rota sintética dos compostos derivados do azido **27a-b**.

No Esquema 10 está representada a rota sintética do composto 1-azido-4-(deciloxi)benzeno **31**, é um dos intermediário chave para a

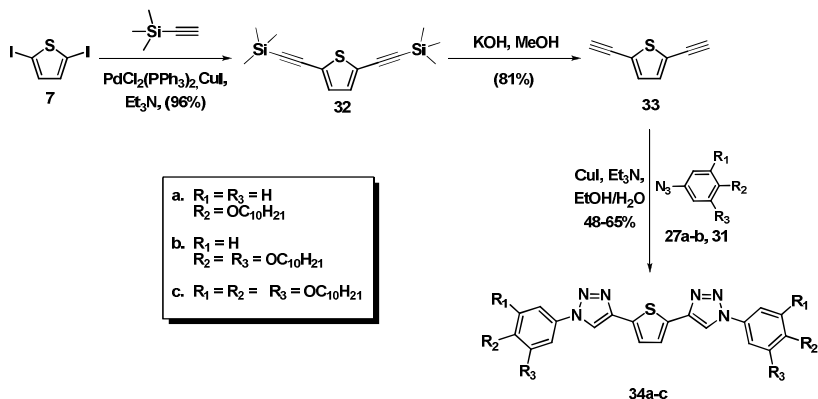
preparação dos compostos finais derivados do tiofeno contendo o heterociclo 1,2,3- triazol. Na etapa I, o 4-hidroxi-*N*-metilbenzamida foi alquilado com o 1-bromodecano, obtendo o composto a *N*-metilbenzamida *O*-alquilada **29**, com rendimento de 96%. Na etapa II, em uma solução de hidróxido de sódio em etanol e água, o composto **29** foi hidrolisado para formar a amina **30**, com rendimento de 87%. Em seguida, na etapa III foi realizada a reação de diazotização para obter o sal de diazônio *in situ*. Na etapa IV, o composto 1-azido-4-(deciloxi)benzeno (**31**) foi obtido através de uma reação de substituição nucleofílica, com rendimento de 70%.



**Esquema 10.** Rota sintética do composto **31**.

Após sintetizar e caracterizar devidamente os compostos contendo os grupos azidos, que serão necessários para a construção das moléculas-alvos, foi sintetizada a unidade central das mesmas. A rota sintética (Esquema 11) iniciou-se com o acoplamento (C-C) de Sonogashira, utilizando-se o etiniltrimetilsilano para se obter o composto **32**. A escolha deste alcino protegido com o grupo trimetilsilil se deve ao fato do alcino terminal **33** ser instável, visto que à medida em que o composto ficava em contato com o ar, observou-se que o mesmo começava escurecer gradativamente. Sendo assim, o etiniltrimetilsilano foi escolhido devido a etapa de eliminação para obter o dialcino (**33**) ser feita em condição branda, utilizando-se KOH e metanol em temperatura ambiente. Comparando com o álcool 2-metil-3-butin-2-ol que geralmente é o mais utilizado no acoplamento de Sonogashira, por ser economicamente mais viável, porém sua desproteção necessita de

temperaturas maiores, o que poderia ocasionar a perda do produto. Por fim, através da reação do tipo *Click*, cicloadição 1,3-dipolar, entre o dialcino **33** e as azidas (**27a-b** e **31**) sintetizou-se os compostos finais **34a-c**. Os rendimentos foram na faixa de 48-65%.

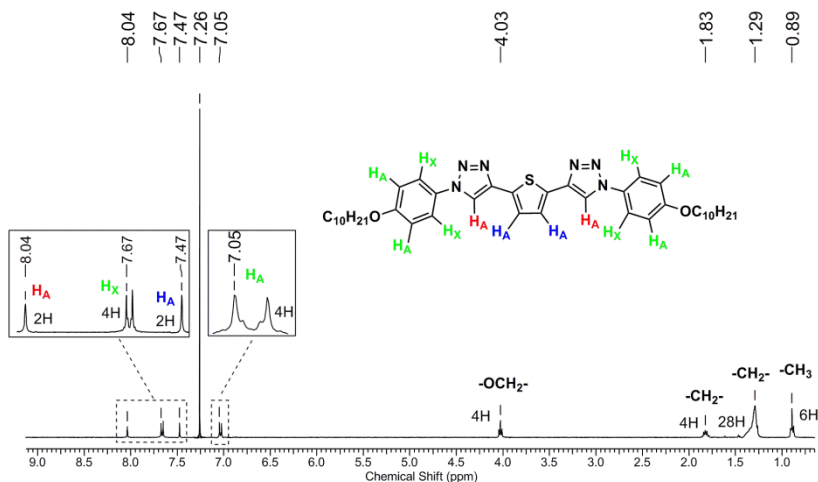


**Esquema 11.** Rota sintética dos compostos finais derivados do tiofeno simétricos contendo os heterociclos 1,2,3-triazóis **34a-c**.

A seguir serão discutidos os RMN  $^1H$  para os compostos **34a-b**. Não foram feitas as análises de RMN  $^{13}C$  para os compostos **34a** e **34b**, devido à baixa solubilidade nos solventes deuterados disponíveis. Entre esses solventes utilizados podemos citar: piridina- $d_5$ , metanol- $d_4$ , DMSO- $d_6$ , acetona- $d_6$  e clorofórmio- $d$ . Algumas misturas desses solventes e análises variando a temperatura também foram realizadas, porém sem sucesso.

O espectro de RMN  $^1H$  do *bis*{1-[4-(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno, **34a** está apresentado na Figura 41. O anel do triazol apresenta um sistema de spin do tipo A, gerando um singlete em 8,04 ppm referente ao hidrogênios  $H_A$ . O sistema de spin do tipo  $A_2$  do tiofeno, apresenta um singlete em 7,47 ppm atribuído aos hidrogênios  $H_A$ . Os anéis benzênicos conectados ao triazol apresentam um sistema de spin do tipo  $A_2X_2$ , originando dois dubletos em 7,67 ppm e 7,05 ppm, referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  ( $J_{XA} = 8,8$  Hz) e  $H_A$  ( $J_{AX} = 8,8$  Hz). Em 4,03 ppm, um tripleto referente aos hidrogênios (-OCH $_2$ -)

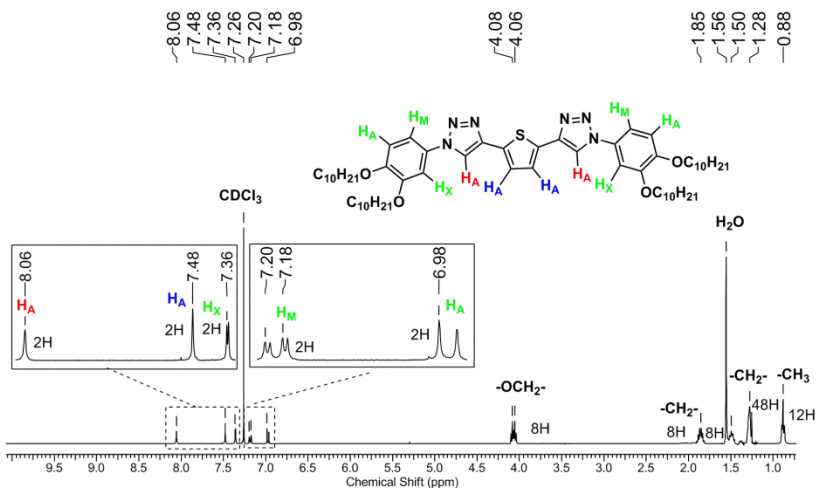
das cadeias alquílicas. Na região de campo mais alto entre 1,83-0,89 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 41.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 2,5-bis{1-[4-(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno (**34a**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 8,04-7,05 ppm.

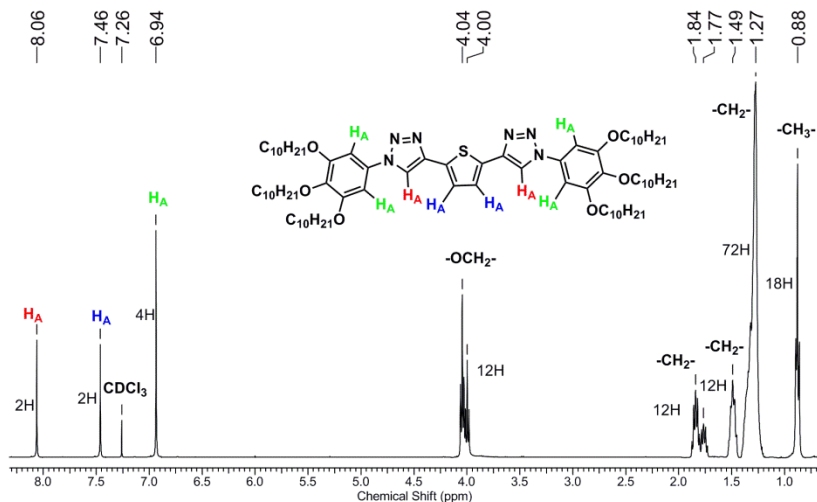
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do *bis*{1-[3,4-*bis*(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno, **34b** está apresentado na Figura 42. Os hidrogênios  $H_A$  do anel triazol apresentam um singlete em 8,06 ppm, originado pelo sistema de spin  $A_2$ . Em 7,48 ppm, um singlete referente aos hidrogênios  $H_A$  do tiofeno, gerado pelo sistema de spin  $A_2$ . O anel benzênico apresentou um sistema de spin do tipo AMX, um duplo dublete na região de 7,20 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$  do anel aromático conectado ao triazol, com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,6$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,3$  Hz). O dublete em 6,98 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,6$  Hz). Em 7,36 ppm observa-se um dublete referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,3$  Hz). Em 4,08 ppm e 4,06 ppm, dois tripletos referentes aos hidrogênios ( $-\text{OCH}_2-$ ) das cadeias

alquílicas. Na região de campo mais alto entre 1,85-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 42.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> para o bis{1-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-1H-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno **34b**. No detalhe, ampliação dos picos na região entre 8,06-7,36 e 7,20-6,98 ppm.

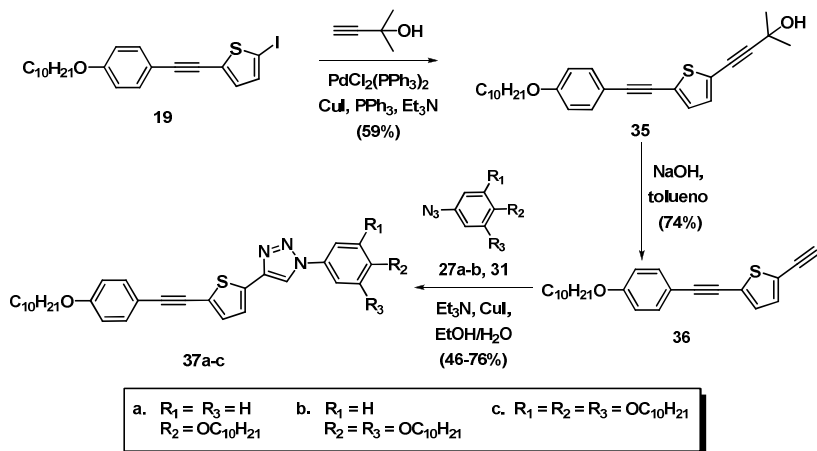
O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **34c** está representado na Figura 43. Os hidrogênios  $H_A$  do anel triazol apresentam um singlete em 8,06 ppm, gerado pelo sistema A. Em 7,46 ppm, um singlete referente aos hidrogênios  $H_A$  do tiofeno, gerado pelo sistema de spin  $A_2$ . Os anéis benzênicos conectados ao triazol apresentam também um sistema do tipo  $A_2$ , um singlete em 6,94 ppm atribuído aos hidrogênios  $H_A$ . Em 4,04 ppm e 4,0 ppm, dois tripletos referentes aos hidrogênios  $-(OCH_2)-$  das cadeias alquílicas. Na região de campo mais alto entre 1,84-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 43.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  do composto 2,5-bis{1-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno (**34c**).

### 3.2.2 Síntese dos Compostos 1,2,3-triazóis Não-simétricos

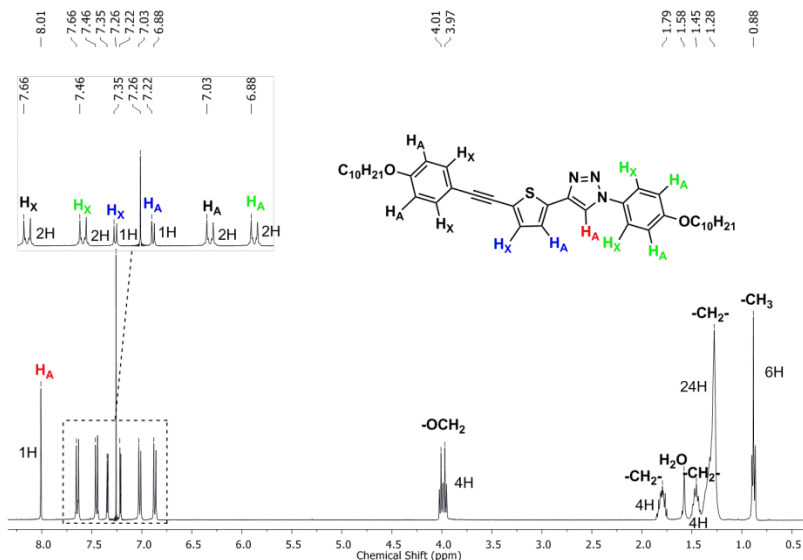
A rota sintética dos compostos finais não-simétricos derivados do 1,2,3-triazol está demonstrada no Esquema 12. Inicialmente, foi realizado o acoplamento de Sonogashira entre o iodeto **19** e o alcino 2-metil-3-buten-2-ol, catalisado por  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , obtendo assim o álcool terciário **35**. Em seguida, este sofreu reação de eliminação em meio básico formando o alcino **36**. De posse do alcino terminal **36** e dos respectivos compostos **27a-b** e **31**, sintetizou-se através de reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por cobre, os compostos finais **37a-c**, com rendimento na faixa de 46-76%.



**Esquema 12.** Rota sintética dos compostos finais derivados do 1,2,3-triazol não-simétricos **37a-c**.

A seguir serão discutidos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os compostos **37a-b**. Na Figura 44 está representado o RMN  $^1\text{H}$  do *bis*{1-[3,4-*bis*(deci-loxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il} **37a**. O singlete em 8,01 ppm atribuído ao hidrogênio do anel do triazol  $H_A$  é gerado pelo sistema de spin A. O anel aromático conectado a tripla ligação também apresenta um sistema de spin do tipo  $A_2X_2$ . Os dois dubletos são referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  e  $H_A$ , na região de 7,66 ppm ( $J_{XA} = 8,8$  Hz) e 7,03 ppm ( $J_{AX} = 8,8$  Hz). Os hidrogênios do anel do tiofeno observam-se como dois dubletos, referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  e  $H_A$  na região de 7,35 ppm ( $J_{XA} = 3,5$  Hz) e 7,22 ppm ( $J_{AX} = 3,5$  Hz), apresentando um sistema de spin AX. O anel aromático acoplado ao triazol apresenta um sistema do tipo  $A_2X_2$ . Os dois dubletos são referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  e  $H_A$  em torno de 7,46 ppm ( $J_{XA} = 8,9$  Hz) e 6,88 ppm ( $J_{AX} = 8,9$  Hz). Em 4,01 ppm e 3,97 ppm, dois tripletos referentes aos hidrogênios vicinais ao oxigênio da cadeia alquílica ( $-\text{OCH}_2-$ ). Na região de campo mais alto entre 1,79-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.

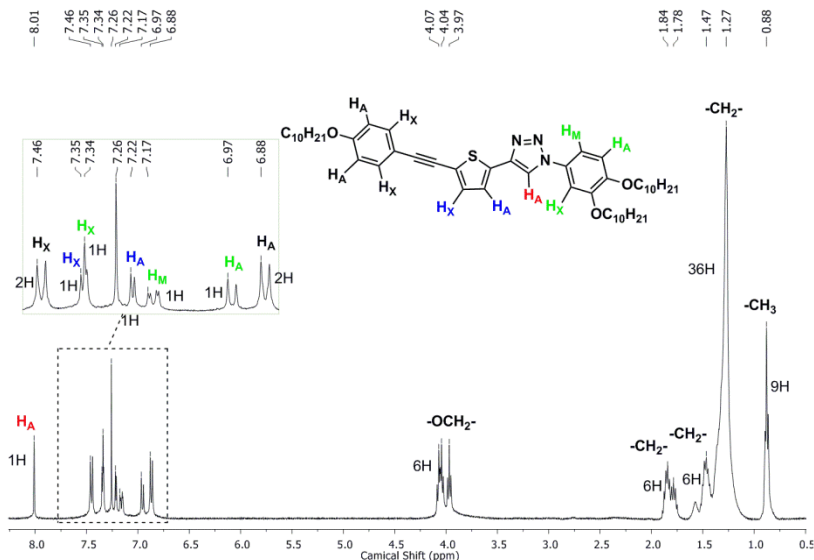




**Figura 44.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  para o composto 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[4-(deciloxi)fenil]etnil]tiofen-2-il}-1*H*-1,2,3-triazol (**37a**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,66-6,88 ppm.

Na Figura 45 está apresentado o espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **37b**. O singlete em 8,01 ppm atribuído ao hidrogênio do anel do triazol  $H_A$  é referente ao sistema A. Para os hidrogênios do anel do tiofeno observa-se um sistema de spin do tipo AX, apresentando dois sinais, um em 7,35 ppm referente aos hidrogênios  $H_X$  que está parcialmente sobreposto. O outro sinal, um dubleto em 7,22 ppm ( $J_{AX} = 3,9$  Hz), atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com o hidrogênio  $H_X$ . O anel aromático conectado a tripla ligação apresenta dois dubletos referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  e  $H_X$ , na região de 7,46 ppm ( $J_{AX} = 8,6$  Hz) e 6,88 ppm ( $J_{XA} = 8,6$  Hz), originado pelo sistema  $A_2X_2$ . O anel benzênico conectado ao triazol apresenta um sistema do tipo AMX. O duplo dubleto na região de 7,17 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$  com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,6$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,3$  Hz). O dubleto em

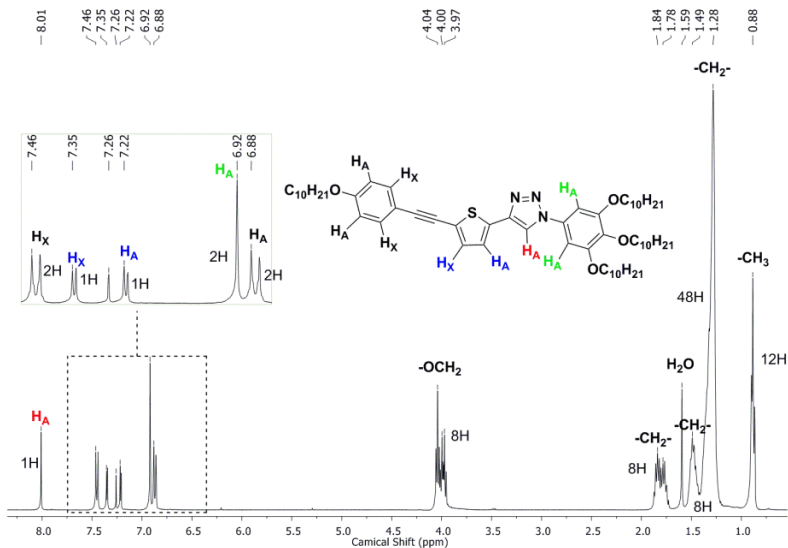
6,97 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,6$  Hz). Em 7,34 ppm observa-se um duplete, referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,3$  Hz). Na região de 4,07-4,04 ppm, um multiplete e em 3,97 ppm, um triplete referente aos hidrogênios vicinais ao oxigênio da cadeia alquílica ( $-OCH_2-$ ). Na região de campo mais alto entre 1,84-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 45.** Espectro de RMN- $^1H$  (400 MHz) em  $CDCl_3$  do composto 4-{5-[(3,4-bis(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}-1-[4-(deciloxi)fenil]-1H-1,2,3-triazol (**37b**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,46-6,88 ppm.

Na Figura 46 está demonstrado o espectro de RMN- $^1H$  do composto **37c**. O sistema de spin A do anel do triazol, gerou um singlete em 8,01 ppm atribuído ao hidrogênio  $H_A$ . O anel do tiofeno apresenta um sistema de spin do tipo AX, sendo que os dois dupletos em 7,35 ppm ( $J_{XA} = 3,9$  Hz) e 7,22 ppm ( $J_{AX} = 3,9$  Hz) são referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_X$  e  $H_A$ . O anel aromático acoplado ao triazol é observado um sistema de spin A, apresentando um singlete em 6,92 ppm atribuído ao hidrogênio  $H_A$ . O anel aromático conectado a tripla ligação apresenta dois dupletos referentes ao acoplamento dos hidrogênios  $H_A$  e  $H_X$ , na

região de 7,46 ppm ( $J_{AX} = 8,8$  Hz) e 6,88 ppm ( $J_{XA} = 8,8$  Hz), gerado pelo sistema de spin  $A_2X_2$ . Na região de 4,04 ppm, um tripleto e em 4,00-3,97 ppm, um multipletto referente aos hidrogênios vicinais ao oxigênio da cadeia alquílica ( $-OCH_2-$ ). Na região de campo mais alto entre 1,84-0,88 ppm são encontrados os demais hidrogênios das cadeias alquílicas.



**Figura 46.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  do composto 4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1H-1,2,3-triazole (**37c**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,46-6,88 ppm.

### 3.2.3 Caracterização de Mesofases e Propriedades Térmicas dos Compostos Derivados do Tiofeno Contendo o Heterociclo 1,2,3-triazol Não-simétricos e Simétricos

Foram sintetizados seis compostos derivados do 1,2,3-triazol, sendo três simétricos e três não-simétricos. Destes, apenas três foram cristais líquidos e tiveram suas propriedades mesomórficas estudadas por MOLP e DSC. Dentre os cristais líquidos sintetizados nesta série

apenas o composto **37a** apresentou mesofase estável, tornando possível o estudo da mesma por difração de raio-X. A estabilidade térmica desses materiais foi investigada através do TGA. Os dados obtidos nas análises estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Transições de fases e entalpias ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) dos compostos derivados do tiofeno contendo o heterociclo 1,2,3-triazol.

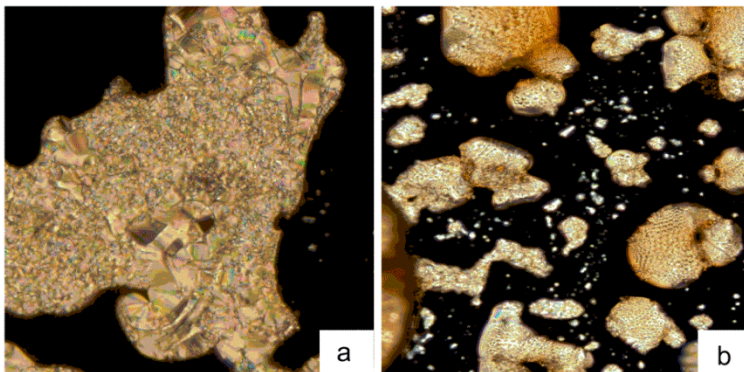
Comp.	Transições <sup>a</sup>	T <sub>dec(onset)</sub> <sup>b</sup>
<b>34a</b>	Cr 240 (11,8) Cr' 271 (16,6) SmX 280 (11,8) <sub>(dec)</sub> I -	310
<b>34b</b>	Cr 77,2 (64,6) Cr' 176,1 (77,6) I I 168,4 (14,7) SmX 159,9 (57,0) Cr' 62,2 (63,6) Cr	316
<b>34c</b>	Cr 77,2 (78,3) Cr' 121 (22,3) I I 121,6 (19,1) Cr 49,7 (15,4)	347
<b>37a</b>	Cr 150,0 (32,2) SmC 195,4 (1,2) N 197,3 (1,2) I I 196,2 (0,7) N 194,4(1,5) SmC 137,7 (34,0) Cr	307
<b>37b</b>	Cr 124,1 (51,3) I I 117,1 (48,0) Cr	314
<b>37c</b>	Cr 77,2 (74,6) I I 26,9 (19,1) Cr	360

<sup>a</sup> Transição de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e em parênteses as entalpias de transições ( $\text{kJ/mol}$ ), determinadas por DSC, durante o aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha). SmX = mesofase não identificada. SmC = mesofase esmética C; Cr = fase cristal; I = líquido isotrópico. <sup>b</sup> Valor determinado por TGA, sendo este atribuído ao início da decomposição em atmosfera de  $\text{N}_2$  com aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Todos os compostos apresentaram uma estabilidade térmica, com temperaturas de decomposição *onset* acima de  $300^{\circ}\text{C}$ . Dos três compostos simétricos apenas o composto **34c**, com seis cadeias alquílicas, não apresentou propriedades líquido-cristalinas. O composto **34a** apresentou propriedades mesomórficas em temperatura elevada. Estudando esse material por MOLP, foi observado que o mesmo entra na mesofase em  $271^{\circ}\text{C}$  e à medida em que é aumentada a temperatura começa a se decompor ficando difícil sua caracterização no resfriamento.

A partir dos estudos mesomórficos e térmicos dos materiais derivados do triazol, pode-se verificar que a estrutura química influenciou fortemente no mesomorfismo. Os compostos finais apresentaram um menor ponto de fusão com o aumento do número de cadeias alcóxi e os compostos contendo o espaçador  $-C\equiv C-$  (**37a-c**) apresentaram menor ponto de fusão em relação aos materiais simétricos (**34a-c**). O aumento do número de cadeias desfavoreceu o surgimento do mesomorfismo, ficando evidenciado pela ausência de propriedades líquido-cristalinas para os compostos **34c** (seis cadeias alcóxi), **37b** (tês cadeias alcóxi), e **37c** (quatro cadeias alcóxi) e pelo surgimento de uma mesofase muito instável para o composto **34b** (quatro cadeias alcóxi).

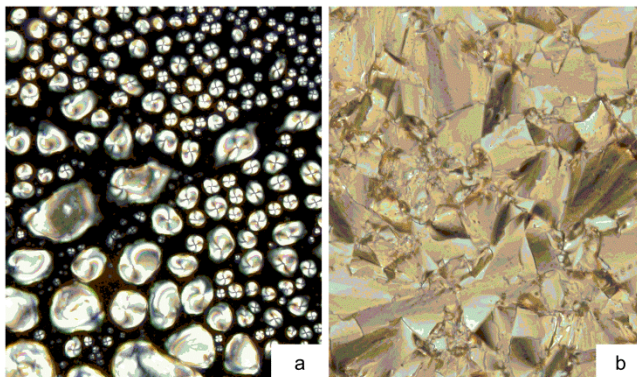
Na Figura 47, estão representadas as fotomicrografias da textura do composto **34a**. A Figura **47a** apresenta domínios que lembram a textura leque quebrado (*broken fan-shaped*), característica de SmC. Devido ao fato do material se decompor, não foi possível analisar o composto por (XRD), que poderia auxiliar na confirmação da mesofase Sm. Na Figura **47b** é possível observar uma parte com coloração mais intensa (avermelhada), devido à decomposição do composto, à medida que a temperatura é aumentada. Para o composto **34a**, o termograma está apresentando apenas rampa de aquecimento (Figura 49).



**Figura 47.** Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante aquecimento do 2,5-*bis*{1-[4-(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiefeno **34a**. a) (33x) 272 °C. B) (33x) 277 °C.

Através do estudo de MOLP, observou-se que o composto **34b** apresentou um comportamento monotrópico, ou seja, apresentou mesomorfismo apenas no resfriamento com uma faixa de temperatura pequena ( $\Delta T = 8,5$  °C). Através do estudo do MOLP, observou-se que a mesofase é metaestável, pois qualquer perturbação do meio resulta na cristalização do material.

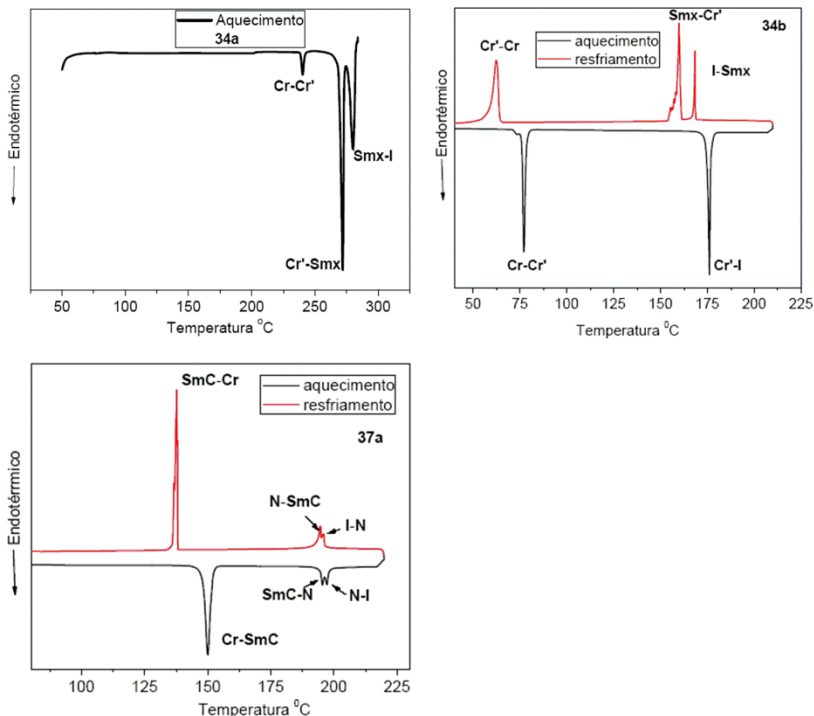
As mesofases exibidas pelo composto **37a** podem ser atribuídas com segurança através da análise das texturas observadas no MOLP. Na Figura 48a é observado a presença de *droplet*, característico de mesofase nemática, obtida no resfriamento do composto.<sup>105</sup> A fotomicrografia na Figura 48b, foi identificada como textura leque quebrado (*broken fan-shaped*), característico de SmC.<sup>101</sup>



**Figura 48.** Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento do 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tíofen-2-il}-1*H*-1,2,3-triazol **37a**. a) formação de *droplets* (33x) 194 °C. B) *broken fan-shaped* (33x) 179 °C.

Por meio da análise de DSC foi possível investigar as transições de fase para os cristais líquidos **34a**, **34b** e **37a**. Os termogramas estão apresentados na Figura 49. Para o composto **34a**, foi feito apenas a rampa de aquecimento, já que o material apresenta degradação durante a fusão para o líquido isotrópico. Os compostos **34b** e **37a** apresentaram maior estabilidade térmica que o composto **34a**, tornando possível o estudo das transições durante o aquecimento e resfriamento. O termograma do composto **34b** mostra claramente as transições I-SmX em 168,4 °C e SmX-Cr' em 159,9 °C . Por meio do termograma do

composto **37a** é possível confirmar a presença de duas mesofases conforme as observações feitas por MOLP.



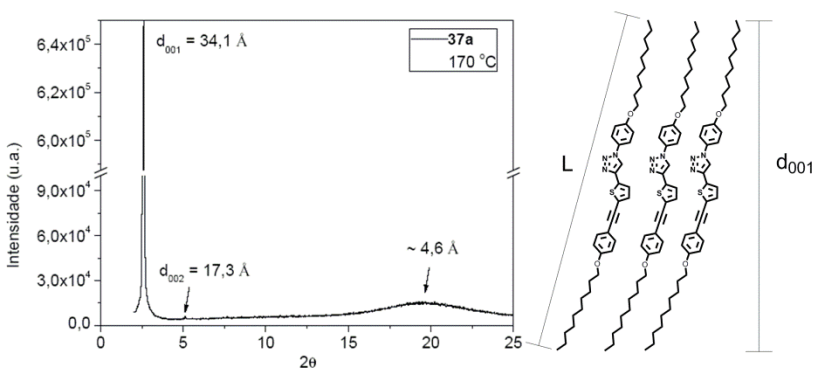
**Figura 49.** Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos simétricos (**34a**, **34b**) e não-simétrico (**37a**).

A análise de XRD foi realizada com as amostras aquecidas até o ponto de fusão e resfriadas até as suas respectivas mesofases. Por esta razão não foi possível confirmar a mesofase exibida pelo composto **34a**, pois, o mesmo apresenta degradação antes de atingir o líquido isotrópico.

O composto **34b** não apresentou degradação no processo de fusão, porém apresenta uma mesofase metaestável, o que também impossibilitou a identificação da mesofase esméctica através de XRD.

Por outro lado, o composto **37a** exibiu uma mesofase enantiotrópica com uma faixa de mesofase esmética de  $\Delta T = 56,7$  °C, o que permitiu confirmar por medidas de XRD as atribuições feitas por MOLP.

O padrão de XRD para o composto **37a** (Figura 50) apresenta na região de baixo ângulo dois picos de reflexão  $d_{001} = 34,1$  Å e  $d_{002} = 17,3$  Å sendo a razão matemática entre  $d_{001} / d_{002}$ , de aproximadamente dois, esta razão confirma uma organização esmética. O pico difuso observado na região de  $4,6$  Å é atribuído a distância lateral entre as moléculas vizinhas dentro das camadas.<sup>106-107</sup> Comparando o primeiro pico de difração  $d_{001}$ , o qual corresponde ao espaçamento entre as camadas, com o comprimento ( $L$ )\* da molécula **37a** em sua forma mais estendida ( $L = 38,9$  Å),\* observa-se uma razão  $d_{001} / L = 0,87$ . Isto indica que as cadeias alifáticas estão dobradas ou interdigitadas ou ainda, que as moléculas dentro das camadas moleculares estão inclinadas. Considerando que as moléculas estão em sua forma mais estendida, utilizando a relação ( $\cos \theta = d_{001} / L$ ) foi possível calcular a inclinação em torno de  $29^\circ$  das moléculas nas respectivas camadas moleculares, em relação à normal às camadas.<sup>108</sup>



**Figura 50.** Difratoograma obtido para o 1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etil]tiofen-2-il}-1*H*-1,2,3-triazol **37a** na mesofase SmC a 170 °C. Ao lado uma representação esquemática do empacotamento das moléculas na mesofase.



### 3.2.4 Propriedades Ópticas

Os estudos ópticos para os compostos finais derivados do 1,2,3-triazol **37a-c** estão resumidos na Tabela 5. Os compostos simétricos **34a-c** não apresentaram luminescência. Para os compostos não-simétricos **37a-c** foram realizadas análises de espectroscopia de absorção de UV-vis e fluorescência em solução de clorofórmio. Para o cálculo do rendimento quântico os compostos foram solubilizados em clorofórmio e tiveram sua absorbância ajustada em 0,5 na região de 326 nm. A solução de cada composto foi diluída dez vezes.

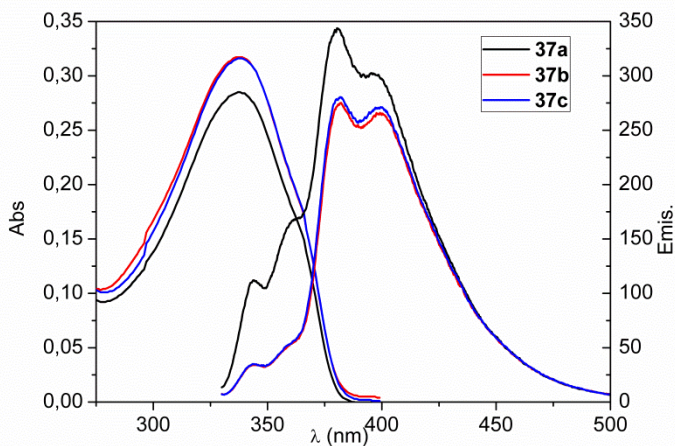
**Tabela 5.** Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos não-simétricos (**37a-c**) derivados do tiofeno contendo o anel 1,2,3-triazol.

Comp.	Absorção $\lambda_{\max}/\text{nm}^a$	Emissão $\lambda_{\max}/\text{nm}$	$(\epsilon/10^4)^b$	Deslocamento / Stokes (nm)	$\Phi_F^c$
<b>37a</b>	338	343 <sup>d</sup> , 361 <sup>d</sup> , 380, 397	2,84	42	0,19
<b>37b</b>	337	343 <sup>d</sup> , 360 <sup>d</sup> , 380, 398	3,18	43	0,15
<b>37c</b>	337	343 <sup>d</sup> , 360 <sup>d</sup> , 381, 398	3,16	44	0,14

<sup>a</sup> determinada em solução de  $\text{CHCl}_3$  ( $1,0 \times 10^{-5}$  M); <sup>b</sup> Unidade =  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup> Dados obtidos a 20 °C, determinados relativos ao padrão PBD ( $\Phi_F = 0,83$ ); <sup>d</sup> ombro.

Os espectros de absorção de UV-vis e fluorescência estão dispostos na Figura 51. A variação das cadeias alquílicas nos compostos não-simétricos **37a-c** não tiveram mudanças expressivas nos espectros de emissão e absorção. O máximo de absorção de comprimento de onda observado para os compostos finais ficaram entre 337 e 338 nm. A absorvidade molar desses compostos ficou na faixa de 28400-31800  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , atribuída às transições  $\pi-\pi^*$ . Esses compostos apresentam fluorescência na região do azul em solução com comprimento de onda de emissão máxima entre 343-398 nm. No entanto, como visto na Tabela 5, são pobres fluoróforos com rendimentos quânticos de

fluorescência ( $\Phi_F$ ), ficando na faixa de 0,14-0,19. Para esses materiais observou-se também que a substituição de um dos heterociclos 1,2,3-triazol por uma tripla ligação, ocasionou o surgimento da fluorescência. Provavelmente essa substituição proporcionou a esses materiais não simétricos uma conjugação mais efetiva e conseqüentemente o surgimento da luminescência.

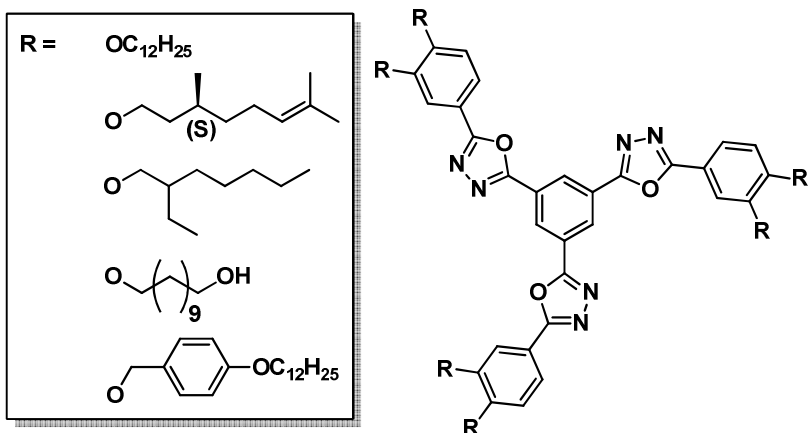


**Figura 51.** Espectro absorção ( $10^{-5}$  M) e emissão em solução de clorofórmio dos compostos não-simétricos (**37a-c**) derivados do tiofeno contendo o anel 1,2,3-triazol.

# Síntese Dos Cristais Líquidos Discóticos 1,3,4-oxadiazóis

### 3.3 SÍNTESE DOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

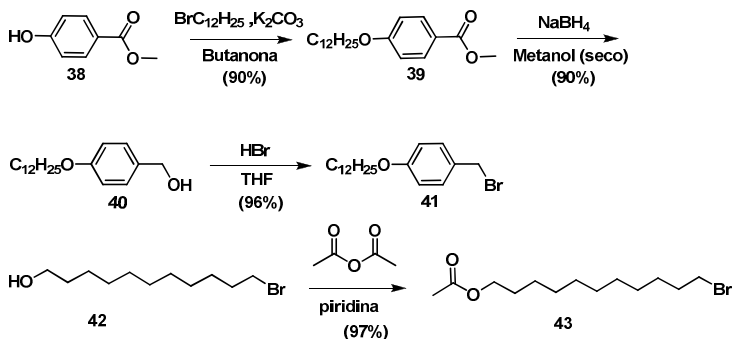
Os cristais líquidos discóticos têm recebido grande atenção nos últimos anos como candidatos promissores para uma variedade de materiais funcionais, incluindo condutores orgânicos, fotocondutores, fios moleculares, entre outros.<sup>109</sup> Na literatura encontram-se diversos estudos referentes à relação entre estrutura molecular dos CLs discóticos e suas propriedades líquido-cristalinas, como tipos e número de heterociclo que constitui o núcleo dessas moléculas, variação de número e classe de cadeias flexíveis na periferia do centro rígido.<sup>110</sup> Tendo em vista o alto potencial tecnológico que os cristais líquidos discóticos apresentam, foram planejadas e sintetizadas cinco novas moléculas, contendo três unidades do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, com diferentes cadeias periféricas visando propriedades líquido-cristalinas (Figura 52).



**Figura 52.** Moléculas discóticas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Inicialmente foram sintetizadas as unidades periféricas dos compostos alvos, sendo que, para sintetizar o composto **41** foi utilizado o procedimento de Germani e colaboradores<sup>111</sup> (Esquema 13), com algumas modificações. Primeiramente, o 4-hidroxibenzoato de metil **38** foi alquilado formando o éster **39**, o qual posteriormente foi reduzido ao

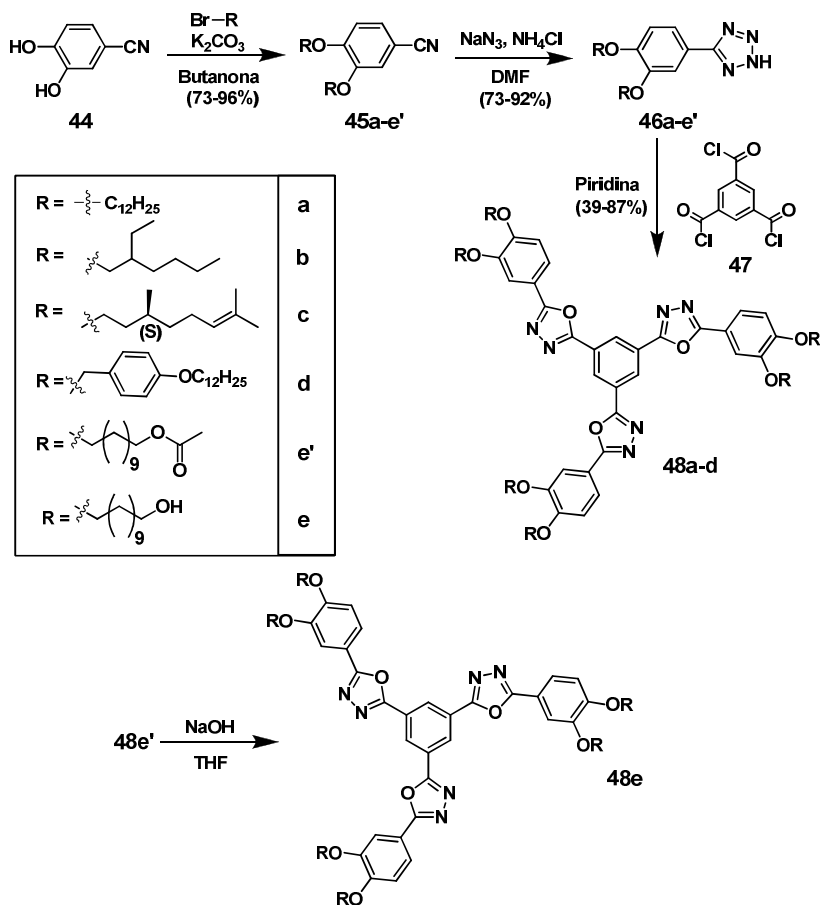
álcool **40**, utilizando o agente redutor  $\text{NaBH}_4$  em metanol. Em seguida, foi obtido o brometo de benzila **41**, utilizando o  $\text{PBr}_3$  em éter etílico. O brometo **43** foi obtido através da reação entre o álcool **42** e o anidrido acético. Os rendimentos para obter os brometos **41** e **43** foram acima de 90%.



**Esquema 13.** Rota sintética dos brometos **41** e **43**.

Para as sínteses dos intermediários e dos compostos finais foi utilizada a mesma rota sintética em todas as etapas dessa série (Esquema 14). Inicialmente, o 3,4-dihidroxibenzonitrila **44** foi alquilado com os seus respectivos brometos para obter os alcóxibenzonitrilas (**45a-e'**). Com exceção dos brometos **41** e **43**, os demais brometos utilizados nas alquilações foram obtidos comercialmente. A preparação dos tetrazóis intermediários **46a-e'** foi realizada através de uma reação de cicloadição do tipo 1,3-dipolar entre as alcóxibenzonitrilas correspondentes **45a-e'** com  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em DMF. Após sintetizar as unidades periféricas, foi sintetizada a unidade central através do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, o qual foi reagido com o cloreto de tionila, obtendo o cloreto de ácido **47**. Os compostos finais **48a-e'** foram obtidos através da reação de Huisgen entre o cloreto de ácido **47** com os respectivos tetrazóis (**46a-e'**), em piridina seca, com rendimentos de 39-87%. O composto **48e'** não foi isolado, a desproteção do grupo hidroxila foi realizada *in situ* com  $\text{NaOH}$ , resultando no composto final

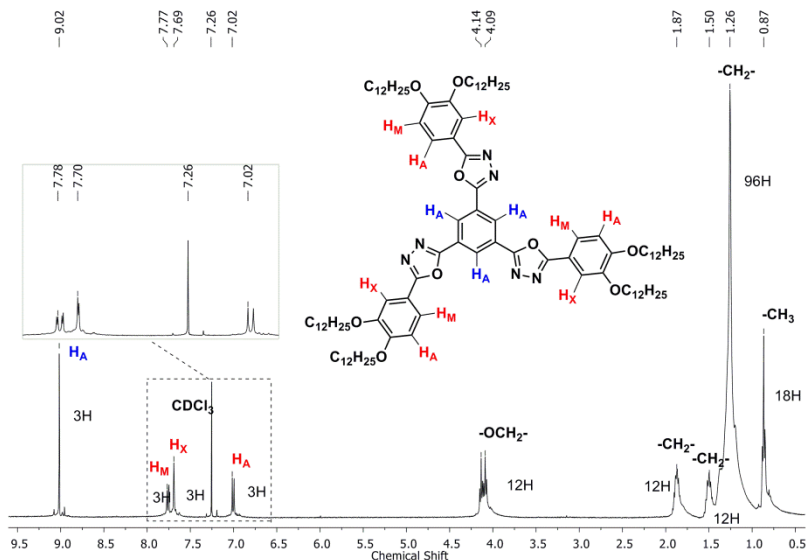
48e.



Esquema 14. Rota sintética dos compostos finais discóticos 1,3,3-oxadiazóis **48a-e**.

A seguir serão discutidos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os compostos finais **48a-e**. Inicialmente, será discutido o RMN  $^1\text{H}$  do composto **48a** (Figura 53). O anel central da molécula **48a** apresenta um singlete em 9,03 ppm referente aos hidrogênios  $H_A$ , do sistema A. Os três anéis benzênicos conectados ao 1,3,4-triazol, apresentaram um sistema de spin do tipo AMX. O duplo dubleto na região de 7,77 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$  com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,5$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,2$  Hz). O

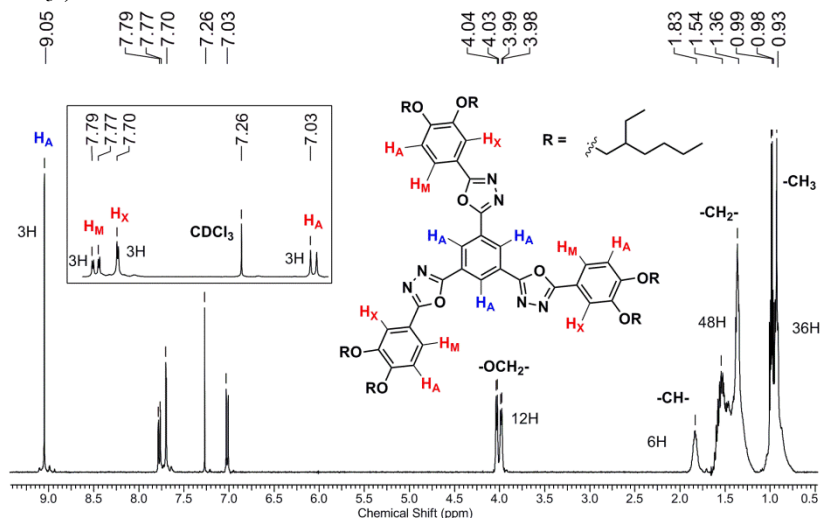
dubleto em 7,02 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,5$  Hz). Em 7,70 ppm observa-se um dubleto referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,2$  Hz). Os sinais dos hidrogênios das cadeias alquílicas apresentam em 4,14 ppm e 4,09 ppm dois tripletos referentes ao (-OCH<sub>2</sub>-). Em 1,89-1,27 ppm são observados multipletos atribuídos aos hidrogênios (-CH<sub>2</sub>-) e em 0,87 ppm um tripleto referente as metilas (-CH<sub>3</sub>) das cadeias alquílicas.



**Figura 53.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> para o composto 1,3,5-*tris*-{5-[3,4-*bis*-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48a**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,78-7,02 ppm.

Na Figura 54 está representado o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **48b**. O anel central da molécula **48b** apresenta um singlete em 9,05 ppm referente aos hidrogênios  $H_A$ , do sistema de spin  $A_3$ . O duplo dubleto na região de 7,77 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$ , proveniente do sistema de spin AMX dos anéis benzênicos conectados ao 1,3,4-oxadiazol, com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,4$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,1$  Hz). O dubleto em 7,03 ppm é

atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,4$  Hz). Em 7,70 ppm observa-se um dubleto referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,1$  Hz). Os sinais dos hidrogênios das cadeias alquílicas apresentam em 4,04 ppm e 3,99 ppm dois dubletos referentes ao (-OCH<sub>2</sub>-). Em 1,83 ppm um multipletto é referente aos hidrogênios (-CH-). Em 1,54, 1,36 ppm multiplettos são atribuídos aos hidrogênios (-CH<sub>2</sub>-). Em 0,93 ppm um multipletto é referente as metilas (-CH<sub>3</sub>-).

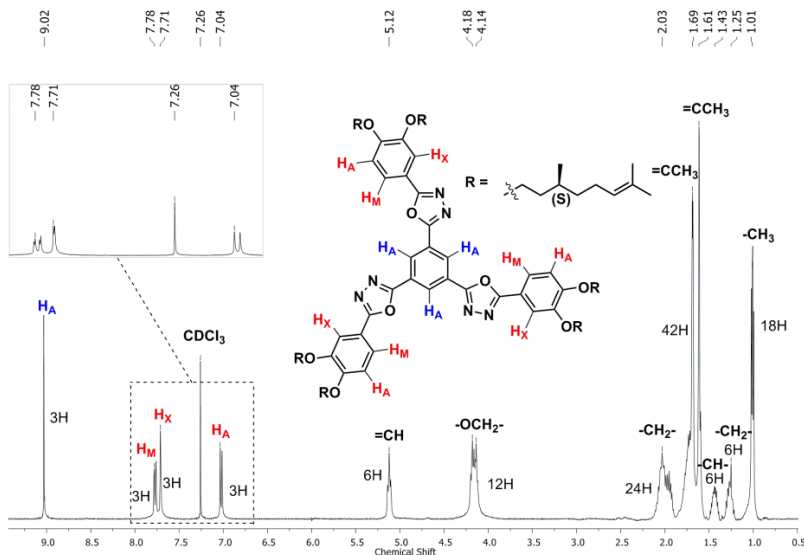


**+Figura 54.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> do composto 1,3,5-*tris*{5-[3,4-*bis*(octan-3-iloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48b**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,79-7,03 ppm.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **48c** está representado na Figura 55. O anel central da molécula **48c** apresenta um singletto em 9,02 ppm referente aos hidrogênios  $H_A$ , do sistema de spin A<sub>3</sub>. Os três anéis benzênicos conectados ao 1,3,4-triazol, apresentaram um sistema de spin AMX. O duplo dubleto na região de 7,78 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$  com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,5$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,0$  Hz). O dubleto em 7,04 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,5$  Hz). Em 7,71 ppm observa-se um dubleto referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,0$  Hz). Os sinais dos hidrogênios das



cadeias alquílicas apresentam em 5,12 ppm um tripleto atribuído aos hidrogênios (=CH-). Na região de 4,18 ppm e 4,14 ppm, um multipletto referente aos hidrogênios (-OCH<sub>2</sub>-). Em 2,03, 1,43, 1,25 ppm multipletos, atribuídos aos hidrogênios (-CH<sub>2</sub>-). Em 1,69 ppm e 1,61 ppm, dois singletos referentes aos hidrogênios das metilas próximas às duplas ligações (=CCH<sub>3</sub>). Em 0,88 ppm, um tripleto referente a outra metila (-CH<sub>3</sub>).

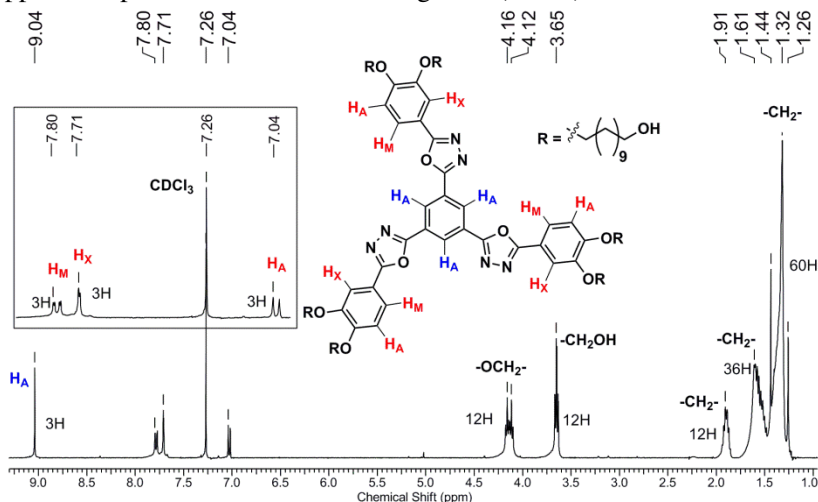


**Figura 55.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> do composto 1,3,5-*tris*{5-[3,4-*bis*((*S*)-3-metiloctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48c**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,78-7,04 ppm.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **48d** está representado na Figura 56. O singlete em 8,98 ppm é atribuído aos hidrogênios *H<sub>A</sub>* do anel central da molécula, referente ao sistema de spin *A<sub>3</sub>*. Os três anéis benzênicos conectados ao 1,3,4-triazol, apresentaram um sistema de spin *AMX*, em 7,79 ppm, um singlete referente aos hidrogênios *H<sub>X</sub>*. Em 7,75 ppm (*J<sub>MA</sub>* = 8,4 Hz) e 7,08 ppm (*J<sub>AM</sub>* = 8,4 Hz), dois dubletos atribuídos ao acoplamento dos hidrogênios *H<sub>M</sub>* e *H<sub>A</sub>*. Esperava-se que



9,04 ppm referente aos hidrogênios  $H_A$  do sistema A. O duplo dubleto na região de 7,80 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_M$ , proveniente do sistema de spin AMX dos anéis benzênicos conectados ao 1,3,4-oxadiazol, com  $H_A$  ( $J_{MA} = 8,6$  Hz) e também ao acoplamento a longa distância com o  $H_X$  ( $J_{MX} = 2,0$  Hz). O dubleto em 7,04 ppm é atribuído ao acoplamento do hidrogênio  $H_A$  com  $H_M$  ( $J_{AM} = 8,6$  Hz). Em 7,71 ppm observa-se um dubleto referente ao acoplamento do hidrogênio  $H_X$  com  $H_M$  ( $J_{XM} = 2,0$  Hz). Os sinais dos hidrogênios das cadeias alquílicas apresentam em 4,16 ppm e 4,12 ppm dois tripletos atribuídos aos hidrogênios (-OCH<sub>2</sub>-). Em 3,65 ppm, um multipletto referente aos hidrogênios (HO-CH<sub>2</sub>-). Em 1,91, 1,61, 1,44, 1,32 e 1,26 ppm multipletto atribuídos aos hidrogênios (-CH<sub>2</sub>-).



**Figura 57.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) em CDCl<sub>3</sub> para o composto 1,3,5-tris-[5-[3,4-bis(undeciloxi-1-ol)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**48e**). No detalhe, ampliação dos picos na região entre 7,80-7,04 ppm.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DE MESOFASES E PROPRIEDADES TÉRMICAS

Todos os compostos finais que apresentaram mesomorfismo tiveram suas transições térmicas caracterizadas por MOLP, DSC e XRD. Além disso, a estabilidade dos materiais foi investigada através de análise TGA. Os dados obtidos nas análises de TGA e DSC estão apresentados na Tabela 6.

Os materiais finais **48a-d** apresentaram propriedades mesomórficas exibindo mesofase colunar hexagonal ( $Col_h$ ), apenas o composto **48e** não apresentou propriedades líquido-cristalinas. Se compararmos o composto **48e** com o **48a**, ambos possuem cadeias lineares de tamanho semelhante, logo, a razão pela ausência de mesomorfismo, no caso do composto **48e**, é provavelmente devido à existência de hidroxilas livres no final das cadeias alquílicas.<sup>112</sup>

**Tabela 6.** Transições de fases e entalpias ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) dos compostos **48a-e**.

Comp.	Transições <sup>a</sup>	$T_{\text{dec (onset)}}^b$
<b>48a</b>	Cr 103,1 (54,4) $Col_h$ 183,7 (3,9) I	416
	I 181,0 (5,6) $Col_h$ 77,7 (5,6) Cr	
<b>48b</b>	Cr 81,1 (6,4) $Col_h$ 108,3 (1,9) I	407
	I 90,6 (1,3) $Col_h$ 38,2 (0,7) Cr	
<b>48c</b>	$Col_h$ 116,1 (1,5) I	409
	I 104,9 (0,9) $Col_h$	
<b>48d</b>	ss 78,0 (0,4) ss 132,0 (3,1) $Col_h$ 235,7 (8,4) I	368
	I 231,8 (7,6) $Col_h$	
<b>48e</b>	Cr 109,5 (34,5) I	-
	I 94,7 (34,1) Cr	

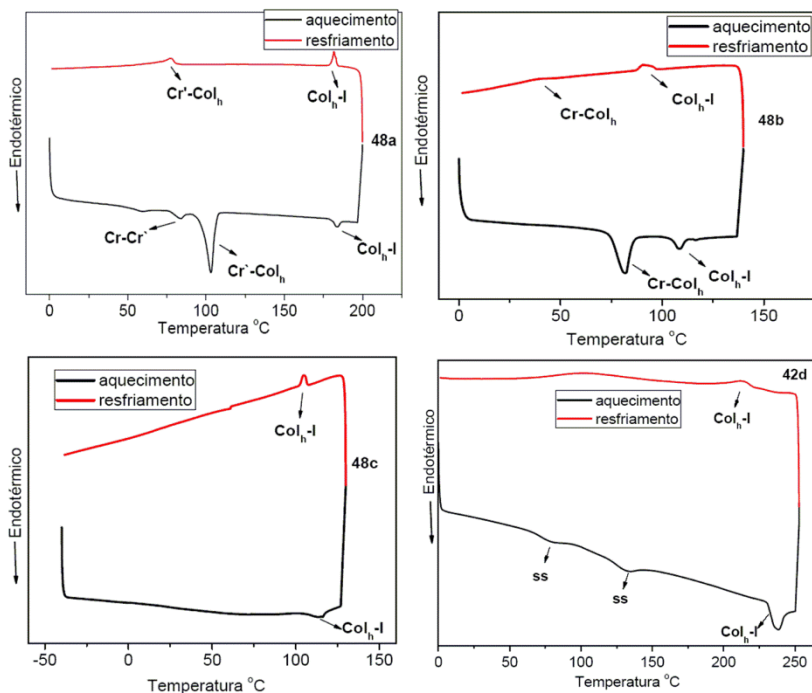
<sup>a</sup> Transição de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e em parênteses as entalpias de transições ( $\text{kJ/mol}$ ), determinadas por DSC, durante o aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha). *ss* = *sólido macio (soft solid)*; *Cr* = *fase cristal*; *Col<sub>h</sub>* = *fase colunar hexagonal*; *I* = *líquido isotrópico*. <sup>b</sup> Valor determinado por TGA, sendo este referente ao começo de decomposição em atmosfera de  $\text{N}_2$  com aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

A estabilidade térmica dos derivados do 1,3,4-oxadiazol (**48a-e**) foi investigada por medidas de TGA, os quais apresentaram boa

estabilidade térmica. O composto **48d** apresentou uma temperatura de decomposição *onset* em 368 °C, enquanto que o restante dos materiais apresentaram temperatura de decomposição acima de 400 °C.

Na confecção dessa série de compostos foi utilizado o mesmo número de substituintes, porém com diferentes tipos de cadeias periféricas. De acordo com os dados apresentados na Tabela 6 é possível notar claramente que a natureza da cadeia periférica foi responsável por uma considerável variação no comportamento mesomórfico das moléculas finais **48a-e**.

Os materiais **48a-d** mostraram resultados muito interessantes, pois todos apresentaram fase Col<sub>h</sub> enantiotrópica, com boas faixas de mesomorfismo, destacando o composto **48c** que exibe mesomorfismo a temperatura ambiente e o composto **48d** que permanece em um estado super-resfriado após fundir, ou seja, não apresenta cristalização a temperatura ambiente. Tais comportamentos podem ser melhor analisados por meio dos termogramas apresentados na Figura 58.



**Figura 58.** Termogramas obtidos por análise de DSC apresentando o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) em atmosfera de nitrogênio para os compostos **48a-d**.

O comportamento térmico das moléculas finais (**48a-e**) pode ser compreendido a partir do tipo de interação intermolecular existente nestes materiais. Por exemplo, o composto **48a** apresenta ponto de fusão (transição Cr'-Col<sub>h</sub>) maior que o composto **48b**. Esta observação se repete durante a transição da mesofase colunar para o líquido isotrópico (Col<sub>h</sub>-I). Além disso, o material **48b** apresenta uma faixa de mesomorfismo bem menor. Isto indica que as interações intermoleculares do composto **48a** são mais efetivas e estabilizam mais a mesofase, devido às cadeias lineares que permitem uma maior aproximação dos mesógenos, resultando em um melhor empacotamento molecular.

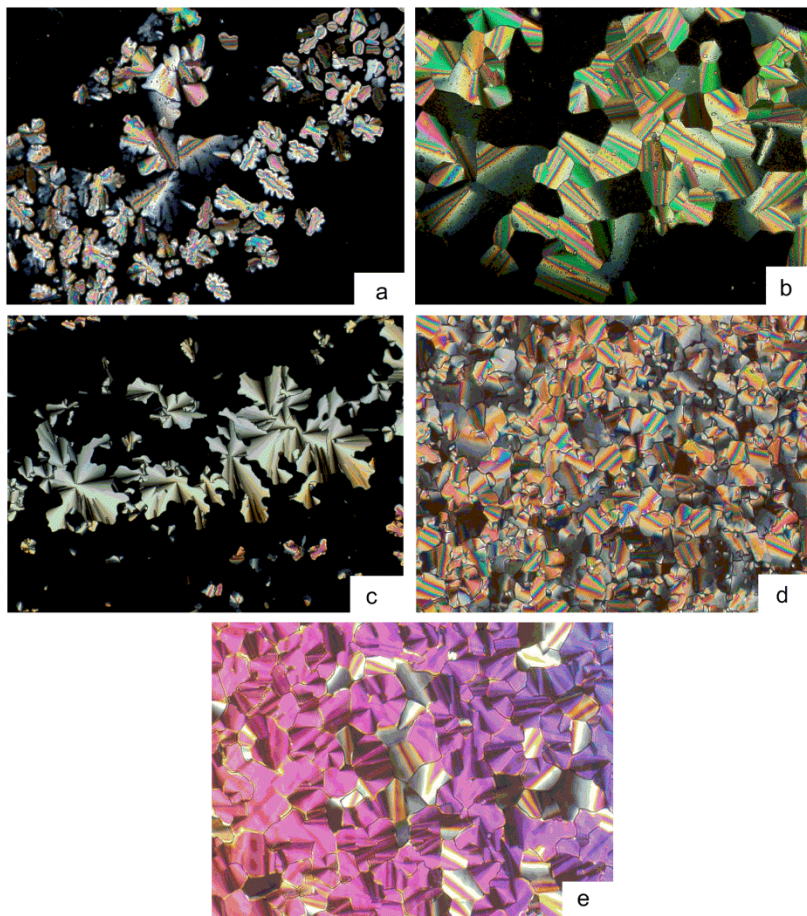
Por outro lado, os compostos com cadeia ramificada em geral apresentam um maior volume, o que promove uma diminuição da

temperatura de fusão do material, além disso, provoca uma desestabilização da mesofase em função do impedimento estérico oferecido pelas cadeias.<sup>113</sup>

O termograma do composto **48c** apresenta o ciclo de aquecimento a partir de -50 °C até uma temperatura de 126 °C, mostrando apenas a transição Col<sub>h</sub>-I em 116,1 °C, durante o ciclo de resfriamento nota-se a transição I-Col<sub>h</sub> em 104 °C e a ausência do pico de cristalização. Tais observações indicam que este composto é cristal líquido a temperatura ambiente.

O termograma do material **48d**, contendo o grupo 4-dodeciloxibenzil, apresentou duas transições *soft solid* durante o aquecimento nas temperaturas de 78,0 °C e 132,0 °C e uma terceira transição em 235,7 °C Col-I. No resfriamento apresentou apenas a transição I-Col<sub>h</sub> e não apresentando pico de cristalização no resfriamento.

As mesofases exibidas pelas moléculas alvos **48a-d** foram facilmente identificadas por MOLP,<sup>114</sup> já que os compostos apresentaram texturas características de materiais colunares. O composto **48a** apresentou, durante o resfriamento, um crescimento dendrítico evoluindo para uma textura *pseudo focal cônica* combinada com regiões homeotrópicas (regiões escuras). Enquanto o composto **48b** exibiu uma textura *esferulítica*,<sup>115</sup> com regiões homeotrópicas. Os compostos **48c** e **48d** apresentaram a textura *pseudo focal cônica* (Figura 59).

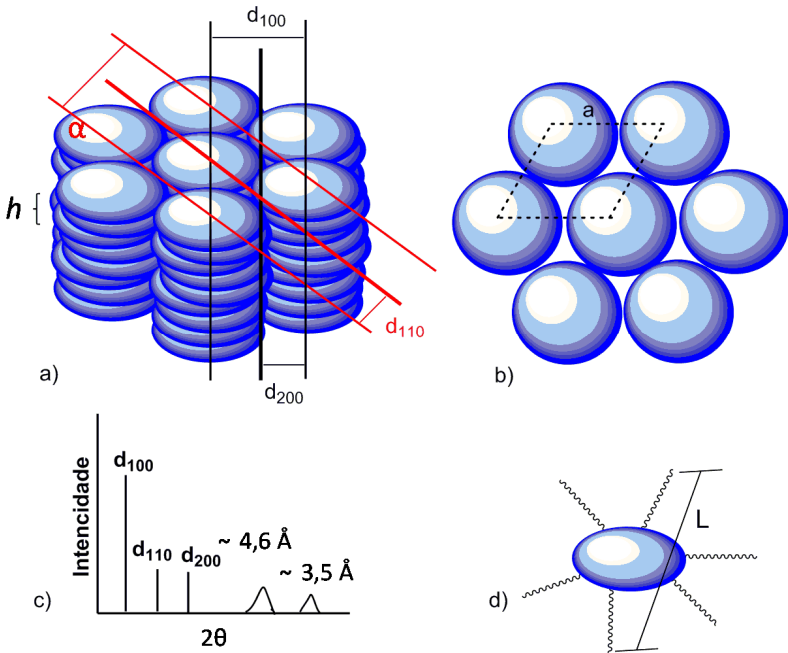


**Figura 59.** Fotomicrografias das texturas obtidas por MOLP durante o resfriamento: a) crescimento dendrítico observado para o composto **48a** (33x) a 182 °C; b) textura *pseudo focal cônica* do composto **48a** (33x) a 151 °C; c) textura esferulítica do composto **48b** (33x) a 90 °C; d) textura *pseudo focal cônica* do composto **48c** (33x) a 25 °C; e) textura *pseudo focal cônica* do composto **48d** (33x) a 172 °C.



### 3.4.1 Estudos de Raio-X

Para a mesofase hexagonal colunar é observado o aparecimento de um pico intenso e bem definido na região de baixo ângulo atribuído ao pico de Bragg (100) que corresponde a distância  $d_{100}$  (Figura 60a). A razão entre os picos (100) e os (110), (200) é  $1:\sqrt{3}$ ,  $1:\sqrt{4}$  e  $1:\sqrt{7}$ .<sup>79</sup>



**Figura 60.** a) Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal colunar. b) representação do parâmetro de célula ( $a$ ). c) picos do padrão de difração de raios-X da mesofase  $Col_h$ . d) Representação de uma molécula no formato de um disco, em sua forma mais estendida.

Através dos estudos de XRD foi possível comprovar que as mesofases apresentadas pelos compostos **48a-d** são mesofases colunares hexagonais ( $Col_h$ ). Os dados obtidos dos difratogramas estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os compostos **48a-d**.

Comp.	Mesofase (Col <sub>h</sub> )	(hkl)	Parâmetros (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	L <sub>calc.</sub> (Å)
<b>48a</b>	150 °C	100	<b>a</b> = 35,9	31,1	31,1	47,5
		110	<b>h</b> = 3,5	17,9	18,0	
		200		16,1	15,6	
<b>48b</b>	90 °C	100	<b>a</b> = 28,0	24,3	24,3	31,9
		200	<b>h</b> = 3,5	12,4	12,2	
<b>48c</b>	30 °C	100	<b>a</b> = 31,2	27,0	27,0	37,7
		200	<b>h</b> = 3,4	13,8	13,5	
<b>48d</b>	120 °C	100	<b>a</b> = 47,9 <b>h</b> = 3,5	41,5	41,5	55,8
<b>48d</b>	30 °C	100	<b>a</b> = 48,3	41,8	41,8	
		200	<b>h</b> = 3,4	21,5	20,9	

L = comprimento calculado para os compostos **48a-d** em suas formas mais estendidas, estimado por ChemBio3D Ultra Software, versão 11.0.1. (h, k, l) são os índices de Miller.

Os difratogramas dos compostos **48a-d** estão representados na Figura 61. Todos apresentaram arranjos característicos de mesofase colunar hexagonal, com um pico intenso de reflexão em baixo ângulo atribuído ao (100), outro de menor intensidade atribuído ao (200). A razão entre os picos d100/d200 é ~2, mesma razão encontrado para os materiais Col<sub>h</sub><sup>116</sup>. Em todos difratogramas é possível observar a reflexão, em torno de 4,6 Å, a qual está relacionada a organização periódica das cadeias periféricas flexíveis. O halo observado em aproximadamente 3,5 Å é atribuído ao espaçamento (h) entre os discos vizinhos dentro de uma mesma coluna, que está relacionado com as interações π-π stacking entre os núcleos dos anéis aromáticos<sup>117</sup>. Isto indica, que as mesofases estão ordenadas com periodicidade ao longo

das colunas da estrutura hexagonal.<sup>118</sup> O difratograma apresentado na Figura 61e ratifica que o composto **48d** mantém a organização molecular na mesofase  $Col_h$  a 30 °C. Isto está de acordo com as observações feitas por MOLP e DSC, comprovando assim, que este composto permanece no estado líquido-cristalino a temperatura ambiente.

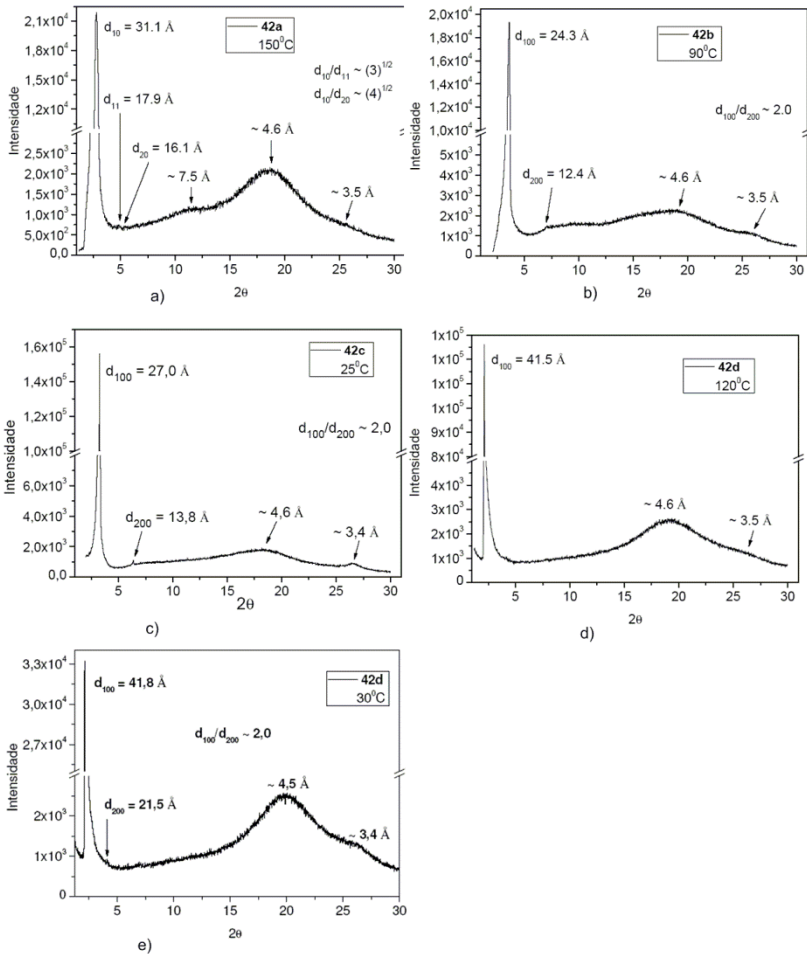


Figura 61. Difratogramas dos compostos **48a-d** na fase  $Col_h$ .

A distância intercolunar (*a*) representada na Tabela 7 foi calculada de acordo com a literatura.<sup>83</sup> O diâmetro molecular das moléculas **48a**, **48b**, **48c** e **48d** (47,5 Å, 31,9 Å, 37,7 Å e 55,8 Å) foi estimado usando ChemBio3D Ultra Software, versão 11.0.1. Comparando os dois valores (*L*) com (*a*), observa-se que os valores de *L* são maiores. Este comportamento indica que pode estar ocorrendo interdigitação das cadeias alifáticas entre as colunas ou ainda, que as cadeias não estejam em suas formas mais estendidas. Isto pode explicar o fato do composto **48e** não apresentar propriedades líquido-cristalinas, pois os grupos OH no final das cadeias alifáticas não permitem a interdigitação e, conseqüentemente, interferem na estabilização da mesofase.<sup>112,86</sup>

### 3.4.2 Propriedades Ópticas

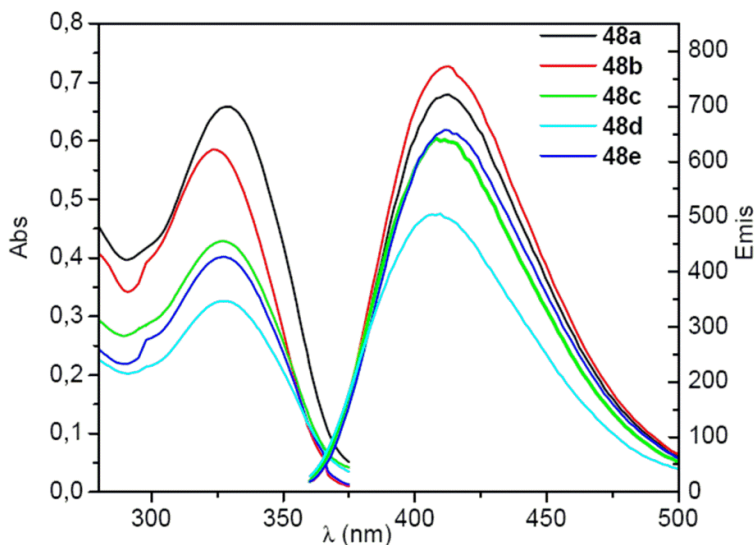
Os estudos ópticos para os compostos finais derivados do 1,3,4-oxadiazol **48a-e** estão dispostos na Tabela 8. Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção de UV-vis e fluorescência em solução de clorofórmio e em filmes finos. Para o cálculo do rendimento quântico, os compostos foram solubilizados em clorofórmio e tiveram sua absorbâncias ajustadas em 0,5 na região de 337 nm. A solução de cada composto foi diluída dez vezes.

**Tabela 8.** Propriedades espectroscópicas de UV-vis e fluorescência dos compostos **48a-e**.

Comp.	$\lambda_{\text{abs max}}$ /nm <sup>a</sup> ( $\epsilon / 10^4$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{abs max}}$ /nm <sup>c</sup>	$\lambda_{\text{em max}}$ /nm <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em max}}$ /nm <sup>c</sup>	Stokes/ nm <sup>a</sup>	$\phi_F$ <sup>d</sup>
<b>48a</b>	327 (6,5)	326	413	449	86	0,57
<b>48b</b>	329 (5,8)	320	411	410	82	0,63
<b>48c</b>	326 (4,2)	291	410	351	84	0,59
<b>48d</b>	323 (3,2)	291	406	450	83	0,47
<b>48e</b>	327 (4,0)	293	411	489	84	0,55

<sup>a</sup>  $1,0 \times 10^{-5}$  M em CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> Unidade = L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> Em filme; <sup>d</sup> Dados obtidos em solução de CHCl<sub>3</sub> a 20 °C, determinados relativos ao padrão sulfato de quinina ( $\Phi_F = 0,546$  em 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

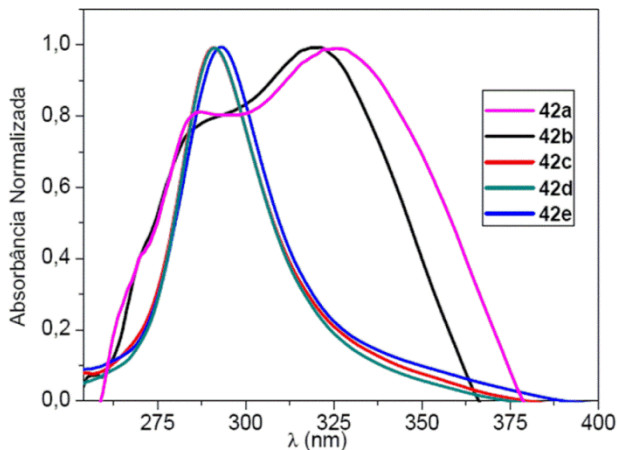
Os espectros de absorção de UV-vis e fluorescência estão dispostos na Figura 62. Como o esperado, as variações das cadeias periféricas não afetaram de forma expressiva as propriedades ópticas desses materiais. O máximo de absorção de comprimento de onda ( $\lambda_{\text{abs max}}$ ) observado para os compostos finais ficaram entre 323 e 329 nm. Esses compostos apresentaram uma forte luminescência na região do azul, com um comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{em max}}$ ) em torno de 410 nm e exibiram bons rendimentos quânticos ( $\Phi_F = 0,47-0,63$ ), relativos ao sulfato de quinina.<sup>46</sup> Os deslocamentos de Stokes foram calculados a partir da diferença dos comprimentos de onda máximos de absorção e emissão, apresentando valores entre 82-86 nm. A alta absorvidade molar ( $\epsilon \approx 47.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) desses compostos é referente as transições  $\pi-\pi^*$  do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



**Figura 62.** Espectro absorção ( $10^{-5} \text{ M}$ ) e emissão em solução de clorofórmio.

As propriedades fotofísicas para os derivados do 1,3,4-oxadiazol **48a-e** também foram estudadas em filmes finos. Os compostos **48c-e** apresentam picos máximos de absorção deslocados para a região do azul

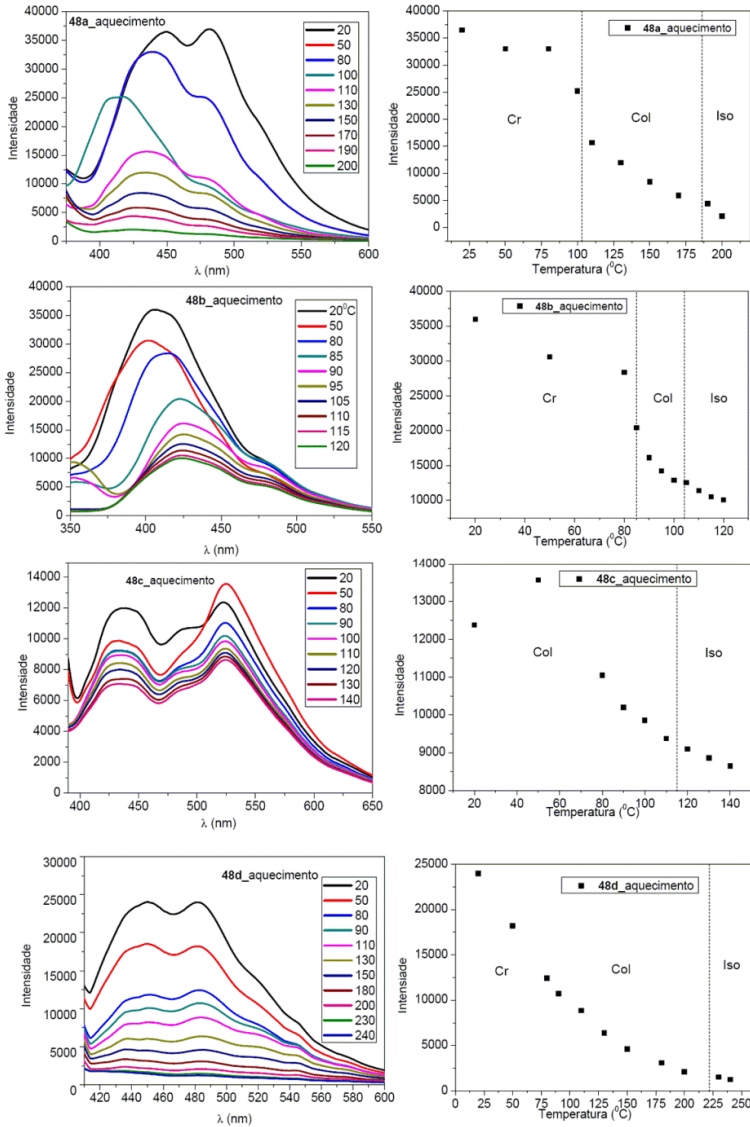
(*blue-shifted*) em 35, 32 e 34 nm, respectivamente, quando comparados com os estudos em solução (Figura 63). Os compostos **48a** e **48b**, não tiveram uma mudança significativa em seu comportamento. No entanto, houve o aparecimento de um ombro para os respectivos materiais **48a** e **48b** em 285 e 287 nm.



**Figura 63.** Absorvância dos compostos **48a-e** em filmes finos a temperatura ambiente.

Para as análises de emissão no estado sólido, os filmes finos dos derivados do 1,3,4-oxadiazóis **48a-d** foram obtidos por *spin-coating* e submetidos a variação de temperatura com o *hot stage* do equipamento MOLP. Todos os materiais analisados apresentaram intensa luminescência na região de 400-450 nm, sendo excitados por uma lâmpada de UV, em comprimento de onda de 365 nm. Comparando os espectros em filmes com os em solução, os compostos **48a**, **48d** e **48e** apresentaram um deslocamento batocrômico. O composto **48c** apresentou um deslocamento hipsocrômico e o **48b** praticamente não apresentou mudanças significativas.

Os espectros de emissão para os derivados do 1,3,4-oxadiazóis **48a-d**, variando a temperatura, estão apresentados na Figura 64. Observa-se que há uma diminuição na intensidade da luminescência à medida que a temperatura é aumentada. Esse comportamento pode ser explicado devido aos aumentos dos processos de decaimento não radiativo que ocorrem com o aumento da temperatura.<sup>84</sup>



**Figura 64.** Espectros à esquerda, emissão durante o aquecimento; Espectros à direita, intensidade máxima em função da temperatura para os compostos **48a-d**.

## CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram planejadas e sintetizadas três novas séries dos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol. As estruturas dos intermediários e de todos os produtos finais foram devidamente caracterizadas por técnicas espectroscópicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , com exceção para os derivados do 1,2,4-oxadiazol **14a** e 1,2,3-triazol **34a-b**, que não tiveram suas estruturas estudadas por RMN  $^{13}\text{C}$ , devido à baixa solubilidade nos solventes orgânicos. As propriedades térmicas e líquido-cristalinas dos compostos finais foram investigadas por MOLP, DSC, TGA e XRD em temperatura variada. As propriedades ópticas de alguns produtos finais foram estudadas por espectroscopia de absorção e emissão em solução e em estado sólido.

Para a série contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, simétricos e não-simétricos, apenas os compostos **14a** e **22a** apresentaram propriedade mesomórfica. Sendo que, para esses materiais foi observado que com o aumento do número de cadeias ramificadas, o mesomorfismo se extingue. Também foi observado que a inserção da tripla ligação como espaçador, substituindo um dos heterociclos oxadiazol para os compostos não-simétricos, possibilitou o abaixamento do ponto de fusão para esses materiais e o surgimento de mesofase mais organizada, a SmC. Esses materiais também apresentaram luminescência, porém a variação das cadeias alifáticas não influenciou de forma significativa nas propriedades ópticas.

Dos seis derivados do 1,2,3-triazol sintetizados, três apresentaram mesomorfismo. Dentre estes, o composto **37a** não-simétrico apresentou melhor resultado, exibindo mesofase SmC e N tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Já o composto **34a** decompõe-se antes de transitar para o líquido isotrópico. O composto **34b** exibiu um mesomorfismo monotrópico e com uma mesofase metaestável. Para estes compostos também foi observado que à medida em que se aumenta o número de substituintes, o surgimento do mesomorfismo é desfavorecido. A inserção da tripla ligação substituindo um dos triazóis, resultando nos compostos não-simétricos, favoreceu o surgimento da luminescência.



Das três séries sintetizadas, os derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram os que apresentaram melhores resultados. As alterações feitas nas cadeias alifáticas para os derivados do 1,3,4-oxadiazóis **48a-e** proporcionaram mudanças consideráveis nas propriedades mesomórficas. Das cinco moléculas sintetizadas, quatro apresentaram propriedades líquido-cristalinas, sendo as suas mesofases caracterizadas como sendo  $Col_h$ . O composto **48e** com as hidroxilas no final das cadeias alquílicas não apresentou mesomorfismo, indicando que o grupo OH não auxiliou na estabilização da mesofase. O composto **48c** apresentou mesomorfismo à temperatura ambiente enquanto o composto **48d** apresenta a propriedade interessante de permanecer em um estado super-resfriado após fundir. Os derivados do 1,3,4-oxadiazol **48a-e** destacam-se também por apresentar uma forte luminescência na região do azul, com rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) de 0,47-0,63 (em relação ao sulfato de quinina), sendo estes materiais possíveis candidatos para aplicações tecnológicas.

## 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 $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ (RMN)

Os espectros de RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400-MHz ou em um Varian VXR 400-MHz.

#### 5.1.3 Análise Elementar (CHN)

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

#### 5.1.4 Pontos de Fusão e Texturas

Os pontos de fusão, transições de mesofases e texturas mesomórficas 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 valores de  $\Delta H$  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  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

#### 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  $20\text{ mL min}^{-1}$ .

### 5.1.7 Espectrometria de Absorção no UV-vis e de Fluorescência

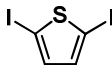
Os espectros de absorção na região do UV-vis foram medidos utilizando um espectrofotômetro da marca SpectroVision UV-Vis e modelo DB-1880S. Já os espectros de fluorescência e excitação foram medidos em um espectrofotômetro Hitachi-F-4500.

### 5.1.8 Difratometria de Raios-X (XRD)

Os estudos de difração de raios X com temperatura variável XRD foram realizados em um difratômetro X'PERT-PRO equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A amostra de CL foi colocada sobre uma lâmina de vidro e aquecida, utilizando a placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82, até a fase isotrópica e então, resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura. O filme foi colocado no difratômetro sobre uma placa com temperatura controlada. As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases.

## 5.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS SIMÉTRICOS 1,2,4-OXADIAZOL

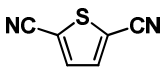
### 2,5-diiodotiofeno (7)



Em um balão de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos 31,7 g (125,0 mmol) de iodo, 10 mL (125,0 mmol) do tiofeno e 50 mL de clorofórmio. Uma solução de 20 mL de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1) foi adicionada cuidadosamente sobre a mistura a temperatura ambiente. A reação ficou em agitação e refluxo por 24 horas. Em seguida, a solução foi extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL), adicionado 50 mL de uma solução saturada de bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>). A fase orgânica separada e seca com NaSO<sub>4</sub> anidro, o solvente removido no rotaevaporador, obtendo um óleo escuro. O material bruto foi então purificado através de uma coluna cromatográfica em sílica-gel,

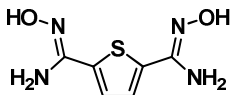
utilizando hexano como eluente. Obteve-se 32,7 g de um sólido amarelado. **p.f:** 40-42 °C (lit. 40-42 °C)<sup>119</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 3067, 1635, 1495. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 6,94 (s, 2H, Ar-H). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 139,0, 76,5.

2,5-dicarbonitrilatiofeno (**8**)



Para um balão de 120 mL equipado com um condensador foram transferidos 5,0 g (15,0 mmol) do composto **7**, em 30 mL de dimetilformamida. A solução foi aquecida até 100 °C e adicionado 3,4 g (37,0 mmol) de cianeto de cobre. A suspensão foi agitada e refluxada por 8 horas, sendo então o sistema resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado uma solução ácida de FeCl<sub>3</sub> (2,0 g, 8,0 mmol de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) em 50 mL de uma solução de HCl 1,7 mol/L, agitado vigorosamente por mais 30 minutos a temperatura ambiente. A fração insolúvel foi filtrada, lavada com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e o filtrado extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL), lavado com 30 mL de uma solução saturada de bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>). A fase orgânica foi seca com NaSO<sub>4</sub> (anidro) e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna utilizando sílica-gel como fase estacionária e Hexano/Acetato de Etila (90:10) como eluente, obtendo 3,7 g (60 %) de um sólido amarelo. **p.f:** 99-101 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 3107, 3097, 2229, 1631, 1436. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,63 (s, 2H, Ar-H). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 137,2, 116,4, 112,1.

2,5-diamidoximatiofeno (**9**)

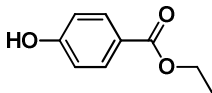


Para um balão de 250 mL equipado com condensador, foram transferidos 1,0 g (7,6 mmol) do composto **8**, 1,3 g (18,3 mmol) da

NH<sub>2</sub>OH.HCl em 80 mL de MeOH. A suspensão foi resfriada em um banho de gelo, em seguida adicionado 0,7 g (18,3 mmol) de NaOH. A solução ficou em agitação por 30 minutos a temperatura ambiente, posteriormente aumentou-se a temperatura lentamente até o refluxo, deixando reagir por 5 horas. O solvente foi removido no rotaevaporador e o sólido recristalizado em água, obtendo 1,3 g (85 %) do composto. **p.f.**: 219 dec °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3480, 3452, 3379, 2887, 1665, 1597. **RMN** <sup>1</sup>H (DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 9,68 (s, 2H, -OH), 7,33 (s, 2H, Ar-H), 5,28 (s, 4H, -NH<sub>2</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 148,0, 136,9, 125,1.

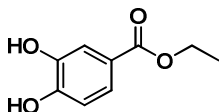
*Os compostos 11b-d foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito para o intermediário 11a.*

#### 4-hidroxibenzoato de etila (**11a**)



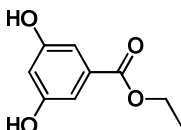
Em um balão de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos ácido 4-hidroxibenzoico (10 g, 72,5 mmol), 60 mL de etanol e 2,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a mistura permaneceu em refluxo e agitação magnética por 18 horas. Após este período, foi resfriada até a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de H<sub>2</sub>O, extraída com acetato de etila (3 x 40 mL), a fase orgânica seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no rotaevaporador. Obtendo 11,6 g (96 %) de um sólido branco. **p.f.**: 112-114 °C (lit. 113-114 °C)<sup>120</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>: 3340, 2926, 2855, 1716, 1607. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,96 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,11 (sinal largo, 1H, Ar-OH), 6,90 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,34 (qua, *J* = 7,0 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,38 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>).

3,4-dihidroxibenzoato de etila (**11b**)



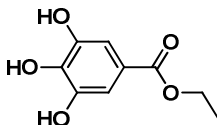
O sólido formado foi recristalizado em heptano/ acetato de etila (95:5), obtendo 3,0 g (85 %) de um sólido branco. **p.f.**: 128-130 °C (lit. 128-130 °C)<sup>121</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3498, 3268, 2981, 1685, 1610. **RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,64 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, Ar-H), 7,59 (dd,  $J = 8,0$  Hz e  $J = 2,0$  Hz, 1H, Ar-H), 6,92 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H) 4,34 (qua,  $J = 7,4$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,38 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 193,2, 148,6, 147,5, 142,9, 123,8, 116,7, 114,8, 61,0, 14,3.

3,5-dihidroxibenzoato de etila (**11c**)



O sólido formado foi recristalizado em heptano/acetato de etila (95:5), obtendo 7,58 g (92 %) de um sólido branco. **p.f.**: 124-126 °C (lit. 1124-126 °C)<sup>122</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3423, 3314, 2981, 1700, 1680, 1598. **RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,10 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H, Ar-H), 6,56 (t,  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 5,26 (sinal largo, 2H, -OH), 4,34 (qua,  $J = 7,4$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,36 (t,  $J = 7,4$ , 3H, -CH<sub>2</sub>-). **RMN <sup>13</sup>C** (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 165,7, 158,8, 132,2, 107,5, 106,9, 60,1, 13,8.

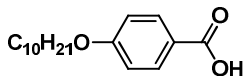
3,4,5-dihidroxibenzoato de etila (**10d**)



O sólido formado foi recristalizado em heptano/AcEt (95:5), formando 6,39 g (92 %) de um sólido branco. **p.f.**: 145-147 °C (148-149 °C).<sup>123</sup> **IV**

(pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3453, 3287, 2975, 1707, 1621, 1535. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,12 (s, 2H, Ar-H), 4,24 (qua, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,31 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 163,9, 137,3, 134,0, 116,6, 113,4, 112,2, 30,3.

### Ácido 4-deciloibenzóico (**13a**)

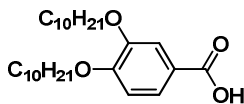


i) Em um balão de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos 11,5 g (69,0 mmol) do 4-hidroxibenzoato de etila, 18,0 g (76,0 mmol) do 1-bromodecano, 19,1 g (138,0 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em 250 mL de metiletilcetona. A reação ficou em agitação e refluxo por 14 horas. A suspensão foi filtrada com um funil de Büchner e o solvente removido no rotaevaporador, obtendo um óleo claro. Para purificar, foram adicionados 80 mL de metanol e deixado na geladeira por 4 horas. O sólido formado foi filtrado a frio (o composto é um óleo a temperatura ambiente), obtendo 20,0 g (96 %) do composto **12a**. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2855, 1716, 1607. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,99 (d,  $J = 8,9$ , 2H, Ar-H), 6,90 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 4,34 (qua, 2H, -OCOCH<sub>2</sub>-), 3,99 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,79 (qui, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,45 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,37 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,27 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 166,8, 162,9, 131,6, 122,1, 114,1, 68,3, 51,8, 31,9, 29,5, 29,4, 29,1, 22,7, 14,1.

ii) Em um balão de 250 mL equipado com um condensador foram adicionados 20,0 g (65,0 mmol) do composto **12a**, 12,5 g (22,0 mmol) de KOH dissolvido em 200 mL de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), a solução ficou em agitação e refluxo por 3 horas. A mesma foi resfriada a temperatura ambiente, acidificada com HCl concentrado a pH  $\sim$  1. O sólido foi filtrado com um funil de Büchner, lavado com 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e recristalizado em heptano/ acetato de etila (3:1), obtendo 16,4 g (91 %)

de um sólido branco. **p.f.**: de acordo com Literatura<sup>124</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3056, 2919, 2845, 1687, 1623. **RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 8,06 (d,  $J = 8,0$ , 2H, Ar-H), 6,94 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,81 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,46 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 8,0$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 172,3, 164,9, 132,6, 114,4, 68,5, 32,1, 29,8, 29,6, 29,3, 26,2, 23,9, 14,4.

Ácido 3,4- deciloxibenzoico (**13b**)



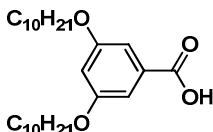
i) Em um balão de 250 mL equipado com um condensador, foram transferidos 3,0 g (17,0 mmol) do 3,4-hidroxibenzoato de etila, 0,26 g (0,82 mmol) de TBAB, 8,0 g (36,0 mmol) do 1-bromodecano em 150 mL metiletilcetona. A suspensão ficou em agitação e refluxo por 14 horas. Em seguida, a mesma foi filtrada em um funil de Büchner, o solvente removido no rotaevaporador, obtendo um sólido branco. O qual foi recristalizado em metanol fornecendo 6,4 g (84 %) do composto **12b**. **p.f.**: 52-55 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2950, 2917, 2848, 1709, 1599. **RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,64 (dd,  $J = 8,2$  Hz e  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar-H), 6,86 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H), 4,35 (qua, 2H,  $-\text{OCOCH}_2-$ ), 4,03 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,82 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,46 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,37 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,26 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (t,  $J = 6,6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 166,8, 153,1, 148,6, 123,4, 122,6, 114,3, 111,8, 69,2, 69,0, 60,7, 32,0, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 29,1, 26,0, 22,7, 14,4, 14,1.

ii) Em balão de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos 6,3 g (14,0 mmol) do composto **12b**, 12,5 g (22,0 mmol) de KOH dissolvido em 200 mL de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1). A reação ficou sob agitação e refluxo por 3 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, acidificada com HCl concentrado a pH ~ 1. O precipitado foi filtrado com um funil de Büchner, lavado com 100 mL



H<sub>2</sub>O e recristalizado em etanol obtendo 6,0 g (98 %) de um sólido branco. **p.f.**: 114-117 °C (lit.121-123 °C)<sup>125</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2953, 2926, 2848, 1679, 1597. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,43 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H, Ar-H), 7,30 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 2,0$  Hz, 1H, Ar-H), 6,87 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 4,04 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,27 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 172,1, 153,3, 148,4, 124,2, 122,9, 114,4, 111,7, 69,1, 68,8, 60,8, 31,9, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,1, 26,1, 25,9, 22,7, 14,1.

Ácido 3,5- deciloxibenzóico (**13c**)

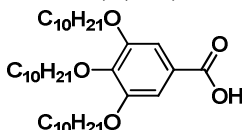


i) O éster **12c** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **12b**. Foi obtido um óleo, para o qual foram adicionados 80 mL de metanol e deixado na geladeira por 4 horas. O sólido formado foi filtrado a frio (o composto é um óleo a temperatura ambiente), resultando em 15,0 g (90 %) do composto **12c**. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2923,2853, 1721, 1595, 1465. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,16 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H, Ar-H), 6,62 (t,  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 4,36 (qua, 2H, -OCOCH<sub>2</sub>-), 3,96 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,44 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,38 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,27 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 166,4, 160,1, 132,3, 107,8, 106,1, 68,5, 60,9, 31,9, 29,5, 29,4, 29,2, 26,0, 22,7, 14,3, 14,1.

ii) O intermediário **12c** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **12a**. O sólido formado foi recristalizado em EtOH, obtendo 14,6 g (95 %) de um sólido branco. **p.f.**: 57-60 °C). **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3436, 2957, 2919, 2849, 1694, 1611, 1467. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,23 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H, Ar-H),

6,69 (t,  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 3,98 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,78 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 172,3, 160,0, 131,2, 108,2, 107,5, 76,8, 68,1, 31,9, 29,4, 26,3, 22,9, 14,1.

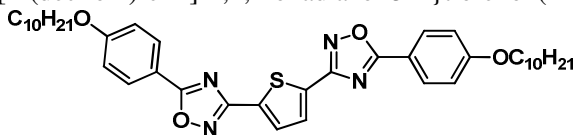
Ácido 3,4,5-*tris*(deciloxibenzóico) (**13d**)



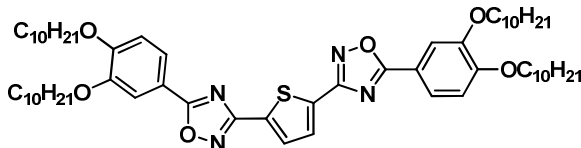
i) O intermediário **12d** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **12c**. Foram obtidos 17,2 g (87 %) de um sólido branco. **p.f.**: 31-32 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2948, 2924, 2854, 1718, 1587. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,25 (s, 2H, Ar-H), 4,36 (qua, 2H,  $-\text{OCOCH}_2-$ ), 4,01 (t,  $J = 6,4$  Hz, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,81-1,74 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,47 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,38 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,27 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 166,4, 152,9, 142,3, 124,9, 108,2, 73,5, 69,1, 61,0, 31,9, 30,3, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 26,1, 22,7, 14,5, 14,1.

ii) O ácido **13d** foi preparado de acordo com o procedimento descrito para o compostos **13a**. O sólido formado foi recristalizado em EtOH, obtendo 12,4 g (75 %) de um sólido branco. **p.f.**: 50-53 °C (lit. 51 °C)<sup>78</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3434, 2952, 2951, 2851, 1684, 1587. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,32 (s, 2H, Ar-H), 4,02 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,82-1,75 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 42H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 171,3, 152,8, 143,1, 123,6, 108,6, 73,7, 69,2, 31,9, 30,3, 29,7, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 26,1, 26,0, 22,7, 14,2.

*Os compostos finais simétricos 1,2,4-oxadiazóis foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito para o composto 14a.*

2,5-bis{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14a**)

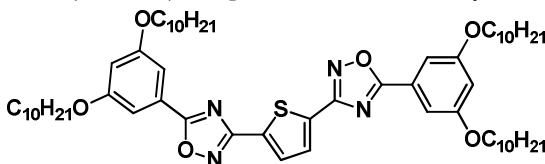
Em um balão de 50 mL equipado com um condensador e tubo com agente secante ( $\text{CaCl}_2$ ) foram transferidos 1,2 g (4,4 mmol) do composto **13a** e 5,0 mL de  $\text{SOCl}_2$  e a solução ficou sob agitação por 7 horas a 60 °C. Em seguida, o excesso de cloreto de tionila foi removido no rotaevaporador, sendo adicionado 20 mL de piridina seca e 0,4 g (2,0 mmol) do composto **9**, a solução ficou em refluxo e agitação por 20 horas. Após este período, a solução foi vertida em 100 mL de água/gelo, o sólido foi filtrado com um funil de Büchner e lavado com água abundante. O material foi recristalizado em  $\text{CHCl}_3$ , obtendo 1,1 g (84 %) g de um sólido bege. **p.f.**: Cr - 184 °C - N - 189 °C - I. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3091,2921, 2852, 1607,1576. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 8,10 (d, , 4H, Ar-H), 7,88 (s, 2H, Ar-H), 7,02 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H, Ar-H), 4,03 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,80 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,86 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  685,3790 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  685,3782 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 100 %].

2,5-bis{5-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14b**)

O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, obtendo um sólido bege (65 %). **p.f.**: 103-106 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3431, 2920, 2860, 1602. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 8,00 (s, 2H, Ar-H), 7,73 (dd,  $J = 8,6$  Hz e  $J = 1,8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,63 (d,  $J = 1,8$

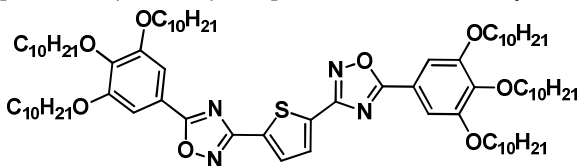
Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 4,09 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,86 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 48H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,4$  Hz, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 169,9, 169,0, 152,0, 149,2,132,0, 130,9, 121,1, 118,6, 113,0, 112,7, 69,1, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 29,1, 26,0, 22,8, 14,1. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  997,6824 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  997,6810 [ $(\text{M} + \text{H})^+$ , 100 %].

2,5-bis{5-[3,5-bis(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14c**)



O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente, obtendo um óleo transparente amarelado, o qual lentamente solidifica. (55 %). **p.f.:** 60-62 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2950, 2922, 2851, 1596, 1563, 1467. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,90 (s, 2H, Ar-H), 7,31 (d,  $J = 2,2$  Hz, 4H, Ar-H), 6,68 (t,  $J = 2,2$  Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (t,  $J = 6,5$ , 8H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,81 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,48 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 48H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 176,0, 164,5, 160,7, 131,8, 130,0, 125,0, 106,5, 106,3, 68,5, 31,9, 29,6, 29,3, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  997,6826 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  997,6810 [ $(\text{M} + \text{H})^+$ , 100 %].

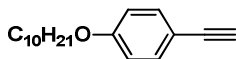
2,5-bis{5-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol-3-il}tiofeno (**14d**)



O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, obtendo um óleo transparente que solidificou lentamente a temperatura ambiente (66 %). **p.f.**: 56-58 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3093, 2955, 2921, 2851, 1592, 1556. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,92 (s, 2H, Ar-H), 7,39 (s, 4H, Ar-H), 4,09 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,82-1,77 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,51 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (m, 48H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,89 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 176,2, 164,4, 153,5, 142,4, 131,9, 129,9, 118,3, 106,5, 73,7, 69,5, 31,9, 30,3, 29,7, 29,7, 29,6, 29,6, 29,4, 29,4, 29,3, 26,1, 26,1, 22,7, 14,1. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  1309,9819 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  1309,9839 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 100 %].

### 5.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS NÃO-SIMÉTRICOS 1,2,4-OXADIAZOL

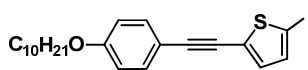
#### 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**18**)



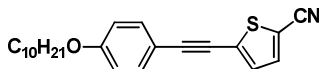
i) Para um balão de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos 10,0 g (58,0 mmol) do 4-bromofenol, 13,2 mL (60,0 mmol) de 1-bromodecano, 16,0 g (116,0 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em 100 mL de butanona e a mistura foi agitada e refluxada por 24 horas. Ao final deste período, a fração insolúvel foi filtrada, lavada com butanona e o solvente evaporado em rotaevaporador. O óleo obtido foi vertido em 80 mL de metanol, deixado na geladeira por 24 horas, formado um sólido branco. O mesmo foi filtrado em funil de Büchner obtendo 16,3 g (90 %) do composto **16**. **p.f.**: 32-33 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2849, 1591, 1490. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,37 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,78 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 3,91 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,76 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,26 (m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 0,88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

ii) Para um balão de três bocas de 125 mL, sob atmosfera de argônio, foram transferidos 5,0 g (16,0 mmol) de 4-deciloibromobenzeno, 0,56 g (0,79 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,21 g (0,79 mmol) de trifenilfosfina, 0,076 g (0,39 mmol) de CuI e 60 mL de trietilamina. A suspensão foi aquecida até 60 °C e adicionado lentamente 2,6 mL (24,0 mmol) do 2-metil-3-butin-2-ol, deixou-se reagir por 12 horas. Após este período, a mistura foi filtrada em celite e o solvente removido no rotaevaporador. O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, obtendo 4,6 g (92 %) de um sólido amarelo (composto **17**). **p.f.**: 44-47 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3318, 3297, 2924, 2853, 2108, 1607, 1570. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 7,35 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 6,83 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 3,95 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 2,04 (sinal largo, 1H, -OH), 1,78 (qua, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,62 (sinal largo, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,45 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0,89 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

iii) Para um balão de 120 mL, adaptado com um aparelho de micro destilação, foram transferidos 4,1 g (12,9 mmol) do deciloxi-4-(metil-3-butin-2-ol)benzeno (**17**), 0,76 g (19,0 mmol) de NaOH em 50 mL de tolueno. A suspensão foi levada a refluxo durante o período de 4 horas, sendo destilados 10 mL do azeótropo acetona/tolueno. Em seguida, a suspensão foi filtrada, o solvente removido no rotaevaporador e o óleo obtido purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente, fornecendo 2,4 g (73%) de um óleo transparente. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3318, 2924, 2853, 2108, 1607. **RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,42 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,81 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 3,98 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 2,98 (s, 1H, ≡CH), 1,77 (qua, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,43 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0,89 (t, *J* = 7,0, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,5, 133,5, 114,4, 113,8, 83,8, 75,6, 68,0, 31,9, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,1, 26,0, 22,7, 14,1.

2-[[4-(deciloxi)fenil]etnil]-5-iodotiofeno (**19**)

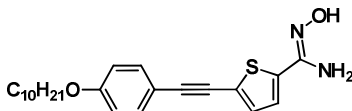
Para um balão de três bocas de 125 mL, sob atmosfera de argônio, foram transferidos 1,29 g (5,0 mmol) do 1-deciloxi-4-etnilbenzeno (**18**), 0,088 g (0,13 mmol) de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 0,21 g (0,79 mmol) de trifenilfosfina, 0,012 g (0,065 mmol) de  $\text{CuI}$  e 40 mL de trietilamina. A mistura foi aquecida até 55 °C, em seguida, com um funil de adição, foi adicionado lentamente 5,0 g (15,0 mmol) de 2,5-diiodotiofeno (**6**), dissolvido em 20 mL de trietilamina. A suspensão ficou reagindo por 14 horas, após este período, a mesma foi filtrada em celite, o solvente removido no rotaevaporador e o composto purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente, obtendo 1,4 g (61 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 63-66 °C. **IV** (pastilha de  $\text{KBr}$ )  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3091, 2953, 2919, 2847, 2201, 1602. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,43 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,13 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz, Ar-H), 6,89 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz, Ar-H), 6,87 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H) 3,96 (t,  $J = 6,3$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,78 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,6, 137,0, 133,0, 132,6, 130,0, 114,6, 114,2, 95,1, 95,1, 80,0, 73,9, 68,1, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0.

5-[[4-(deciloxi)fenil]etnil]tiofeno-2-carbonitrila (**20**)

Para um balão de 50 mL equipado com um condensador foram transferidos 0,75 g (1,6 mmol) do composto **19** em 50 mL de dimetilformamida. A solução foi aquecida até 100 °C e adicionado 0,36 g (4,0 mmol) de  $\text{CuCN}$ , a suspensão ficou em refluxo por 8 horas. Em seguida a reação foi vertida em uma solução ácida de  $\text{FeCl}_3$  (35,0 g, 130,0 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 100 mL de uma solução de  $\text{HCl}$  1,7 mol/L), a suspensão foi agitada por 30 minutos a 60 °C. Posteriormente

adicionou-se à suspensão uma solução saturada de  $\text{NaHSO}_3$  e a mistura foi filtrada em um funil de Büchner, em seguida realizou-se uma extração com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 mL). O solvente orgânico foi removido no rotaevaporador, o sólido formado foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente, obtendo 0,38 g (64 %) de um sólido marrom. **p.f.**: 71-74 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3092, 2919, 2850, 2217, 2197, 1604. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,50 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,46 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz, Ar-H), 7,16 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz, Ar-H), 6,89 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H) 3,97 (t,  $J = 6,3$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,78 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 160,0, 137,2, 133,3, 131,3, 130,8, 114,7, 113,8, 113,2, 169,3, 97,2, 79,4, 68,2, 31,9, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,1, 26,0, 22,7.

5-[-4-(deciloxi)fenil]etnil]-tiofeno-2-amidoxima (**21**)

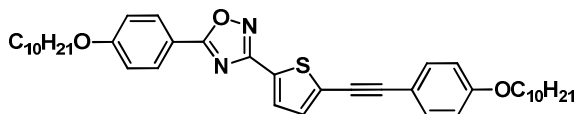


A metodologia utilizada para sintetizar o composto **21**, foi a mesma para sintetizar o composto **9**. O sólido foi macerado em hexano, obtendo 0,90 g (94 %) do produto final. **p.f.**: 138-140 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3501, 3391, 2920, 2849, 2359, 1637, 1605. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 9,82 (sinal largo, 1H,  $-\text{NOH}$ ), 7,47 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,43 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz, Ar-H), 7,28 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz, Ar-H), 6,97 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H), 6,03 (sinal largo, 1H,  $-\text{NH}_2$ ), 3,99 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,70 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,40 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,24 (m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 0,85 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,6, 147,5, 138,3, 133,4, 132,4, 125,5, 122,4, 115,3, 113,8, 94,3, 81,7, 68,1, 31,9, 29,5, 29,5, 29,4, 29,2, 29,0, 25,9, 22,6, 14,4.



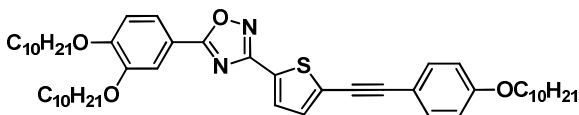
Os compostos não-simétricos 1,2,4-oxadiazóis foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito para obtenção do composto **22a**.

5-[4-(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etinin]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22a**)



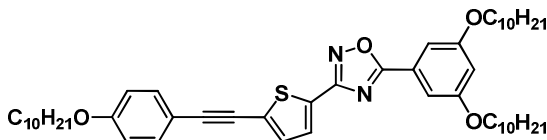
Para um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo com agente secante ( $\text{CaCl}_2$ ) foram transferidos 0,24 g (0,88 mmol) do composto **12a** e 5,0 mL de cloreto de tionila. A solução ficou sob agitação por 5 horas a 70 °C. O excesso de cloreto de tionila foi removido no rotaevaporador, em seguida, foi adicionado 0,25 g (0,63 mmol) da amidoxima **21**, e 20 mL de piridina seca. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 24 horas. A reação foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água/gelo. O sólido formado foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente. Foi obtido 0,30 g (75 %) de um sólido bege. **p.f.**: 63-66 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 2921, 2850, 2370, 2198, 1610. **RMN**  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 8,13 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 7,73 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,47 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 7,25 (sinal sobreposto ao pico de clorofórmio, 1H, Ar-H), 7,02 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 6,89 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 4,04 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,97 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,80 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,56 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 175,6, 171,2, 164,4, 163,0, 159,7, 133,1, 131,9, 130,1, 129,3, 127,4, 116,1, 115,0, 114,6, 114,2, 95,5, 80,8, 68,4, 68,1, 31, 9, 29,6, 29,3, 29,1, 26,0, 22,7, 14,1. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  641,3770 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  641,3771 [ $(\text{M} + \text{H})^+$ , 100 %].

5-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22b**)



O composto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando Hexano/acetato de etila (90:10) como eluente, obtendo 0,38 g (69 %). **p.f.**: 89-92 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2420, 2850, 1602. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,77 (dd,  $J = 8,6$  Hz e  $J = 1,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,74 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,64 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,47 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H, Ar-H), 7,25 (sinal parcialmente sobreposto ao do  $\text{CDCl}_3$ , 1H, Ar-H), 6,98 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H, Ar-H), 6,89 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 4,10 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,97 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,79 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,86 (m, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 175,8, 164,2, 160,1, 153,7, 142,5, 133,3, 133,0, 132,4, 129,8, 129,8, 128,8, 127,1, 127,1, 118,2, 114,9, 114,8, 113,7, 106,3, 95,6, 80,2, 73,0, 69,0, 67,9, 31,7, 30,6, 26,0, 22,7, 13,5. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  797,5287 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  797,5286 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 100 %].

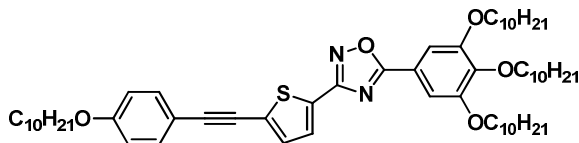
5-[3,5-bis(deciloxi)fenil]-3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etnil]tiofen-2-il}-1,2,4-oxadiazol (**22c**)



O composto **22c** foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando Hexano/acetato de etila (90:10) como eluente, obtendo 0,62 g (70 %) de um sólido bege. **p.f.**: 40-42 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2923, 2852, 2372, 1629. **RMN  $^1\text{H}$**  (acetona-d), 100 MHz)  $\delta$  ppm: 77,82 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,52 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,41 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,28 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,80 (t,  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 4,11 (t,  $J$

= 6,4 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 4,05 (t,  $J$  = 6,4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1,50 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1,29 (m, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 0,86 (m, 9H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (acetona-d, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 164,2, 161,0, 160,1, 133,5, 133,3, 133,1, 132,3, 131,7, 129,9, 128,6, 127,2, 125,1, 115,3, 114,8, 113,7, 106,1, 106,0, 95,7, 80,1, 68,3, 67,90, 31,7, 29,5, 29,4, 25,8, 22,4, 13,7. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  797,5286 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  797,5285 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

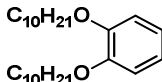
3-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etinil]tiofen-2-il}-5-[3,4,5-*tris*(deciloxi)fenil]-1,2,4-oxadiazol (**22d**).



O composto **22d** foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando Hexano/acetato de etila (97:3) como eluente, obtendo 0,33 g (66 %) de um sólido bege. **p.f:** 34-35 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2922, 2851, 2202, 1604, 1561. **RMN** <sup>1</sup>H (acetona-d, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,79 (d,  $J$  = 3,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,52 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s, 2H, Ar-H), 7,39 (d,  $J$  = 3,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,00 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 4,13 (t,  $J$  = 6,2 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 4,07, 4,05 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,86, 1,79 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,56 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,30 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (acetona-d, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 175,8, 164,5, 159,7, 153,5, 142,3, 133,1, 131,9, 130,81, 129,5, 128,8, 127,6, 118,4, 114,7, 114,6, 114,1, 106,5, 95,7, 80,8, 73,7, 69,3, 68,1, 31,9, 30,3, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 26,1, 22,7, 14,1. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  953,6800 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  953,6788 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

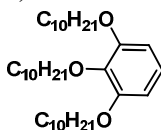
## 5.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS SIMÉTRICOS 1,2,3-TRIAZÓIS

### 1,2-bis-deciloibenzeno (24a)



Para um balão de três bocas de 125 mL equipado com condensador, sob fluxo de argônio, foram transferidos 150 mL de metiletilcetona, 3,0 g (27,3 mmol) de catecol, 18,0 g (136,5 mmol) de  $K_2CO_3$ , 0,42 g (1,3 mmol) de TBAB e 13,2 g (60,0 mmol) de 1-bromodecano. A suspensão foi agitada e refluxada por 14 horas. Após este período, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em uma mistura de água/gelo (800 mL). O precipitado foi filtrado em funil de Büchner e recristalizado em etanol **p.f.**: 40 °C (lit. 48,8 °C)<sup>126</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $cm^{-1}$ : 2922, 2851, 1592, 1507. **RMN**  $^1H$  (1z00 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 6,88 (m, 4H, Ar-H), 3,99 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H,  $-OCH_2-$ ), 1,79 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 1,46 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 1,27 (m, 24H,  $-CH_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 6H,  $-CH_3$ ). **RMN**  $^{13}C$  ( $CDCl_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 149,4, 121,1, 114,1, 69,2, 31,9, 29,6, 29,6, 29,4, 29,4, 26,0, 22,7, 14,1.

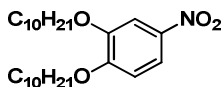
### 1,2,3-tris(deciloxi)benzeno (24b)



Para um balão de três bocas de 250 mL equipado com um condensador foram transferidos sob fluxo de argônio 150 mL de metiletilcetona, pirogalol 3,0 g (23,8 mmol), 19,7 g (142,8 mmol), 1-bromodecano 17,3 g (78,8 mmol) e TBAB 0,38 g (1,2 mmol). A mistura ficou em agitação e refluxo por 24 h. Em seguida, foi vertida em água e extraída com diclorometano (3 x 50 mL), o solvente foi removido no rotaevaporador. Foi obtido um óleo, ao qual foram adicionados 80 mL de metanol e deixado na geladeira por 4 horas. O sólido formado foi filtrado a frio (o composto é um óleo a temperatura ambiente), obtendo

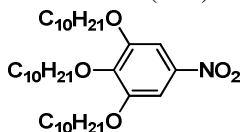
10,4 g de um óleo (80%). **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 6,92 (mt,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 6,53 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 3,95 (mt, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,76 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,46 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,27 (m, 36H,  $-\text{CH}_2$ ), 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ).

3,4-*bis*(deciloxi)nitrobenzeno (**25a**).



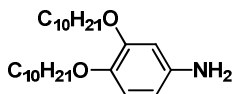
Para um balão de 250 mL, equipado com funil de adição, foram transferidos 4,5 g (11,0 mmol) do composto **24a**, 0,11 g (1,6 mmol) do nitrito de sódio e 21 mL de diclorometano. A suspensão foi agitada por 10 minutos, resfriada a  $-5$  °C em banho de gelo, sal e acetona. Em seguida, foram adicionados lentamente 2 mL de  $\text{HNO}_3$ , a reação ficou sob agitação a temperatura ambiente por mais 1 hora. A suspensão foi vertida em 100 mL de água, extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL), a fase orgânica foi lavada com 100 mL de uma solução saturada de  $\text{NaHSO}_4$  e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  anidro e o solvente removido no roevaporador. O sólido foi recristalizado em EtOH obtendo 4,2 g (85 %). **p.f.**: 74-75 °C (lit. 68-71 °C)<sup>127</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3099, 2948, 2918, 2846, 1593. **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,86 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 2,7$  Hz, 1H, Ar-H), 7,73 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H, Ar-H), 6,88 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 4,10 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 154,7, 141,1, 117,7, 111,0, 108,0, 69,4, 31,90, 29,6, 28,9, 25,9, 22,7, 14,1.

1,2,3-*tris*(dodeciloxi)-5-nitrobenzeno (**25b**).

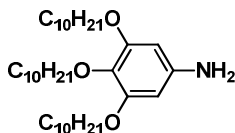


Preparado de acordo com o procedimento descrito para o composto **25a**, obtendo 7,2 g (65 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 39,0-40,0 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2947, 2918, 2846, 1619. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,47 (s, 2H, Ar-H), 4,0 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2$ ), 1,83 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ -), 1,74 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ -), 1,48 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ -), 1,27 (m, 36H,  $-\text{CH}_2$ -), 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 152,6, 143,8, 143,1, 102,1, 73,8, 69,4, 31,9, 31,9, 31,9, 30,3, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 28,5, 29,4, 29,3, 29,1, 26,0, 25,9, 22,7, 14,1.

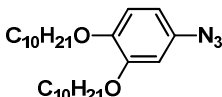
3,4-*bis*(deciloxi)anilina (**26a**)



Para um recipiente apropriado para hidrogenação catalítica foram transferidos 4,1 g (9,5 mmol) do composto **25a**, 0,3 g de catalisador Pd/C (10 %) e 40 mL de THF. Após 12 horas de reação, a suspensão foi filtrada em celite e o solvente removido no rotaevaporador. O material resultante foi recristalizado em EtOH, obtendo 3,5 g de um sólido cinza (90 %). **p.f.**: 43-45 °C (lit. 44-45 °C)<sup>128</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2849, 1725, 1609. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 6,74 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 6,30 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H, Ar-H), 6,21 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 2,7$  Hz, 1H, Ar-H), 3,93-3,89 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2$ -), 1,76 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ -), 1,43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ -), 1,27 (m, 24H,  $-\text{CH}_2$ -), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 150,6, 142,1, 141,0, 117,3, 106,9, 102,7, 71,0, 69,0, 31,9, 29,64, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 24,1, 22,7, 14,1.

3,4,5-tris(deciloxi)anilina (**26b**)

Preparado de acordo com o procedimento descrito para o composto **26a**. Foi obtido 3,6 g (95 %) de um sólido cinza. **p.f.**: 41-42 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3409, 3331, 2918, 2849, 1610. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 6,57 (s, 2H, Ar-H), 3,91 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,77 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (t,  $J = 6,6$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ).

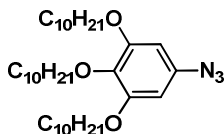
4-azido-1,2-bis(deciloxi)benzeno (**27a**)

i) Em um balão de 250 mL foram adicionados 7,8 g (7,8 mmol) do composto **26a**, 70 mL de THF, 150 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e 17,4 mL de  $\text{HBF}_4$  (lentamente). A solução foi resfriada até  $-5$  °C, através de um banho de gelo, sal e acetona. Em seguida, 2,0 g (28,9 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  foi dissolvido em uma pequena quantidade de água e adicionado lentamente. A solução ficou sob agitação por 20 minutos, em seguida, foram adicionados 100 mL de éter etílico, o sólido branco filtrado e lavado com 50 mL metanol/éter etílico (1:1).

ii) Foram transferidos para um balão de 250 mL o sal de diazônio e 80 mL de uma solução de THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:1). Esta solução foi resfriada, com auxílio de um banho de gelo, a  $0$  °C e 1,54 g (23,1 mmol) de  $\text{NaN}_3$  (solubilizado em um mínimo de água) adicionado lentamente. A mistura foi agitada por mais 20 minutos a temperatura ambiente, em seguida, foi adicionado 100 mL de água à mistura e o sólido resultante filtrado em funil de Büchner. A purificação foi através de uma coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando Hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, obtendo 6,5 g (96 %) de um sólido vermelho escuro. **p.f.**:

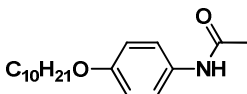
58-61 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2918, 2849, 2113, 1599. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 6,86 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 6,57 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 3,0$  Hz, 1H, Ar-H), 6,53 (d,  $J = 3,0$  Hz, 1H, Ar-H), 3,96 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,79 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 115,2, 114,0, 108,4, 69,6, 69,4, 31,9, 29,9, 29,6, 29,4, 29,3, 29,1, 29,10, 26,0, 25,9, 22,7, 14,1.

5-azido-1,2,3-*tris*(deciloxi)benzeno (**27b**).



O composto **27b** foi preparado de acordo com o procedimento descrito para o composto **27a**. Foi obtido 2,2 g (50,4 %) de um óleo escuro. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2849, 1725, 1609. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 6,21 (s, 2H, Ar-H), 3,94-3,90 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,79-1,74 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,46 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 153,9, 135,5, 135,0, 97,7, 73,5, 69,2, 31,9, 29,7, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 29,4, 26,1, 26,0, 22,7.

*N*-[4-(deciloxi)fenil]acetamida (**29**)

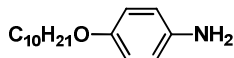


Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram transferidos 5,0 g (33,1 mmol) do 4-hidroxi-*N*-metilbenzamida (**28**), 8,7 mL (39,7 mmol) do 1-bromodecano, 11,4 g (82,7 mmol) do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em 250 mL de butanona. A mistura foi agitada e refluxada por 24 horas. Ao final deste período, a suspensão foi filtrada e lavada com 50 mL butanona quente e o solvente removido no rotaevaporador. O material bruto foi macerado em hexano, obtendo 9,2 g (96 %) de um sólido branco. **p.f.**: 86-89 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2918, 2849, 2113, 1599. **RMN**  $^1\text{H}$



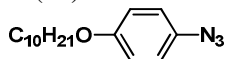
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,37 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,84 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H, Ar-H), 3,91 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 2,13 (s, 3H,  $-\text{OCCH}_3$ ), 1,75 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,43 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 6,8 Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 168,2, 156,0, 130,7, 130,7, 121,9, 114,7, 68,3, 31,9, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 29,26, 26,0, 24,3, 22,7, 14,1.

4-(deciloxi)anilina (**30**).



Para um balão de 100 mL equipado com condensador foram transferidos 3,5 g (12,0 mmol) do composto **29**, 45 mL de HCl em 150 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . A suspensão ficou sob agitação e refluxo por 18 horas, em seguida, a mesma foi basificada até pH 8 com um solução de NaOH 20 %. O sólido foi lavado com 150 mL de água, recristalizado em hexano, obtendo 2,6 g (87 %) de um sólido cinza. **p.f.**: 40-41 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3406, 3328, 2921, 2849, 1505. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 6,76 (m, 4H, Ar-H), 3,89 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,21 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 1,75 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,44 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,89 (t, 6,8 Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 153,0, 138,2, 117,1, 115,6, 68,7, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 26,1, 22,7, 14,1.

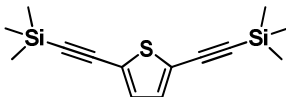
1-azido-4-(deciloxi)benzeno (**31**).



O composto **31** foi preparado de acordo com o procedimento descrito para o composto **27a**. A purificação foi feita por coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente, obtendo 3,5 g (70 %) de um óleo amarelo. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2854, 2111, 1505. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 6,95 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,89 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H, Ar-H), 3,92 (t,  $J = 6,4$ , 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,77 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,44 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88

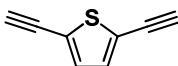
(t, 6,8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 156,6, 132,1, 119,9, 115,7, 68,4, 31,9, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 22,7.

2,5-bis((trimetilsilil)etnil)tiofeno (**32**)



Para um balão de três bocas equipado com condensador e funil de adição, sob atmosfera de argônio, foram transferidos 5,0 g (14,9 mmol) do composto **7**, 0,31 g (0,15 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,013 g (0,07 mmol) de CuI e 60 mL de Et<sub>3</sub>N. Em seguida, 3,54 g (59,6 mmol) de etiniltrimetilsilano previamente dissolvido em 10 mL de Et<sub>3</sub>N foi adicionado gota a gota a temperatura ambiente. A mistura ficou sob agitação a uma temperatura de 40 °C por 13h. Após este período, a suspensão foi filtrada em celite, o solvente removido no roevaporador e o composto purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente. Foi obtido 3,96 g (96 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 53-55. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2953, 2896, 2147. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,04 (s, 2H, Ar-H), 0,24 (s, 18H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 132,8, 125,0, 100,4, 97,4, 0,3.

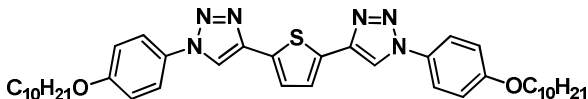
2,5-dietiniltiofeno (**33**)



Para um balão de 120 mL foram transferidos 3,9 g (1,6 mmol) do composto **32**, 0,028 g (0,5mmol) de KOH em 75 mL de metanol. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora, logo após, foi vertida em 25 mL de água, extraída com hexano (3 x 35 mL). A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, o solvente cuidadosamente removido no rotaevaporador, obtendo 1,7 g (81 %) de um óleo escuro. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3287, 2923, 2090, 1635. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 7,12 (s, 2H, Ar-H), 3,35 (s, 2H, ≡CH). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz) δ ppm: 132,6, 123,6, 100,4, 82,2.

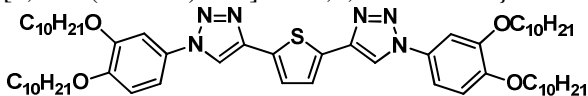
O procedimento experimental para sintetizar o composto **34a** foi o mesmo utilizado para sintetizar os compostos **34b-c**.

2,5-bis{1-[4-(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno (**34a**).



Para um balão de 125 mL equipado com condensador foram transferidos 0,49 g (3,8 mmol) do composto **33**, 2,4 g (8,6 mmol) do composto **31**, 0,072 g (0,38 mmol) de CuI, três gotas de Et<sub>3</sub>N e 20 mL de um solução de EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1). A suspensão ficou sob forte agitação por 24 horas a 50 °C. Em seguida, foi adicionado 50 mL de água e o sólido filtrado e recristalizado em THF, obtendo 1,2 g (48 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: Cr' - 240 °C - Cr - 271 °C - SmX - 280 °C (dec) - I. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3126, 2953, 2920, 2850, 1519. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 8,04 (s, 2H, Ar-H), 7,67 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,47 (s, 2H, Ar-H), 7,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,29 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0,89 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado: *m/z* 683,4012 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado: *m/z* 683,4102 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

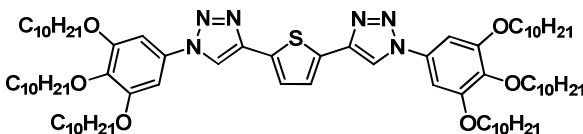
2,5-bis{1-[3,4-bis(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno (**34b**).



O composto foi recristalizado em THF, obtendo 1,0 g (65 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: Cr - 77,2 °C - Cr' - 176,1 °C - I. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3118, 2956, 2920, 2850, 1600. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 8,06 (s, 2H, Ar-H), 7,48 (s, 2H, Ar-H), 7,36 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,20 (dd, *J* = 8,6 Hz e *J* = 2,3 Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 4,08 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 4,06 (t, *J* = 6,6

Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,85 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,50 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,28 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>). **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado: m/z 995,7130 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado: m/z 995,7141 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

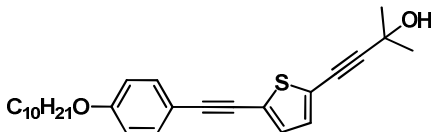
2,5-bis{1-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol-4-il}tiofeno (**34c**)



A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente. Obtendo 1,5 g (54 %) de um sólido amarelo. **p.f:** 120-123 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3124, 2954, 2924, 2851, 1600. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 8,06 (s, 2H, Ar-H), 7,46 (s, 2H, Ar-H), 6,94 (s, 4H, Ar-H), 4,04, (t, *J* = 6,6 Hz, 8H, -OCH<sub>2</sub>-), 4,0 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,84 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,77 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,49 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 1,28 (m, 72H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz)  $\delta$  ppm: 153,8, 142,9, 138,6, 132,3, 125,0, 117,5, 99,6, 73,7, 69,5, 31,9, 29,3, 26,0, 22,7, 14,1. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado: m/z 1308,0158 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado: m/z 1308,0138 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

## 5.5 SÍNTESE DOS COMPOSTOS NÃO-SIMÉTRICOS 1,2,3-TRIAZOL

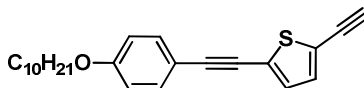
4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etinil]tiofen-2-il}-2-metilbut-3-in-2-ol (**35**).



O composto **35** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **17**. A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando como eluente hexano/acetato de etila (95:5), obtendo 4,2 g de um sólido amarelo (59 %). **p.f:** 73-76 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3434, 3098, 2919, 2850, 2199, 1603. **RMN** <sup>1</sup>H (400

MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , ppm: 7,44 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 7,05 (m, 2H, Ar-H), 6,87 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 3,96 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 2,05 (m, 1H, -COH), 1,78 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,61 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>) 1,45 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 159,6, 133,0, 131,9, 125,1, 123,4, 114,6, 114,3, 98,1, 94,1, 80,8, 75,3, 68,1, 65,8, 31,9, 31,3, 29,6, 29,7, 26,0, 22,7, 22,7, 14,1.

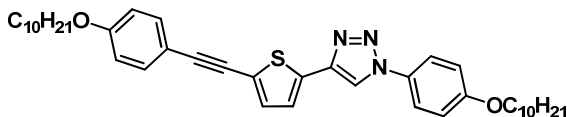
2-[[4-(deciloxi)fenil]etinil]-5-etiniltiofeno (**36**).



O composto **36** foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para o composto **18**. A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano como eluente. Foi obtido 1,0 g (74 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 47-49 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3310, 3274, 2921, 2851, 2198, 2101, 1607. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,44 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,15 (d,  $J = 3,7$  Hz, 1H, Ar-H), 7,07 (d,  $J = 3,7$  Hz, 1H, Ar-H), 6,87 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 3,96 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3,36 (s, 1H,  $\equiv$ CH), 1,78 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,45 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,6, 133,0, 132,9, 130,9, 125,6, 122,6, 114,6, 114,2, 94,2, 81,93, 80,6, 76,8, 68,1, 31,9, 29,6, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1.

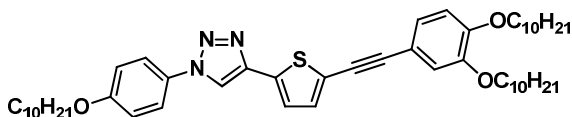
*Os compostos não-simétricos derivados do triazol foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito para o composto **37a**.*

1-[4-(deciloxi)fenil]-4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etiniz]tiofen-2-il}-1*H*-1,2,3-triazol (**37a**).



Para um balão de 120 mL equipado com condensador foram transferidos 0,30 g (0,82 mmol) do composto **31**, 0,015 g (0,082 mmol) de CuI, 20 mL de etanol/H<sub>2</sub>O (1:1) e três gotas de Et<sub>3</sub>N. A mistura foi agitada por 20 minutos, em seguida, adicionado lentamente 0,27 g (0,98 mmol) do composto **36**. A reação ficou sob agitação a 50 °C por 24 horas. Após este período, foi adicionado 40 mL de H<sub>2</sub>O e o sólido filtrado e macerado em hexano quente, obtendo 0,40 g (76 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: Cr -150,0 °C - SmC - 195,4 °C - N - 197,3 °C - I. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3128, 2953, 2920, 2850, 1604. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 8,01 (s, 1H, Ar-H), 7,66 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,46 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,22 (d, *J* = 3,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,03 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 6,88 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3,97 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,45 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,28 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t, 6,8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,6, 159,4, 142,8, 133,4, 132,9, 132,1, 130,0, 124,2, 123,5, 122,2, 117,5, 115,3, 114,6, 94,3, 81,1, 68,5, 68,1, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 25,4, 22,7, 14,1. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado: *m/z* 640,3926 (M + H)<sup>+</sup>. Encontrado: *m/z* 640,3931 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

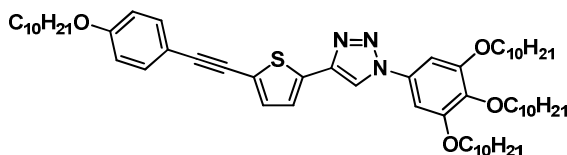
4-{5-[(3,4-bis(deciloxi)fenil)etiniz]tiofen-2-il}-1-[4-(deciloxi)fenil]-1*H*-1,2,3-triazol (**37b**).



A purificação foi através de recristalização em hexano, formando 0,35 g (52 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 124,1 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3130, 2954, 2918, 2850, 1604. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 8,01 (s, 1H, Ar-H), 7,46 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (d, *J* = 3,9

Hz, 1H, Ar-H), 7,34 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 7,22 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,18 (dd,  $J = 8,6$  Hz e  $J = 2,3$  Hz, 1H, Ar-H), 6,92 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H, Ar-H), 6,88 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 4,06 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,91 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,84-1,78 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,47 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,29 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, 9H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 161,1, 149,9, 149,6, 146,4, 132,9, 132,1, 130,3, 124,2, 123,5, 117,6, 117,4, 114,6, 114,5, 113,5, 112,6, 106,8, 94,4, 81,1, 69,5, 68,1, 31,9, 29,6, 29,4, 26,0, 22,7, 14,1. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  796,5445 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  796,5455 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 100 %].

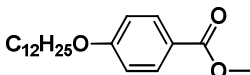
4-{5-[(4-(deciloxi)fenil)etinin]tiofen-2-il}-1-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]-1H-1,2,3-triazol (**37c**).



A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, o eluente utilizado foi hexano/acetato de etila (97:3), obtendo 0,30 g de (46 %) um sólido amarelo. **p.f.**: 77,2 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3099, 2918, 2850, 2200, 1608. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,01 (s, 1H, Ar-H), 7,46 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,22 (d,  $J = 3,9$  Hz, 1H, Ar-H), 6,92 (s, 1H, Ar-H), 6,88 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 4,04-3,97 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,84-1,78 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (m, 48H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,5, 153,8, 150,7, 142,8, 138,6, 133,3, 132,9, 132,2, 132,1, 124,3, 123,6, 117,6, 114,6, 114,5, 99,7, 99,4, 81,1, 73,7, 69,5, 68,1, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 26,0, 22,7, 14,1. **Massas**: Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  952,6955 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  952,6960 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 100 %].

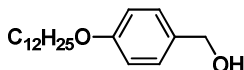
## 5.6 SÍNTESE DOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS 1,3,4-OXADIAZÓIS

4-Dodeciloxibenzoato de metila (**39**).



Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram transferidos 4,0 g (26 mmol) do 4-hidroxibenzoato metila, 7,17 g (52,0 mmol) de  $K_2CO_3$ , 7,17 g (29,0 mmol) de 1-bromododecano e 150 mL de butanona. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 24 horas. Após este período, a porção insolúvel foi filtrada e lavada com 50 mL de butanona quente. O solvente foi removido no rotaevaporador e o sólido recristalizado em metanol e água, obtendo 7,5 g (90 %) de um sólido branco. **p.f.**: 54,0-56,2 °C (lit. 56-58 °C)<sup>129</sup> **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$ : 2955, 2849, 1725, 1609. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 7,98 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,80 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 4,0 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-OCH_2$ ), 3,88 (s, 3H,  $-COOCH_3$ ), 1,79 (m, 2H,  $-CH_2-$ ), 1,43 (m, 2H,  $-CH_2-$ ), 1,26 (m, 16H,  $-CH_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 166,9, 131,5, 122,3, 114,0, 68,2, 51,8, 31,9, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,1, 22,7, 14,1.

Álcool *p*-(dodeciloxi)benzílico (**40**).

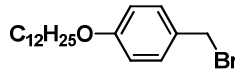


Para um balão de duas bocas de 250 mL foram transferidos, sob atmosfera de argônio, 14 g (34,0 mmol) de  $LiAlH_4$  e 100 mL de THF seco. A mistura foi resfriada a -5 °C em um banho de gelo e 7,30 g (23,0 mmol) do composto **39** foi dissolvido em 70 mL de THF seco e adicionado lentamente durante 1 hora. A suspensão ficou sob agitação a temperatura ambiente por 3 horas. Após este período, 30 mL de etanol foi cuidadosamente adicionado à suspensão e o solvente removido no rotaevaporador. O sólido foi macerado a temperatura ambiente em 50 mL de acetato de etila, a fração insolúvel filtrada e o solvente removido



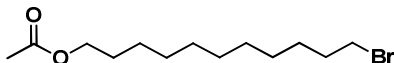
no rotaevaporador, obtendo 6,0 g (90 %) de um sólido branco. **p.f.**: 65,2-67,0 °C (lit. 64-65 °C)<sup>130</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3322, 2955, 2849, 1614, 1584. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,28 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 6,80 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 4,61 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{OH}$ ), 3,95 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,78 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 158,8, 132,8, 128,8, 114,5, 68,0, 65,1, 31,9, 29,7, 29,6, 29,6, 29,4, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1.

1-(Bromometil)-4-(dodeciloxi)benzeno (**41**).



Para um balão de 250 mL foram transferidos 7,7 g (21 mmol) do composto **40**, 20 mL de uma solução de ácido bromídrico (48 %) e 20 mL de THF. A mistura ficou sob agitação por 3 horas a temperatura ambiente. Em seguida, foi feita uma extração com clorofórmio (3 x 40 mL). A fase orgânica foi lavada com 40 mL de um solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , seca com  $\text{CaCl}_2$  anidro e o solvente removido no rotaevaporador, obtendo 7,4 g (96 %) de um sólido bege. **p.f.**: 40,0-43. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2953, 2918, 2849, 1609. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,31 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 6,85 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 4,50 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Br}$ ), 3,95 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,77 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,44 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,2, 130,4, 129,6, 114,7, 68,1, 34,1, 31,9, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 14,1.

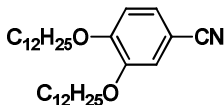
Acetato de 11-bromoundecila (**43**).



Para um balão de 125 mL equipado com condensador foram transferidos 3,0 g (12,0 mmol) do 11-bromoundecan-1-ol, 4,0 mL (49,7 mmol) de piridina, 4,0 mL (42,3 mmol) de anidrido acético. A solução ficou sob refluxo e agitação por 3 horas. Em seguida, foi vertida em 150 mL de água/gelo e acidificada a pH 2 com uma solução aquosa de HCl (15 %). A solução foi extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 40 mL) e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. O solvente foi removido no rotaevaporador, obtendo 3,4 g (97 %) de um óleo incolor. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2927, 2855, 1740. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 4,01 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-), 3,36 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 2H, BrCH<sub>2</sub>-), 2,00 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>), 1,81-1,38 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>), 1,24 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 187,4, 171,4, 64,8, 34,2, 33,0, 29,6, 29,6, 29,6, 29,4, 29,0, 28,8, 28,4, 26,1.

*Os compostos 45a-e' foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito para o composto 20.*

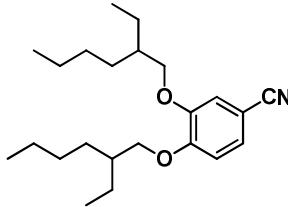
3,4-bis(dodeciloxi)benzonitrila (**45a**).



O sólido formando foi recristalizado em etanol e água, obtendo 9,2 g (89 %) de um sólido branco. **p.f.**: 78-81 °C (lit.79,8-82,8 °C)<sup>131</sup>. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2955, 2917, 2850, 2873, 2850, 2221, 1597. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,24 (dd,  $J$  = 8,2 Hz e  $J$  = 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,02 (d,  $J$  = 1,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,87 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 4,50 (t,  $J$  = 6,2, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3,98 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,46 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,27 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 153,0, 149,0, 126,2,

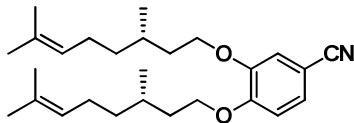
119,4, 115,9, 112,6, 103,4, 69,3, 69,0, 31,9, 29,6, 29,6, 29,5, 25,6, 29,3, 28,9, 22,6, 14,1

3,4-bis[(2-etilhexil)oxi]benzonitrila (**45b**).



O material foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (80:20) como eluente, resultando em 2,5 g (89 %) de um óleo incolor. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2958, 2926, 2877, 2225, 1598. **RMN**  $^1\text{H}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,23 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 1,5$  Hz, 1H, Ar-H), 7,06 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H, Ar-H), 6,87 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 3,90 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,75 (m, 2H,  $-\text{CH}$ ), 1,48 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,31 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,93 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 153,4, 149,4, 126,1, 119,5, 115,6, 112,4, 103,3, 71,6, 71,3, 39,3, 30,5, 29,0, 23,9, 23,0, 14,0, 11,1.

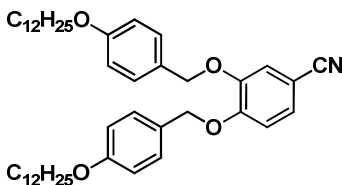
3,4-bis((S)-3,7-dimetiloct-6-eniloxi)benzonitrila (**45c**).



O material bruto foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, resultando em 2,4 g (96 %) de um óleo incolor. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2964, 2926, 2877, 2224, 1598. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,24 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 1,8$  Hz, 1H, Ar-H), 7,07 (d,  $J = 1,8$

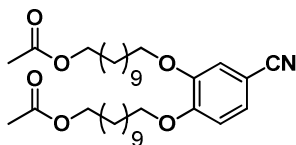
Hz, 1H, Ar-H), 6,88 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 5,09 (m, 2H, =CH), 4,06-4,01 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 2,00-1,88 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,68-1,60 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1,39-1,25 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 0,97-0,95 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz)  $\delta$  ppm: 153,0, 149,0, 126,3, 124,6 119,5, 115,8, 112,6, 103,5, 67,6, 67,4, 37,1, 35,8, 29,6, 25,7, 19,6, 17,7.

3,4-bis[4-(dodeciloxi)benziloxi]benzonitrila (**45d**).



O material foi recristalizado em metanol, obtendo 6,2 g (88 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 124-127 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2954, 2920, 2850, 2219, 1615. **RMN** <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,31 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,21 (dd,  $J = 8,6$  Hz e  $J = 1,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,13 (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H, Ar-H), 6,94 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar-H), 6,89 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 5,11 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>Ar), 5,06 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>Ar), 3,95 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,2, 152,9, 148,8, 129,0, 128,9, 127,9, 127,7, 126,7, 119,2, 117,8, 114,6, 114,1, 104,0, 71,3, 152,9, 148,8, 129,0, 128,9, 127,9, 127,7, 126,7, 119,2, 117,46, 114,6, 104,0, 71,3, 70,8, 68,0, 31,9, 29,7, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1.

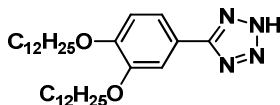
11,11'-[(4-Ciano-1,2-fenileno)bis(oxi)]bis(undecano-11,1-diil) diacetato (**45e'**).



A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando diclorometano/etanol (97:3) como eluente. Foi obtido 1,8 g (73 %) de um sólido amarelo. **p.f.**: 108-111 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2870, 2850, 2220, 1742, 1597. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,24 (dd,  $J = 8,3$  Hz e  $J = 1,8$  Hz, 1H, Ar-H), 7,06 (d,  $J = 1,8$  Hz, 1H, Ar-H), 6,8 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H, Ar-H), 4,05 (m, 4H,  $-\text{COOCH}_2-$ ), 3,98 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 2,04 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,83 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,46 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (m, 30H,  $-\text{CH}_2-$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  ppm: 171,5, 153,2, 119,2, 126,5, 119,7, 116,2, 112,9, 103,7, 69,6, 69,3, 66,9, 29,7, 29,6, 29,5, 29,2, 29,2, 28,8, 26,1, 21,3.

*Os tetrazóis foram sintetizados conforme procedimento descrito para o intermediário 46a.*

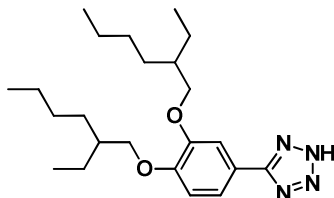
5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-2H-tetrazol (46a).



Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram transferidos 8,0 g (17,0 mmol) do composto **45a**, 4,4 g (68,0 mmol) de  $\text{NaN}_3$ , 3,6 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (68,0 mmol) e 70 mL DMF. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 24 horas. A suspensão foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 300 mL de água/gelo e acidificada a  $\text{pH} \approx 2$  com solução aquosa de  $\text{HCl}$  (15 %). O sólido resultante foi filtrado, lavado com 100 mL de água e recristalizado em isopropanol, resultando em 7,6 g (87 %) de um sólido branco. **p.f.**: 157 °C (lit.157,8-159,0 °C)<sup>131</sup> **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2850, 2800-2500, 1609. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz, Piridina- $d_6$  a 90 °C)  $\delta$  ppm: 8,01 (s, 1H, Ar-H), 7,99 (s, 1H, Ar-H), 7,19 (s, 1H, Ar-H), 4,39 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,99 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,50 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 36H), 0,80 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**

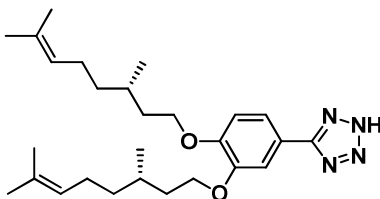
$^{13}\text{C}$  100 MHz (Piridina- $d_6$  a 90 °C)  $\delta$  ppm: 157,9, 152,4, 121,3, 118,8, 114,5, 113,1, 69,7, 32,6, 30,1, 29,9, 23,4, 14,8.

5-[3,4-bis(2-etilhexiloxi)fenil]-2H-tetrazol (**46b**).



O óleo obtido foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando hexano/acetato de etila (95:5) como eluente, resultando em 1,8 g (92 %) de um óleo amarelo. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2966, 2916, 2876, 1609, 1516. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,66 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H), 7,64 (s, 1H, Ar-H), 6,90 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H), 3,84 (s, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,75-1,69 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,29-1,25 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,93-0,84 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ); **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 153,3, 150,0, 120,5, 115,5, 112,6, 111,6, 105,0, 71,4, 39,4, 30,5, 29,1, 23,8, 23,0, 14,0, 11,1.

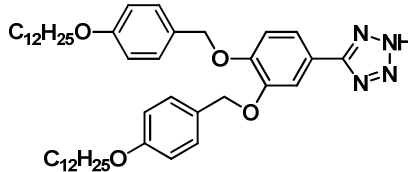
5-[3,4-bis((S)-3,7-dimetiloct-6-eniloxi)fenil]-2H-tetrazol (**46c**).



Foi obtido 3,2 g (88 %) de um sólido branco, não sendo necessária a purificação. **p.f.**: 86-88 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2966, 2916, 2993, 2639, 1609. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,69 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H), 7,68 (s, 1H, Ar-H), 6,96 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar-H), 5,07 (m, 2H, =CH), 4,06 (s, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,95-1,85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,65-1,57 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,36-1,19 (m, 10H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,95-0,90 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 151,9, 149,6, 131,3, 131,2,

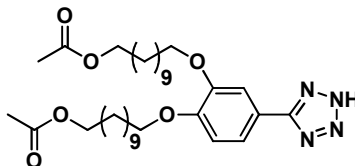
126,6, 120,7, 115,5, 113,1, 111,9, 67,5, 37,2, 36,0, 29,7, 25,7, 25,5, 19,5, 17,6.

5-{3,4-bis[4-(dodeciloxi)benziloxi]fenil}-2*H*-tetrazol (46d).



O sólido foi recristalizado em etanol, obtendo 3,6 (91%) g de um sólido marrom. **p.f.**: 137-139 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3076, 2955, 2919, 1850, 2734-2481, 1610. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,66 (s, 1H, Ar-H), 7,53 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 7,30 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H, Ar-H), 7,00 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H, Ar-H), 5,10 (s, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 3,92 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,76-1,45 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 159,2, 152,9, 148,8, 129,0, 124,7, 126,7, 119,2, 117,8, 114,6, 114,2, 104,0, 71,3, 70,8, 68,0, 31,9, 29,7, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 22,3, 14,1.

11,11'-{[4-(2*H*-tetrazol-5-il)-1,2-fenileno]bis(oxi)}bis(undecane-11,1-diil) diacetate (46e').

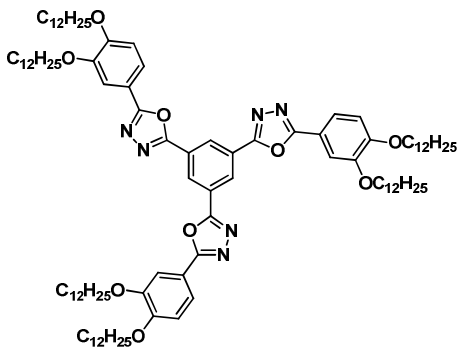


O composto **45e'** foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando diclorometano como eluente, resultando em 3,1g (73 %) de um sólido a marrom. **p.f.**: 108-110 °C. **IV** (pastilha de

KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3452, 3073, 2921, 2849, 2745-2485, 1741, 1607. **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,67 (sinal largo, 2H, Ar-H), 6,9 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, Ar-H), 4,05 (s, 8H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 2,07 (s, 6H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 1,81-1,43 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 171,8, 171,7, 151,7, 149,4, 126,2, 120,5, 115,9, 113,2, 112,1, 69,0, 64,8, 33,0, 32,7, 24,4, 29,3, 29,1, 29,0, 28,8, 28,5, 28,4, 28,1, 25,8, 25,7, 21,0, 20,9.

*Os compostos finais discóticos foram preparados de acordo com o procedimento descrito para o composto 48a.*

1,3,5-tris-{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48a**).

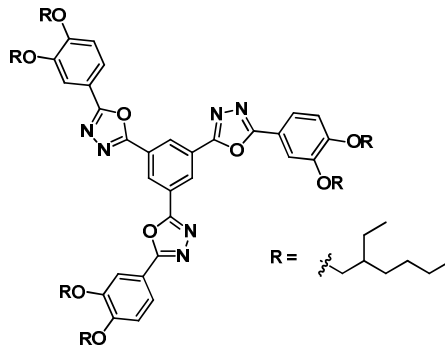


Para um balão de 50 mL equipado com condensador foram transferidos 0,26 g (1,2 mmol) do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, 6,0 mL de cloreto de tionila. A solução ficou sob agitação a 70 °C por 4 horas. O excesso de cloreto de tionila foi removido em um aparelho de destilação a vácuo. Em seguida, foi adicionado 20 mL de piridina seca e 2,0 g (4,0 mmol) do composto **46a**. A solução foi mantida sob refluxo e agitação por 24 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 250 mL de água/gelo. O precipitado formado foi filtrado e lavado com 150 mL de água. A purificação foi através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando diclorometano/acetato



de etila (95:5) como eluente, resultando em 1,7 g (87 %) de um sólido bege. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3447, 2922, 2851, 1606, 1499. **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 9,03 (s, 3H, Ar-H), 7,78 (dd,  $J = 8,5$  Hz e  $J = 2,2$  Hz, 3H, Ar-H), 7,70 (d,  $J = 2,2$  Hz, 3H, Ar-H), 7,03 (d,  $J = 8,5$  Hz, 3H, Ar-H), 4,15 (t,  $J = 6,4$  Hz, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 4,10 (t,  $J = 6,4$  Hz, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,88 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,52 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,27 (m, 96H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 166,0, 162,8, 153,0, 149,7, 127,3, 126,6, 121,2, 115,8, 113,1, 111,8, 69,8, 69,4, 32,2, 30,0, 29,7, 29,5, 29,4, 26,3, 23,0, 14,4. **Análise Elementar**: Calculado para  $\text{C}_{102}\text{H}_{162}\text{N}_6\text{O}_9$ : C 75,79, H 10,10, N 5,20. Encontrado: C 75,17, H 10,02, N 5,16. **Massas**: MALDI/MS: Calculado:  $m/z$  1616,240 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Encontrado:  $m/z$  1616,525 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 100 %).

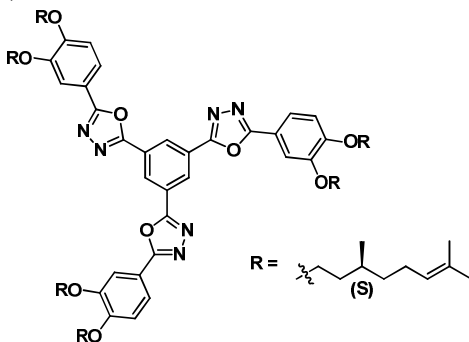
1,3,5-*tris*{5-[3,4-*bis*(octan-3-iloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48b**).



**Rendimento**: 40 %. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3439, 2958, 2875, 1602, 1497; **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 9,05 (s, 3H, Ar-H), 7,79 (dd,  $J = 8,4$  Hz e  $J = 2,1$  Hz, 3H, Ar-H), 7,70 (d,  $J = 2,1$  Hz, 3H, Ar-H), 7,03 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H, Ar-H), 4,02 (t, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3,97 (t, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,83 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}-$ ), 1,54 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,36 (m, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,99-0,93 (m, 36H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 166,1, 162,8, 153,3, 150,3, 150,1, 127,3, 126,6, 121,0, 115,6, 112,8,

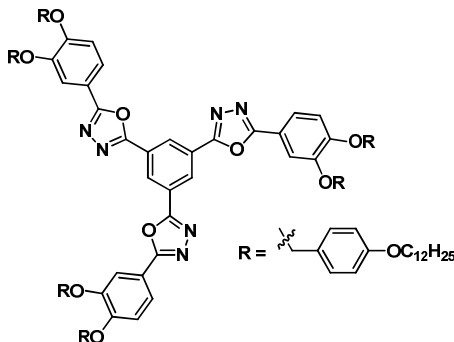
111,4, 71,9, 71,7, 39,9, 39,7, 30,9, 29,4, 29,4, 29,2, 24,2, 23,4, 14,4, 11,6, 11,5. **Elemental analyses:** Calculado para  $C_{78}H_{114}N_6O_9$ : C 73,20, H, 8,98, N 6,57. Encontrado: C 73,66, H 9,27, N 6,77. **Massas:** MALDI/MS: Calculado:  $m/z$  1279,865 ( $M + H$ )<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  1280,083 [ $(M + H)$ ]<sup>+</sup>, 100 %].

1,3,5-tris{5-[3,4-bis((S)-3-metiloctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48c**).



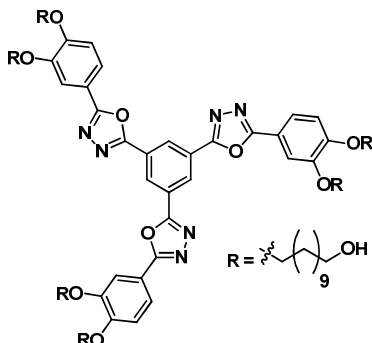
**Rendimento:** 39 % de um sólido. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $cm^{-1}$ : 3447, 2963, 2871, 1607. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 9,02 (s, 3H, Ar-H), 7,78 (dd, 8,4 Hz e  $J = 2,0$  Hz, 3H, Ar-H), 7,71 (d,  $J = 2,0$  Hz, 3H, Ar-H), 7,04 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H, Ar-H), 5,12 (t, 6H, -CH=), 4,18-4,14 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>-), 2,03 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 1,69 (s, 18H, =CCH<sub>3</sub>), 1,61 (s, 18H, =CCH<sub>3</sub>), 1,43 (m, 15H, -CH<sub>2</sub>-), 1,25 (m, 15H, -CH<sub>2</sub>-), 1,01 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C** ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 166,0, 162,8, 153,0, 149,7, 131,6, 131,5, 127,3, 126,6, 125,0, 124,9, 121,2, 115,9, 113,0, 111,8, 68,1, 67,8, 37,6, 37,5, 36,4, 36,2, 30,0, 26,0, 25,8, 20,0, 18,0. **Análise elementar:** Calculado para  $C_{84}H_{126}N_6O_9$ : C 73,97, H, 9,31, N, 6,16. Encontrado: C 73,90, H 9,83, N 6,04. **Massas:** MALDI/MS: Calculado:  $m/z$  1435,959 ( $M + H$ )<sup>+</sup>. Encontrado:  $m/z$  1436,207 [ $(M + H)$ ]<sup>+</sup>, 100 %].

1,3,5-tris{5-[3,4-bis((4-(dodeciloxi)benzil)oxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48d**).



**Rendimento:** 53 %. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,98 (s, 3H, Ar-H), 7,79 (s, 3H, Ar-H), 7,75 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H, Ar-H), 7,43 (d,  $J = 8,2$  Hz, 6H, Ar-H), 7,37 (d,  $J = 8,2$  Hz, 6H, Ar-H), 7,08 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H, Ar-H), 6,92 (d,  $J = 8,2$  Hz, 6H, Ar-H), 6,90 (d,  $J = 8,2$  Hz, 6H, Ar-H), 5,19 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_2\text{O}$ -), 5,10 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_2\text{O}$ -), 3,94 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,76 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,43 (m, 12H,  $-\text{CH}-$ ), 1,26 (sinal largo, 96H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 165,4, 162,4, 159,1, 152,5, 149,3, 129,2, 129,0, 128,4, 128,2, 126,8, 126,5, 121,5, 116,1, 114,6, 113,1, 71,3, 70,1, 68,0, 31,9, 29,7, 29,6, 29,4, 26,1, 22,7, 14,1. **Análise Elementar:** Calculado para  $\text{C}_{144}\text{H}_{198}\text{N}_6\text{O}_{15}$ : C 76,76, H 8,86, N 3,73. Encontrado: C 76,38, H 8,98, N 3,82. **Massas:** Q-TOF/MS: Calculado:  $m/z$  2253,5021 ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ . Obtido:  $m/z$  2253,5090 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 100 %].

1,3,5-*tris*-{5-[3,4-bis(undeciloxi-1-ol)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (**48e**).



Para um balão de 50 mL equipado com condensador foram transferidos 0,19 g (0,9 mmol) do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico e 5 mL de cloreto de tionila. A solução ficou sob agitação a 70 °C por 4 horas. O excesso de cloreto de tionila foi removido em um aparelho de destilação a vácuo. Em seguida, foi adicionado 20 mL de piridina seca e 1,7 g (2,8 mmol) do composto **46e'**. A solução foi mantida sob refluxo e agitação por 24 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em 250 mL de água/gelo. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com 150 mL de água, obtendo o composto **48e'** (com o grupo acetil), o qual não foi isolado. Imediatamente o composto **48e'** foi hidrolisado utilizando 0,34 g (2,8 mmol) de NaOH em 30 mL de THF. A mistura ficou sob agitação e refluxo por 12 horas. Após resfriar a temperatura ambiente, a solução foi vertida em 200 mL de água/gelo e acidificada para pH 4 com HCl concentrado. O precipitado foi filtrado e purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando diclorometano/acetato de etila (95:10) como eluente, fornecendo 0,6 g (45 %) de um sólido bege. **p.f.**: 109-111 °C. **IV** (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3397, 2921, 2850, 1605; **RMN**  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 9,04 (s, 3H, Ar-H), 7,80 (dd, 8,6 Hz e  $J = 2,0$  Hz, 3H, Ar-H), 7,71 (d,  $J = 2,0$  Hz, 3H, Ar-H), 7,04 (d,  $J = 8,6$  Hz, 3H, Ar-H), 4,16 (t,  $J = 4,3$  Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>-), 4,12 (t,  $J = 4,3$  Hz, 6H, -OCH<sub>2</sub>-), 3,65 (m, 12H, HOCH<sub>2</sub>-), 1,91 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 1,61 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 1,32 (sinal largo, 84H, -CH<sub>2</sub>-). **RMN**  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  100 MHz)  $\delta$  ppm: 166,2, 153,2, 149,9, 127,5, 124,9, 121,4, 116,0, 113,3, 112,1, 111,7, 70,0, 69,6, 63,5, 33,3, 32,4,

30,7, 30,2, 30,1, 30,0, 29,9, 29,7, 29,5, 26,5, 26,2, 23,2, 14,6. **Análise elementar:** Calculado para  $C_{96}H_{150}N_6O_{15}$ : C 70,81, H 9,29, N 5,16. Encontrado: C 70,17, H 9,69, N 5,02. **Massa:** MALDI/MS: Calculado: m/z 1650,106  $(M + Na)^+$ . Encontrado: m/z 1650,525  $[(M + Na)^+]$ , 100 %].

## REFERÊNCIAS

1. YOHISUKE, B., URAYAMA, K., TAKIGAWA, T. and ITO, K., Biaxial strain testing of extremely soft polymer gels. *Soft Matter* **2011**, 7, 2632-2638.
2. KAWABATA, K., TAKEGUCHI, M. and GOTO, H., Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2013**, 46, 2078-2091.
3. JIA, X.-X., LI, Z.-W., SUN, Z.-Y. and LU, Z.-Y., Hierarchical Self-Assembly of Soft Disklike Particles under Shear Flow. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 13441-13448.
4. TABOR, R. F., ZAVEER, M. I., DAGASTINE, R. R., GRILLO, I. and GARVEY, C. J., Phase Behavior, Small-Angle Neutron Scattering and Rheology of Ternary Nonionic Surfactant-Oil-Water Systems: A Comparison of Oils. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, 29, 3575-3582.
5. HIRD, M., Textures of Liquid Crystals by Ingo Dierking. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5791-5792.
6. CHAKRABORTY, A., DAS, M. K., DAS, B., BAUMEISTER, U. and WEISSFLOG, W., Optical, dielectric and visco-elastic properties of a few hockey stick-shaped liquid crystals with a lateral methyl group. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 7418-7429.
7. LINCKER, F., ATTIAS, A.-J., MATHEVET, F., HEINRICH, B., DONNIO, B., FAVE, J.-L., RANNOU, P. and DEMADRILLE, R., Influence of polymorphism on charge transport properties in isomers of fluorenone-based liquid crystalline semiconductors. *Chemical communications* **2012**, 48, 3209-3211.
8. HUDSON, S. A. and MAITLIS, P. M., Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861-85.
9. MERLO, A. A., GALLARDO, H. and TAYLOR, T. R., Ferroelectric liquid crystals - FLCs. A synthetic approach. *Quim. Nova* **2001**, 24, 354-362.
10. DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G. W., SPIESS, H. W. and VILL, V., *Handbook of Liquid Crystals, Volume 1: Fundamentals*. Wiley-VCH: **1998**; p 914 pp.
11. SINGH, S. and EDITOR, *Liquid Crystals Fundamentals*. World Scientific: **2000**; p 400 pp. (approx.).

12. MERLO, A. A., GALLARDO, H. and TAYLOR, T. R., Ferroelectric liquid crystals - FLCs. A synthetic approach. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 354-362.
13. GOODBY, J. W., CHIN, E., LESLIE, T. M., GEARY, J. M. and PATEL, J. S., Helical twist sense and spontaneous polarization direction in ferroelectric smectic liquid crystals. 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4729-35.
14. SINGH, S., Phase transitions in liquid crystals. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 107-269.
15. CRISTIANO, R., SANTOS, D. M. P. D. O., CONTE, G. and GALLARDO, H., 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 997-1003.
16. CRISTIANO, R., VIEIRA, A. A., ELY, F. and GALLARDO, H., Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 381-390.
17. DIERKING, I., *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim: **2003**.
18. BUSHBY, R. J. and KAWATA, K., Liquid crystals that affected the world: discotic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1415-1426.
19. LASCHAT, S., BARO, A., STEINKE, N., GIESSELMANN, F., HAEGELE, C., SCALIA, G., JUDELE, R., KAPATSINA, E., SAUER, S., SCHREIVOGEL, A. and TOSONI, M., Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
20. DAMBAL, H. K. and YELAMAGGAD, C. V., Technologically promising, room temperature luminescent columnar liquid crystals derived from s-triazine core: molecular design, synthesis and characterization. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 186-190.
21. VYKLICKY, L., EICHHORN, S. H. and KATZ, T. J., Helical Discotic Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3594-3601.
22. TRITTO, E., CHICO, R., SANZ-ENGUITA, G., FOLCIA, C. L., ORTEGA, J., COCO, S. and ESPINET, P., Alignment of Palladium Complexes into Columnar Liquid Crystals Driven by Peripheral Triphenylene Substituents. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3449-3455.
23. DIMITROVA, K., HAUSCHILD, J., ZASCHKE, H. and SCHUBERT, H., Liquid crystalline 1,3,4-thiadiazoles. I. Biphenyl- and terphenyl-analogous 1,3,4-thiadiazoles. *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 933-44.
24. FERY-FORGUES, S. and LAVABRE, D., Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? a demonstration using familiar stationery products. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260-1264.

25. GALLARDO, H., CONTE, G., TUZIMOTO, P. A., BEHRAMAND, B., MOLIN, F., ECCHER, J. and BECHTOLD, I. H., New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-membered N-Heterocyclic Cores. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 1099-1111.
26. GIRDZIUNAITE, D., TSCHIERSCHE, C., NOVOTNA, E., KRESSE, H. and HETZHEIM, A., New mesogenic 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 397-407.
27. BISOYI, H. K. and KUMAR, S., First examples of monodisperse discotic liquid crystal pentamers: synthesis and mesomorphism. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3628-3631.
28. GUPTA, S. K., SETIA, S., SIDIQ, S., GUPTA, M., KUMAR, S. and PAL, S. K., New perylene-based non-conventional discotic liquid crystals. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12060-12065.
29. SHU, J., DUDENKO, D., ESMAEILI, M., PARK, J. H., PUNIREDD, S. R., CHANG, J. Y., BREIBY, D. W., PISULA, W. and HANSEN, M. R., Coexistence of Helical Morphologies in Columnar Stacks of Star-Shaped Discotic Hydrazones. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11075-11086.
30. DEIBEL, C., JANSSEN, D., HEREMANS, P., DE, C. V., GEERTS, Y., BENKHEDIR, M. L. and ADRIAENSSENS, G. J., Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 495-499.
31. GALLARDO, H., FERREIRA, M., VIEIRA, A. A., WESTPHAL, E., MOLIN, F., ECCHER, J. and BECHTOLD, I. H., Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9491-9499.
32. WEISSFLOG, G. P. A. W., *Thermotropic Liquid Crystals Recent Advances*. Springer: **2006**; p 1-54.
33. IMRIE, C. T. and HENDERSON, P. A., Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2096-2124.
34. ROS, M. B., SERRANO, J. L., DE, L. F. M. R. and FOLCIA, C. L., Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5093-5098.
35. LEE, J. H., HAN, M.-J., HWANG, S. H., JANG, I., LEE, S. J., YOO, S. H., JHO, J. Y. and PARK, S.-Y., Self-assembled discotic liquid crystals formed by hydrogen bonding of alkoxystilbazoles. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7143-7146.
36. 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. and CHOU, P.-T., Mesomorphism and Luminescence Properties of Platinum(II) Complexes with Tris(alkoxy)phenyl-Functionalized Pyridyl Pyrazolate Chelates. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 546-556.



37. KULKARNI, A. P., TONZOLA, C. J., BABEL, A. and JENEKHE, S. A., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
38. KIM, C., MARSHALL, K. L., WALLACE, J. U., OU, J. J. and CHEN, S. H., Novel cholesteric glassy liquid crystals comprising benzene functionalized with hybrid chiral-nematic mesogens. *Chem Mater* **2008**, *20*, 5859-5868.
39. KELBER, J., ACHARD, M.-F., DUROLA, F. and BOCK, H., Distorted Arene Core Allows Room-Temperature Columnar Liquid-Crystal Glass with Minimal Side Chains. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5200-5203, S5200/1-S5200/4.
40. BISOYI, H. K. and KUMAR, S., Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306-319.
41. YE, Q., CHANG, J., SHAO, J. and CHI, C., Large core-expanded triazatruxene-based discotic liquid crystals: synthesis, characterization and physical properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13180-13186.
42. GENG, Y., ALMEIDA, P. L., FIGUEIRINHAS, J. L., TERENCEV, E. M. and GODINHO, M. H., Liquid crystal beads constrained on thin cellulosic fibers: electric field induced microrotors and N-I transition. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3634-3640.
43. O'NEILL, M. and KELLY, S. M., Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, *15*, 1135-1146.
44. NELSON, J., Perspectives: Solar energy: Solar cells by self-assembly? *Science (Washington, DC, U. S.)* **2001**, *293*, 1059-1060.
45. O'NEILL, M. and KELLY, S. M., Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 566-584.
46. PRABHU, D. D., KUMAR, N. S. S., SIVADAS, A. P., VARGHESE, S. and DAS, S., Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13071-13080.
47. QU, S., LU, Q., WU, S., WANG, L. and LIU, X., Two Dimensional Directed [small pi]-[small pi] Interactions in A Linear Shaped Bi-1,3,4-oxadiazole Derivative to Achieve Organic Single Crystal with Highly Polarized Fluorescence and Amplified Spontaneous Emissions. *Journal of materials chemistry* **2012**.
48. QU, S., WANG, L., LIU, X. and LI, M., Evolution from Lyotropic Liquid Crystal to Helical Fibrous Organogel of an Achiral Fluorescent Twin-Tapered Bi-1,3,4-oxadiazole Derivative. *Chem.--Eur. J.* **2011**, *17*, 3512-3518.

49. SCHMIDT-MENDE, L., FECHTENKOTTER, A., MULLEN, K., MOONS, E., FRIEND, R. H. and MACKENZIE, J. D., Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2001**, 293, 1119-1122.
50. CRISTIANO, R., ELY, F. and GALLARDO, H., Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 15-25.
51. ROY, B., DE, N. and MAJUMDAR, K. C., Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals. *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18, 14560-14588.
52. THIEBAUT, O., BOCK, H. and GRELET, E., Face-on oriented bilayer of two discotic columnar liquid crystals for organic donor-acceptor heterojunction. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6886-6887.
53. SCHULZ, B., ORGZALL, I., FREYDANK, A. and XUE, C., Self-organization of substituted 1,3,4-oxadiazoles in the solid state and at surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 116, 143-164.
54. JISHA, M. V., KAMALABHAI, A. V. K., BABU, G. and BIJU, C. R., Synthesis, characterization and invitro anticancer screening of novel thiazole-1,3,4-oxadiazole hybrid analogues. *J. Chem. Pharm. Res.* **2013**, 5, 64-70.
55. SWAPNA, M., PREMAKUMARI, C., REDDY, S. N., PADMAJA, A. and PADMAVATHI, V., Synthesis and antioxidant activity of a variety of sulfonamidomethane linked 1,3,4-oxadiazoles and thiadiazoles. *Chem. Pharm. Bull.* **2013**, 61, 611-617.
56. HERNANDEZ-AINSA, S., BARBERA, J., MARCOS, M. and SERRANO, J. L., Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2012**, 45, 1006-1015.
57. CRISTIANO, R., SANTOS, D. M. P. D. O. and GALLARDO, H., Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 7-14.
58. TIEMANN, F., Effect of hydroxylamine on nitriles. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 126-129.
59. YANG, X., DAI, H., HE, Q., TANG, J., CHENG, X., PREHM, M. and TSCHIERKE, C., Hexagonal columnar mesophases of polycatenar para-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2013**, 40, 1028-1034.
60. WEN, C.-R., WANG, Y.-J., WANG, H.-C., SHEU, H.-S., LEE, G.-H. and 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). *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1646-1654.
61. AJAY, K. K., JAYAROOPA, P. and VASANTH, K. G., Comprehensive review on the chemistry of 1,3,4-oxadiazoles and their applications. *Int. J. ChemTech Res.* **2012**, 4, 1782-1791.

62. HUISGEN, R., STURM, H. J. and SEIDEL, M., Ring opening of azoles. V. Tetrazoles and electrophilic reagents. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1555-62.
63. PACE, A. and PIERRO, P., The new era of 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4337-4348.
64. YOON, S.-J., KIM, J. H., KIM, K. S., CHUNG, J. W., HEINRICH, B., MATHEVET, F., KIM, P., DONNIO, B., ATTIAS, A.-J., KIM, D. and PARK, S. Y., Mesomorphic Organization and Thermochromic Luminescence of Dicyanodistyrylbenzene-Based Phasmodic Molecular Disks: Uniaxially Aligned Hexagonal Columnar Liquid Crystals at Room Temperature with Enhanced Fluorescence Emission and Semiconductivity. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 61-69.
65. YELAMAGGAD, C. V., ACHALKUMAR, A. S., RAO, D. S. S. and PRASAD, S. K., Luminescent, Liquid Crystalline Tris(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and Characterization. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3168-3171.
66. ELOY, F. and LENAERS, R., Synthesis of amino-1,2,4-oxadiazoles. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1430-2.
67. HARSANYI, K., KISS, P., KORBONITS, D. and MALYATA, I. R., Synthesis of antitussive derivatives of 1,2,4-oxadiazole, 3-(2,2-diphenylethyl)-5-(2-piperidinoethyl)-1,2,4-oxadiazole. *Arzneim.-Forsch.* **1966**, *16*, 615-17.
68. SHANKER, G., NAGARAJ, M., KOCOT, A., VIJ, J. K., PREHM, M. and TSCHIERSCHE, C., Nematic Phases in 1,2,4-Oxadiazole-Based Bent-Core Liquid Crystals: Is There a Ferroelectric Switching? *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1671-1683.
69. PEDRO, J. A., MORA, J. R., WESTPHAL, E., GALLARDO, H., FIEDLER, H. D. and NOME, F., Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1016*, 76-81.
70. VITA, F., SPARNACCI, K., PANZARASA, G., PLACENTINO, I. F., MARINO, S., SCARAMUZZA, N., PORTALE, G., DI, C. E., FERRERO, C., TORGOVA, S. I., GALLI, G., LAUS, M. and FRANCESCANGELI, O., Evidence of Cybotactic Order in the Nematic Phase of a Main-Chain Liquid Crystal Polymer with Bent-Core Repeat Unit. *ACS Macro Lett.* **2014**, Ahead of Print.
71. PIBIRI, I., PACE, A., PICCIONELLO, A. P., PIERRO, P. and BUSCEMI, S., Synthesis and characterization of a series of alkyloxadiazolyropyridinium salts as perspective ionic liquids. *Heterocycles* **2006**, *68*, 2653-2661.
72. AGNEESWARI, R., TAMILAVAN, V., SONG, M., KANG, J.-W., JIN, S.-H. and HYUN, M. H., Synthesis of polymers containing 1,2,4-

- oxadiazole as an electron-acceptor moiety in their main chain and their solar cell applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2131-2141.
73. BARKER, J. M., HUDDLESTON, P. R. and WOOD, M. L., Mannich reactions of methoxythiophenes. *Synth. Commun.* **1975**, *5*, 59-64.
74. SERGEYEV, S., PISULA, W. and GEERTS, Y. H., Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902-1929.
75. OOI, N. S. and WILSON, D. A., Formation and thermal reaction of O-(N-acetylbenzimidoyl)benzamidoxime: comparison with the formation of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from O-acetylarylamidoximes and O-arylacetamidoximes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1792-9.
76. KATRINSKI, A. R., RESS, C.W, *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compound*. New York, **1984**; Vol. 5.
77. ARMITAGE, R., BAYLISS, G. S., GRAMSHAW, J. W., HASLAM, E., HAWORTH, R. D., JONES, K., ROGERS, H. J. and SEARLE, T., Gallotannins. III. The constitution of Chinese, Turkish, sumach, and tara tannins. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1842-53.
78. SCHULTZ, A., DIELE, S., LSCHAT, S. and NIMUZ, M., Novel columnar tetraphenylethenes via McMurry coupling. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 441-446.
79. BECHTOLD, I. H., ECCHER, J., FARIA, G. C., GALLARDO, H., MOLIN, F., GOBO, N. R. S., DE, O. K. T. and VON, S. H., New Columnar Zn-Phthalocyanine Designed for Electronic Applications. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13554-13560.
80. ALI, O. M., AMR, A. E.-G. E. and MOSTAFA, E. E., Synthesis and antimicrobial of some new substituted tetrazolomethylbenzo[d]-[1,2,3]triazole derivatives using 1H-benzo[d][1,2,3]triazole as starting material. *Res. Chem. Intermed.*, Ahead of Print.
81. LUMPI, D., STOEGER, B., HAMETNER, C., KUBEL, F., REIDER, G., HAGEMANN, H., KARPFEN, A. and FROEHLICH, J., Modified ene-yne compounds: a novel functional material with nonlinear optical properties. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 7194-7197.
82. L'HELGOUAL'CH, J.-M., BENTABED-ABABSA, G., CHEVALLIER, F., YONEHARA, M., UCHIYAMA, M., DERDOUR, A. and MONGIN, F., Deprotonative cadmation of functionalized aromatics. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 5375-5377.
83. ECCHER, J., FARIA, G. C., BOCK, H., VON, S. H. and BECHTOLD, I. H., Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Ahead of Print.

84. 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. and CHOU, P.-T., Mesomorphism and Luminescence Properties of Platinum(II) Complexes with Tris(alkoxy)phenyl-Functionalized Pyridyl Pyrazolate Chelates. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 546-556.
85. BENBAYER, C., SAIDI-BESBES, S., GRELET, E. and DERDOUR, A., Structure-property study of new [1,2,3]-triazole liquid crystalline derivatives. *Liq. Cryst.*, Ahead of Print.
86. ZHANG, T., SUN, D., REN, X., LIU, L., WEN, G., REN, Z., LI, H. and YAN, S., Synthesis and properties of siloxane modified perylene bisimide discotic liquid crystals. *Soft Matter* **2013**, *9*, 10739-10745.
87. HIMO, F., LOVELL, T., HILGRAF, R., ROSTOVTSEV, V. V., NOODLEMAN, L., SHARPLESS, K. B. and FOKIN, V. V., Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210-216.
88. SEMMLER, K. J. K., DINGEMANS, T. J. and SAMULSKI, E. T., Biaxial smectic phases in non-linear mesogens: optical properties and phase behavior of an oxadiazole liquid crystal. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 799-803.
89. GETMANENKO, Y. A., FONARI, M., RISKO, C., SANDHU, B., GALAN, E., ZHU, L., TONGWA, P., HWANG, D. K., SINGH, S., WANG, H., TIWARI, S. P., LOO, Y.-L., BREDAS, J.-L., KIPPELEN, B., TIMOFEEVA, T. and MARDER, S. R., Benzo[1,2-b:6,5-b']dithiophene(dithiazole)-4,5-dione derivatives: synthesis, electronic properties, crystal packing and charge transport. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 1467-1481.
90. PEREPICHKA, I. F., PEREPICHKA, D. F. and EDITORS, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, Volume Two: Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.: **2009**; p 445 pp.
91. PARK, E., KWON, O. S., PARK, S. J., LEE, J. S., YOU, S. and JANG, J., One-pot synthesis of silver nanoparticles decorated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes for chemical sensor application. *Journal of materials chemistry* **2012**, *22*, 1521-1526.
92. ARADILLA, D., AZAMBUJA, D., ESTRANY, F., CASAS, M. T., FERREIRA, C. A. and ALEMAN, C., Hybrid polythiophene-clay exfoliated nanocomposites for ultracapacitor devices. *Journal of materials chemistry* **2012**, *22*, 13110-13122.
93. YAO, K., CHEN, L., CHEN, Y., LI, F., REN, X., WANG, H. and LI, Y., Tuning the photovoltaic parameters of thiophene-linked donor-

- acceptor liquid crystalline copolymers for organic photovoltaics. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 710-717.
94. VALEUR, B. and EDITOR, *Molecular Fluorescence - An Introduction: Principles and Applications, 1st Edition 2000*. Wiley-VCH: **2000**; p 250 pp. (approx.).
95. SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y. and HAGIHARA, N., Convenient synthesis of acetylenes. Catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromo alkenes, iodo arenes, and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-70.
96. ZOU, L.-H., JOHANSSON, A. J., ZUIDEMA, E. and BOLM, C., Mechanistic Insights into Copper-Catalyzed Sonogashira-Hagihara-Type Cross-Coupling Reactions: Sub-Mol % Catalyst Loadings and Ligand Effects. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 8144-8152.
97. SIKK, L., TAMMIKU-TAUL, J. and BURK, P., Computational study of copper-free Sonogashira cross-coupling reaction. *Organometallics* **2011**, *30*, 5656-5664.
98. GALLARDO, H., CRISTIANO, R., VIEIRA, A. A., NEVES, F. R. A. W. and SRIVASTAVA, R. M., Sonogashira coupling applied in the synthesis of 1,2,4-oxadiazole-based nonsymmetrical liquid crystals. *Synthesis* **2008**, 605-609.
99. FRANCESCANGELI, O. and SAMULSKI, E. T., Insights into the cybotactic nematic phase of bent-core molecules. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2413-2420.
100. NAGAVENI, N. G., GUPTA, M., ROY, A. and PRASAD, V., Photosensitive phasid-like liquid crystalline materials with unusual mesomorphic behavior. *Journal of materials chemistry* **2010**, *20*, 9089-9099.
101. SEPELJ, M., LESAC, A., BAUMEISTER, U., DIELE, S., NGUYEN, H. L. and BRUCE, D. W., Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an [small alpha],[small omega]-diiminoalkylene spacer. *Journal of materials chemistry* **2007**, *17*, 1154-1165.
102. HAN, J., 1,3,4-Oxadiazole based liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 7779-7797.
103. CRISTIANO, R., GALLARDO, H., BORTOLUZZI, A. J., BECHTOLD, I. H., CAMPOS, C. E. M. and LONGO, R. L., Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals. *Chemical communications* **2008**, 5134-5136.
104. BENBAYER, C., KHEDDAM, N., SAIDI-BESBES, S., TAFFIN, D. G. E., GUITTARD, F., GRELET, E., SAFER, A. M. and DERDOUR, A., Synthesis and mesomorphic properties of novel [1,2,3]-triazole mesogenic based compounds. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1034*, 22-28.
105. GARCIA-AMOROS, J., SZYMZYK, A. and VELASCO, D., Nematic-to-isotropic photo-induced phase transition in azobenzene-

- doped low-molar liquid crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4244-4250.
106. MAJUMDAR, K. C., MONDAL, S. and SINHA, R. K., Synthesis and characterization of novel cholesterol based mesogenic compounds using 'click' chemistry. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 1255-1260.
107. RAO, D. S. S., KUMAR, M. V., PRASAD, S. K., HIREMATH, U. S., SARVAMANGALA, M. and BASAVARAJA, S., Novel columnar-calamitic phase sequences in a binary system of bent-core and rod-like mesogens. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 7488-7497.
108. QU, S., CHEN, X., SHAO, X., LI, F., ZHANG, H., WANG, H., ZHANG, P., YU, Z., WU, K., WANG, Y. and LI, M., Self-assembly of highly luminescent bi-1,3,4-oxadiazole derivatives through electron donor-acceptor interactions in three-dimensional crystals, two-dimensional layers and mesophases. *Journal of materials chemistry* **2008**, *18*, 3954-3964.
109. LI, J., CHANG, J.-J., TAN, H. S., JIANG, H., CHEN, X., CHEN, Z., ZHANG, J. and WU, J., Disc-like 7, 14-dicyano-ovalene-3,4:10,11-bis(dicarboximide) as a solution-processible n-type semiconductor for air stable field-effect transistors. *Chemical Science* **2012**, *3*, 846-850.
110. STACKHOUSE, P. J., WILSON, A., LACEY, D. and HIRD, M., Synthesis and properties of novel columnar liquid crystals based on symmetrical and non-symmetrical 1,3,5-trisubstituted benzene derivatives. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 1191-1203.
111. DI, C. A., GERMANI, R., DEL, C. E., GIORDANI, S., SAVELLI, G. and FONTANA, A., Effect of Surfactant Structure on Carbon Nanotube Sidewall Adsorption. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5641-5648.
112. CRISTIANO, R., ECCHER, J., BECHTOLD, I. H., TIRONI, C. N., VIEIRA, A. A., MOLIN, F. and GALLARDO, H., Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tris-triazolotriazine. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, *28*, 11590-11598.
113. KUMAR, S., SHANKAR, R. D. S. and KRISHNA, P. S., New branched chain tricycloquinazoline derivatives: a room temperature electron deficient discotic system. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2751-2754.
114. SHANKER, G., PREHM, M., YELAMAGGAD, C. V. and TSCHIERSCHE, C., Benzylidenehydrazine based room temperature columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5307-5311.
115. BELTRAN, E., SERRANO, J. L., SIERRA, T. and GIMENEZ, R., Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: columnar liquid crystal,

- fluorescent, solvatofluorochromic and electrochemical properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7797-7805.
116. PEREZ, A., SERRANO, J. L., SIERRA, T., BALLESTEROS, A., DE, S. D., TERMINE, R., PANDEY, U. K. and GOLEMME, A., A linear conjugated core for functional columnar liquid crystals. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 830-842.
117. YELAMAGGAD, C. V., ACHALKUMAR, A. S., RAO, D. S. S. and PRASAD, S. K., A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris(N-salicylideneaniline)s Existing in C<sub>3h</sub> and C<sub>s</sub> Keto-Enamine Forms. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8308-8318.
118. WESTPHAL, E., PREHM, M., BECHTOLD, I. H., TSCHIRSKE, C. and GALLARDO, H., Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 8011-8022.
119. SUZUKI, H., IWAO, T. and SUGIYAMA, T., Convenient laboratory method for the preparation of thiophenecarbonitriles. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **1974**, *52*, 561-5.
120. ACHARYA, B. R., PRIMAK, A., DINGEMANS, T. J., SAMULSKI, E. T. and KUMAR, S., The elusive thermotropic biaxial nematic phase in rigid bent-core molecules. *Pramana* **2003**, *61*, 231-237.
121. VERMA, A. K., SINGH, H., SATYANARAYANA, M., SRIVASTAVA, S. P., TIWARI, P., SINGH, A. B., DWIVEDI, A. K., SINGH, S. K., SRIVASTAVA, M., NATH, C., RAGHUBIR, R., SRIVASTAVA, A. K. and PRATAP, R., Flavone-Based Novel Antidiabetic and Antidyslipidemic Agents. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 4551-4567.
122. HOU, B.-Y., ZHENG, Q.-Y., WANG, D.-X. and WANG, M.-X., En route to inherently chiral tetraoxacalix[2]arene[2]triazines. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10801-10808.
123. TAKAOKA, S., TAKAOKA, N., MINOSHIMA, Y., HUANG, J.-M., KUBO, M., HARADA, K., HIOKI, H. and FUKUYAMA, Y., Isolation, synthesis, and neurite outgrowth-promoting activity of illicinin A from the flowers of *Illicium anisatum*. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8354-8361.
124. ACHARYA, B. R., PRIMAK, A. and KUMAR, S., Biaxial Nematic Phase in Bent-Core Thermotropic Mesogens. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506/1-145506/4.
125. ACHALKUMAR, A. S., HIREMATH, U. S., RAO, D. S. S., PRASAD, S. K. and YELAMAGGAD, C. V., Self-Assembly of Hekates-Tris(N-salicylideneaniline)s into Columnar Structures: Synthesis and Characterization. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 527-544.
126. MAEDA, F., HATSUSAKA, K., OHTA, K. and KIMURA, M., Discotic liquid crystals of transition metal complexes. Part 35. Establishment of a unique mesophase in



- bis(octaalkoxyphthalocyaninato)lutetium(III) complexes. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 243-251.
127. PAGE, D. F. and CLINTON, R. O., Local anesthetics. 3-Halo-4-dialkylaminoalkoxy-5-alkoxyanilines. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 218-26.
128. BRADLEY, W. and THOMPSON, J. D., Reactions of diazonium salts with phenols and amines in nonaqueous media. *Chimia* **1961**, *15*, 147-56.
129. TAN, C., SU, L., LU, R., XUE, P., BAO, C., LIU, X. and ZHAO, Y., A family of low-molecular-weight organogelators based on long chain substituted benzoic acid hydrazides. *J. Mol. Liq.* **2006**, *124*, 32-36.
130. PERCEC, V., DULCEY, A. E., BALAGURUSAMY, V. S. K., MIURA, Y., SMIDRKAL, J., PETERCA, M., NUMMELIN, S., EDLUND, U., HUDSON, S. D., HEINEY, P. A., DUAN, H., MAGONOV, S. N. and VINOGRADOV, S. A., Self-assembly of amphiphilic dendritic dipeptides into helical pores. *Nature (London, U. K.)* **2004**, *430*, 764-768.
131. WESTPHAL, E., BECHTOLD, I. H. and GALLARDO, H., Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 1319-1328.



**ANEXO**

**7.1 ARTIGO PUBLICADO COM CONTEÚDO DA TESE**



# Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole



Edivandro Giroto<sup>a</sup>, Juliana Eccher<sup>b</sup>, André A. Vieira<sup>a</sup>, Ivan H. Bechtold<sup>b</sup>, Hugo Gallardo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC 88040-900, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC 88040-900, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 August 2013

Received in revised form 20 September 2013

Accepted 24 September 2013

Available online 2 October 2013

### Keywords:

Synthesis

1,3,4-Oxadiazoles

Liquid crystals

Columnar mesomorphic

Luminescent

## ABSTRACT

In this study five new compounds, derivatives of 1,3,4-oxadiazole, were synthesized in order to achieve mesomorphic behavior and luminescence. Different types of aliphatic chains were used in order to investigate the influence of alkoxide groups in mesomorphic behavior. All of the compounds showed high thermal stability and strong blue photoluminescence in solution and in solid films. Furthermore, compounds **10a–d** presented hexagonal columnar mesomorphism, which was characterized by polarizing optical microscopy and X-ray diffraction, and strong  $\pi$ -stacking was observed. Notably, for two compounds (**10c,d**), the liquid crystal properties were preserved on cooling from the isotropic state to room temperature. These characteristics make these materials good candidates for application in organic electronics.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Since the first report of discotic liquid crystals (DLCs) by Chandrasekhar et al. in 1977,<sup>1</sup> the synthesis and study of these materials have been increasing exponentially, due to their great potential for application in organic devices.<sup>2</sup> DLCs are suitable for technological applications owing to the fact that these disc-shape compounds can self-assemble into molecular stacks, forming columns through  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions.<sup>3</sup> The formation of these molecular columns leads to interesting properties, such as the formation of a semiconductor with unidimensional electrical properties, similar to a nanowire, where the aromatic rigid center acts as conducting core and the aliphatic chains function as an insulator around the semiconductor, increasing the efficiency of the charge-carrier mobility.<sup>4</sup> This makes DLCs promising candidates for application in organic electronic devices, such as organic light-emitting diodes (OLEDs),<sup>2c,5</sup> organic photovoltaic cells (OPVs),<sup>6</sup> and organic field-effect transistors (OFETs).<sup>7</sup>

Liquid crystals offer many possibilities for their functionalization through hydrogen bonds leading to self-organized systems,<sup>8</sup> arrangements with strong  $\pi$ -conjugation, which may promote luminescence, and the introduction of heterocyclic groups, which have a strong influence on their physical properties and mesomorphic behavior.<sup>9</sup> Liquid crystals incorporating the

1,3,4-oxadiazole heterocycle have received significant attention since the first reports of their mesomorphic properties.<sup>10</sup> They have become good candidates for application in organic electronics<sup>11</sup> due to high fluorescence quantum yields, charge-carrier mobility, and good chemical and thermal stability.<sup>12</sup> Thus, in recent years, various liquid crystals based on different molecular shapes, such as rod-like,<sup>13</sup> dimers,<sup>14</sup> polymers,<sup>15</sup> 1,3,4-oxadiazole-based polycatenar,<sup>16</sup> and star-shaped,<sup>17</sup> and also bent-core LCs, have been reported.<sup>18</sup> Oxadiazole molecules are among the most widely investigated as electroluminescent materials and as electron-transport materials in OLEDs,<sup>15</sup> where a series of compounds containing the 1,3,4-oxadiazole ring, such as the compound 2,5-bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole, has become one of the top organic electron conductors.<sup>16</sup>

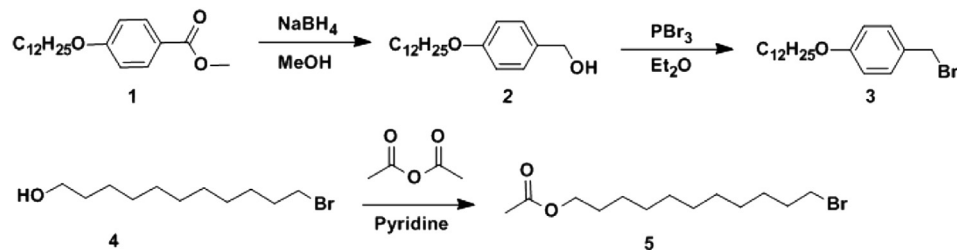
In this paper, we report the synthesis of new compounds, based on a 1,3,5-trisubstituted benzene core with threefold symmetry using three 1,3,4-oxadiazole arms, with a total of six peripheral aliphatic chains attached to the three terminal benzene rings. Their mesophase behavior was studied by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy, and X-ray diffraction, which revealed mainly enantiotropic hexagonal columnar phases. However, the compounds containing six free hydroxyl groups at the end of the alkyl chain did not exhibit liquid crystalline properties. All compounds possess pronounced blue emission in solution and as thin films. For the films, the emission was also investigated as a function of the temperature, where a strong dependence with the mesophase was observed.

\* Corresponding author. E-mail addresses: [hugo.gallardo@ufsc.br](mailto:hugo.gallardo@ufsc.br), [hugo.gallardo@pq.cnpq.br](mailto:hugo.gallardo@pq.cnpq.br) (H. Gallardo).

## 2. Experimental section

### 2.1. Measurements and characterization

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus 400 MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard. Infrared spectra were recorded on a Perkin–Elmer model 283 spectrometer using KBr disks or films. Mass spectra were recorded on a Bruker Autoflex III Smart beam with MALDI-TOF techniques, using  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid as the matrix, and high resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF-Q II APCI-Qq-TOF mass spectrometer.



Scheme 1. Synthesis of bromide **3** and protection of compound **5**.

The textures of the mesophases were captured with polarizing optical microscopy (POM) using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage and a PM-30 exposure control unit. Thermal transitions and enthalpies were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using the DSC-Q 2000 calorimeter. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a Shimadzu analyzer with the TGA-50 module. Elemental analysis was carried out using a Carlo Erba (model E-1110) instrument.

The X-ray diffraction (XRD) experiments were carried out on an X'Pert-PRO (PANalytical) diffractometer using the linear monochromatic Cu K $\alpha$  beam ( $\lambda=1.5405$  Å), with an applied power of 1.2 kVA. The samples were prepared using procedures described in the literature<sup>19</sup> with the heating and cooling of an amount of powder on glass plates. The scans were performed in continuous mode from  $2^\circ$  to  $30^\circ$  ( $2\theta$  angle) with the samples in the mesophase, obtained by cooling from the isotropic state. The absorption spectra in solution were obtained with an HP UV–vis model 8453 spectrometer. The fluorescence spectra in solution were recorded on a Hitachi-F-4500.

The relative fluorescence quantum yields ( $\Phi_{\text{FI}}$ ) were determined according to a published method.<sup>20</sup> The absorption and fluorescence measurements for thin solid films were collected on an OceanOptics (USB4000) spectrophotometer.

For the absorption, spin-coated films were prepared on quartz glass plates with a concentration of 10 mg/ml, at 3000 rpm for 30 s. To investigate the photoluminescence as a function of the temperature the same samples used for the XRD were placed on a hot stage, illuminated with a UV lamp and the emission was captured with an optic fiber positioned close to the film.

Cyclic voltammetry analysis was performed to determine the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). A three-electrode cell was used, comprised of a glassy carbon electrode as the working electrode, a platinum wire as the counter electrode, an  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$  electrode as the reference, and the ferrocene/ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) redox couple as an internal standard. Before each measurement, the cell was deoxygenated by purging with nitrogen. Electrochemical measurements, using cyclic voltammetry, were

performed on an Autolab PGSTAT128N potentiostat/galvanostat (Eco Chemie, The Netherlands) connected to data processing software (GPES, software version 4.9.007, Eco Chemie).

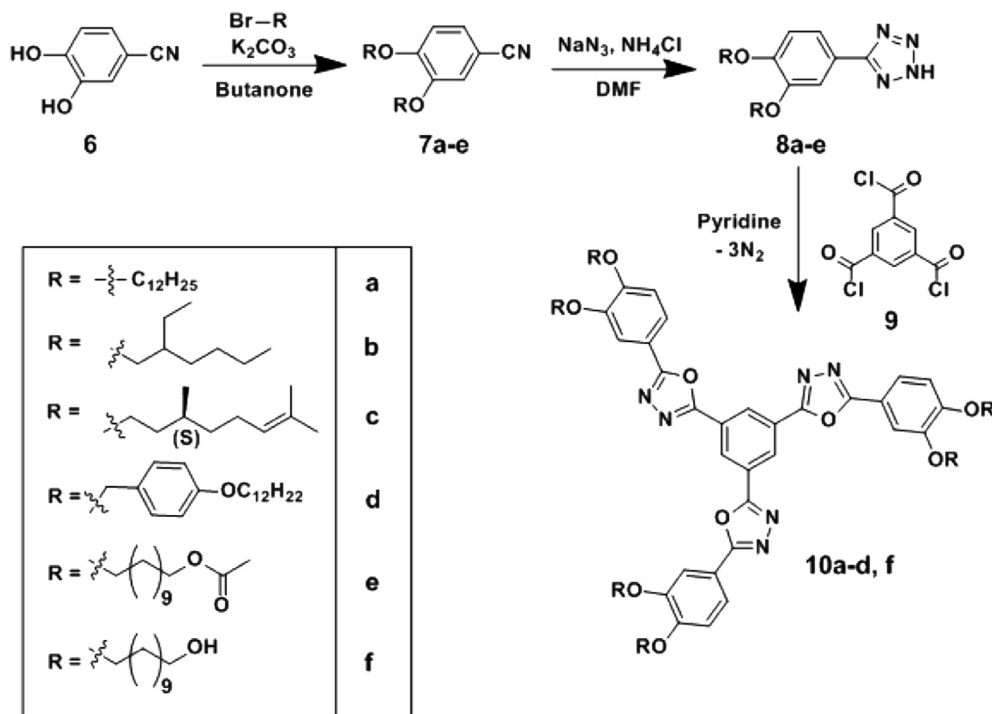
The synthesis began with the preparation of two non-commercial bromides. The first compound was obtained starting from the methyl 4-(dodecyloxy)benzoate **1**, previously alkylated, which was reduced using  $\text{NaBH}_4$  in dry methanol to give the benzyl alcohol **2**. This, in turn, was reacted with  $\text{PBr}_3$  to obtain the 1-(bromomethyl)-4-(dodecyloxy)benzene **3**. In addition, the hydroxyl group of 11-bromoundecan-1-ol **4** was protected via the acetyl group by heating with acetic anhydride to give the bromide **5** (Scheme 1).

The synthetic route adopted for the preparation of the final compounds derived from 1,3,4-oxadiazole heterocyclic is shown in Scheme 2. Initially, with compound **6**, alkylation reactions were carried out using different bromides **3**, **5**, 1-bromoundecane, 3-(bromomethyl)heptane, and (*S*)-8-bromo-2,6-dimethyloct-2-ene and employing potassium carbonate and butanone under reflux.<sup>8</sup> After obtaining the nitriles **7a–e**, these compounds were reacted with sodium azide and ammonium chloride in DMF to generate the corresponding tetrazoles **8a–e** through the Tiemann reaction.<sup>21</sup> Following the synthetic route, the benzene-1,3,5-tricarboxylic acid was converted to its corresponding acid chloride with thionyl chloride and then immediately reacted with the tetrazoles **8a–e** in dry pyridine under reflux to afford the final compounds **10a–d**. The reaction applied to obtain the heterocyclic 1,3,4-oxadiazole is followed by the intense liberation of nitrogen gas, which is characteristic of the Huisgen reaction.<sup>22</sup> The **10e** molecule, with the acetyl group, was not isolated. After preparation, this compound was directly deprotected, remaining six free hydroxyl groups at the end of the alkyl chain. The hydrolysis reaction was carried out using sodium hydroxide in  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  to obtain the respective compound **10f**. All compounds synthesized were characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and IR spectroscopy. Also, the final compounds were characterized by MALDI-MS (see Supplementary data).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Mesomorphic properties

The phase transition temperatures of all of the compounds (**10a–d**, **f**) were initially established by POM and then accurately measured by DSC. The DSC results with their associated enthalpy changes are given in Table 1. The thermal parameters are taken from the first heating–cooling cycles of DSC scans. With the exception of **10f**, all compounds exhibited mesomorphic behavior, exclusively hexagonal columnar ( $\text{Col}_h$ ), identified by the typical optical textures, where on cooling a dendritic growth from the isotropic liquid and a combination of mosaics with linear and fan shaped birefringent defects, together with homeotropic regions,

Scheme 2. Synthesis of target compounds **10a–d, f**.**Table 1**  
Phase transitions and enthalpies (kJ/mol) of compounds **10a–d**

Compound	Phase transition profile <sup>a</sup>	XRD data	
		T (°C)	a <sup>b</sup> (Å)
<b>10a</b>	Cr 103.1 (54.4) Col <sub>h</sub> 183.7 (3.9) I I 181.0 (5.6) Col <sub>h</sub> 77.7 (5.6) Cr	170	35.9
<b>10b</b>	Cr 81.1 (6.4) Col <sub>h</sub> 108.3 (1.9) I I 90.6 (1.3) Col <sub>h</sub> 38.2 (0.7) Cr	90	28.1
<b>10c</b>	Col <sub>h</sub> 116.1 (1.5) I I 104.9 (0.9) Col <sub>h</sub> <sup>c</sup>	30	31.2
<b>10d</b>	ss 78.0 (0.4) ss 132.0 (3.1) Col 235.7 (8.4) I I 231.8 (7.6) Col <sub>h</sub> <sup>c</sup>	120	47.9

<sup>a</sup> Transition temperatures (°C) and in parentheses the transition enthalpies (kJ/mol), determined by DSC during heating (first line) and cooling (second line) cycles. ss=soft solid; Cr=crystalline; Col<sub>h</sub>=columnar hexagonal; I=isotropic liquid.

<sup>b</sup> Intercolumnar distance.

<sup>c</sup> The Col<sub>h</sub> phase did not crystallize upon cooling down to –50 °C.

were observed through POM, as seen in Fig. 1. The Col<sub>h</sub> mesophases were later confirmed via XRD experiments. Compound **10f** did not show liquid crystalline phases, it melted directly into the isotropic liquid state at 109–110 °C, and on cooling, the sample crystallizes. The lack of mesomorphism is probably due to the free hydroxyl group at the end of the alkyl chain, which hinders the mesomorphic behavior even for a stable columnar liquid crystal.<sup>23</sup> Using the same number of substituents but with different alkoxy chains a considerable variation was observed in the thermal behavior of the respective liquid-crystalline materials. Compound **10b** with branched chains, compared with **10a**, which contains 12 carbon atoms in a straight chain, showed the lowest melting point at 81 °C and the lowest mesomorphic range of the series ( $\Delta=52.4$  °C). Furthermore, compounds **10a** and **10b** showed crystallization on cooling to 77.7 °C and 38.2 °C, respectively. The compound **10c** shows only one transition (Col<sub>h</sub>–I) at 116.1 °C during heating and one transition (I–Col<sub>h</sub>) at 104.9 °C during cooling, which is the widest mesophase range amongst all derivatives synthesized in this work. The enthalpy values from the columnar to isotropic phase of the compounds **10a–d** were between  $\Delta H=1.5$ –7.6 kJ/mol and suggest

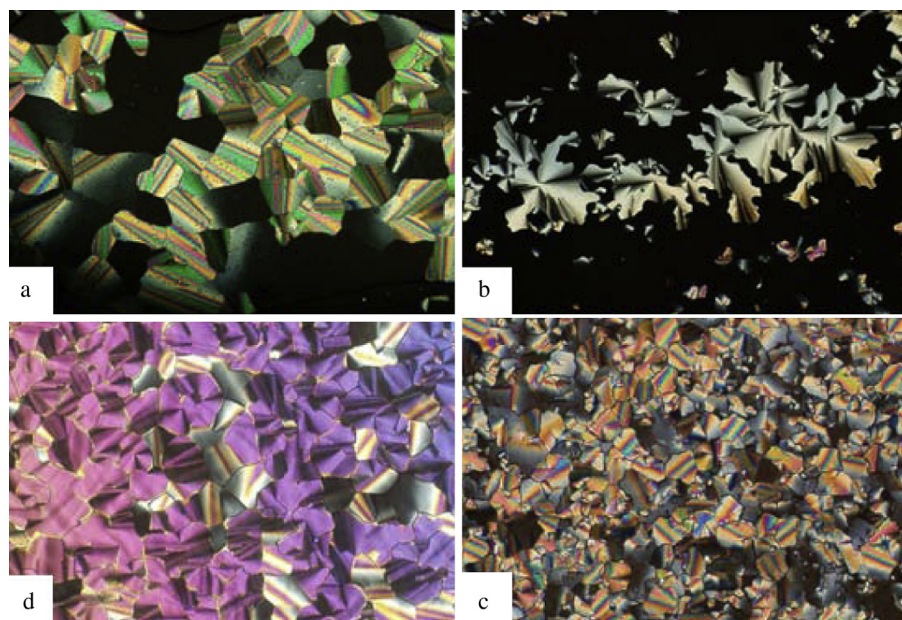
a high mesophase stability, based on the existence of strong interdisc core–core  $\pi$  interactions. Comparing the transition temperatures of compounds **10a–c** reveals that it is possible to modulate the mesomorphic range of the same columnar phase simply by using different terminal alkyl chains (straight and branched).

The molecule **10d**, containing 4-dodecyloxybenzyl groups as substituents, does not present crystallization on cooling cycle. On microscope, this compound shows liquid–crystalline behavior at room temperature, but does not present any characteristic texture itself. When cooled down from the isotropic liquid, it shows characteristic broken fan and mosaic textures of discotic columnar phases. The DSC thermogram displays two soft solid transitions followed by another one representing the transition from columnar phase to isotropic liquid on heating. Upon cooling, it shows only the transition from isotropic liquid to columnar phase, remaining stable in this phase until room temperature.

The thermal stability of the final compounds **10a–d** and **10f** was studied by TGA under nitrogen atmosphere. Compound **10d** showed decomposition onset at 368 °C while for all of the other compounds the corresponding temperature was above 400 °C (see Supplementary data).

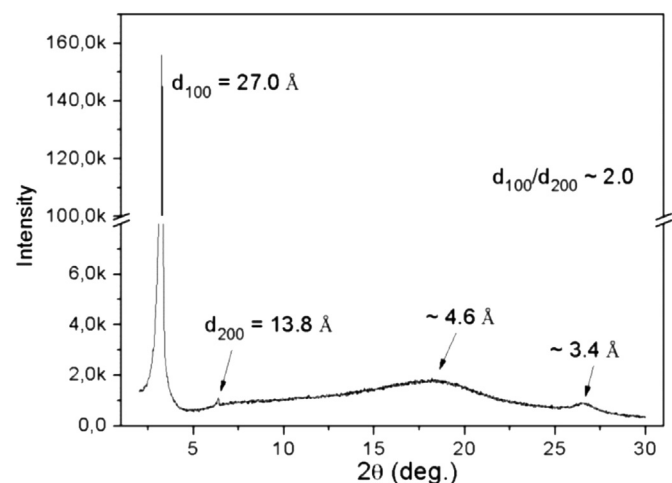
### 3.2. X-ray diffraction studies

The molecular organization observed by POM was confirmed by XRD experiments for compounds **10a–d** and the diffraction peaks indexed by the Miller indices. All of the compounds presented an intense diffraction peak at the low angle region (100) and some of them also showed peaks at 110 and 200. It is well known that for col<sub>h</sub> phases the ratio between these peaks should be 1: $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ ,<sup>23</sup> as demonstrated here in. In addition, a diffuse peak relative to the liquid-like order of the peripheral alkoxybenzyl groups was observed at around 4.6 Å and the peak at around 3.4 Å indicates a periodic intracolumnar spacing between neighboring discs. This is of particular interest for electronic applications due to the close  $\pi$ -stacking<sup>2c,24</sup> and contributes to the stability of the mesophase. In Fig. 2, the XRD spectrum of compound **10c** at 30 °C shows that the



**Fig. 1.** Optical photomicrographs of different  $\text{Col}_h$  phases under crossed polarizers: (a) focal conic for **10a** at 151 °C, (b) pseudo focal conic for **10b** at 90 °C, (c) mosaic textural pattern for **10c** at 25 °C, and (d) rectilinear defects for **10d** at 172 °C.

hexagonal order is preserved until room temperature without crystallization. The XRD spectra of the other mesomorphic compounds are presented in [Supplementary data](#), together with the lattice parameters.

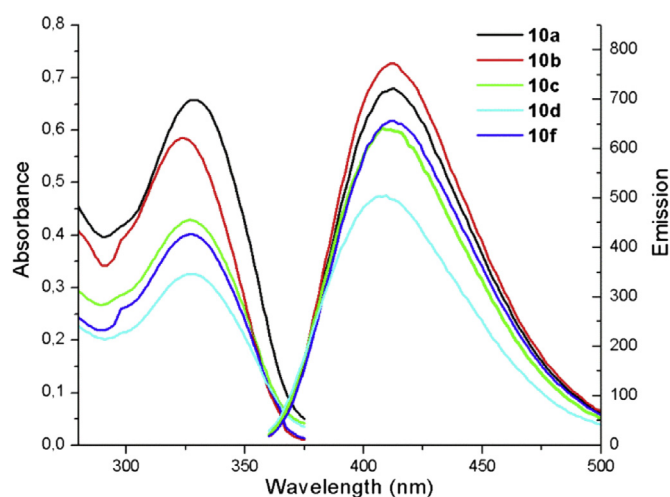


**Fig. 2.** XRD pattern obtained for compound **10c** in the  $\text{Col}_h$  phase at 30 °C.

The intercolumnar distances (a) presented in [Table 1](#) were obtained from XRD data according to reports in the literature.<sup>25</sup> The molecular diameters of compounds **10a**, **10b**, **10c**, and **10d** (47.5 Å, 31.9 Å, 37.7 Å, and 55.8 Å) were estimated using ChemBio3D Ultra Software, version 11.0.1. The fact that these values are between 11.6 Å and 3.8 Å (for compounds **10a** and **10b**, respectively) larger than a suggest that all of the compounds present interdigitation of the alkoxy chains or non-linear conformations. This may explain the reason why compound **10e** does not present mesomorphic behavior. The OH groups at the end of aliphatic chains probably form hydrogen bonds with the terminal OH groups, which prevents interdigitation of the chains and consequently the columnar phase.

### 3.3. Optical properties

The UV–vis absorption and fluorescence spectra of **10a–d, f** in chloroform solution are presented in [Fig. 3](#) and the data are summarized in [Table 2](#). As expected, the changing of the alkoxy chains did not affect the electronic properties of these materials, and the absorption and emission spectra show similar profiles. The maximum absorption wavelength ( $\lambda_{\text{max}}$ ) of the final compounds in solution varied from 323 to 329 nm. These compounds presented a strong blue emission under UV-light with maxima at around 410 nm. These materials exhibited good quantum yields of between 0.47 and 0.63 in relation to quinine sulfate.<sup>26</sup> The high molar absorption coefficient ( $\epsilon \approx 47,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) for these compounds is attributed to the  $\pi-\pi^*$  transitions from the heterocyclic 1,3,4-oxadiazole portion.<sup>17,27</sup> The Stokes shift for these molecules is approximately 84 nm in solution.



**Fig. 3.** Optical absorption and fluorescence spectra obtained for the final compounds **10a–e**, in chloroform solution ( $10^{-5} \text{ M}$ ).

Cyclic voltammetry measurements were performed on compound **10c**, which presents an enantiotropic  $\text{Col}_h$  mesophase, which



**Table 2**  
Optical data for compounds **10a–d, f** in chloroform solution ( $10^{-5}$  M)

Compound	Absorption <sup>a</sup>	Emission <sup>b</sup>	Stokes shift	$\phi_F^c$
<b>10a</b>	327	413	86	0.57
<b>10b</b>	329	411	82	0.63
<b>10c</b>	326	410	84	0.59
<b>10d</b>	323	406	83	0.47
<b>10f</b>	327	411	84	0.55

<sup>a</sup>  $10^{-5}$  M in chloroform at 20 °C.

<sup>b</sup> Excitation wavelength at  $\lambda_{\max}$  of absorption.

<sup>c</sup> Quantum yield relative to quinine sulfate.

is preserved until room temperature during cooling. This characteristic is important for practical applications in electronics, where annealing processes can be used to obtain macroscopic molecular ordering. Based on the optical band gap obtained from the absorption spectrum ( $E_{\text{gap}}=3.80$  eV) it was possible to determine the HOMO= $-5.21$  eV and LUMO= $-1.41$  eV electronic orbitals (for more details see [Supplementary data](#)).

The photophysical properties of these compounds were also studied in solid films. The maximum absorption wavelengths of compounds **10c,d** are blue-shifted compared to those in solution, as is commonly observed for thin solid films,<sup>28,29</sup> but without significant changes in the shape of the absorption spectra. On the other hand, for compounds **10a,b** the wavelength of maximum absorption was preserved but with the appearance of a shoulder at lower wavelengths (see [Supplementary data](#)). The emission was captured as a function of the temperature using the same samples employed in the XRD analysis. All final compounds displayed strong

luminescence in the range of 400–550 nm when excited with UV-light, most of them demonstrating bathochromic shifts compare to the emission in solution. The emission spectra for compound **10b** as a function of the temperature are shown in [Fig. 4a](#). Several spectra were collected by heating the sample from the crystal to the isotropic phase. Changes in the shape of the profile are commonly observed and are well described in the literature.<sup>24</sup> The diminution in the maximum emission intensity on increasing the temperature (see [Fig. 3b](#)) is expected for semiconducting materials and is associated with thermally activated non-radioactive decay processes.<sup>23,30</sup> Compounds **10a, 10c**, and **10d** presented similar behavior (see [Supplementary data](#)).

#### 4. Conclusions

A new series of compounds derived from the 1,3,4-oxadiazole heterocyclic were designed and synthesized. Four compounds presented liquid crystalline properties with hexagonal columnar mesomorphism and good thermal stability. The mesomorphic properties are closely dependent on the aliphatic chains connected to the rigid disc-like core (their chirality and the presence of OH groups). For compounds **10c** and **10d** the hexagonal columnar phase was preserved until room temperature with no evidence of crystallization. All of them presented intense blue photoluminescence in solution and in solid films. These characteristics together with the strong overlapping  $\pi$  molecular orbitals make these materials good candidates for applications in organic electronic devices.

#### Acknowledgements

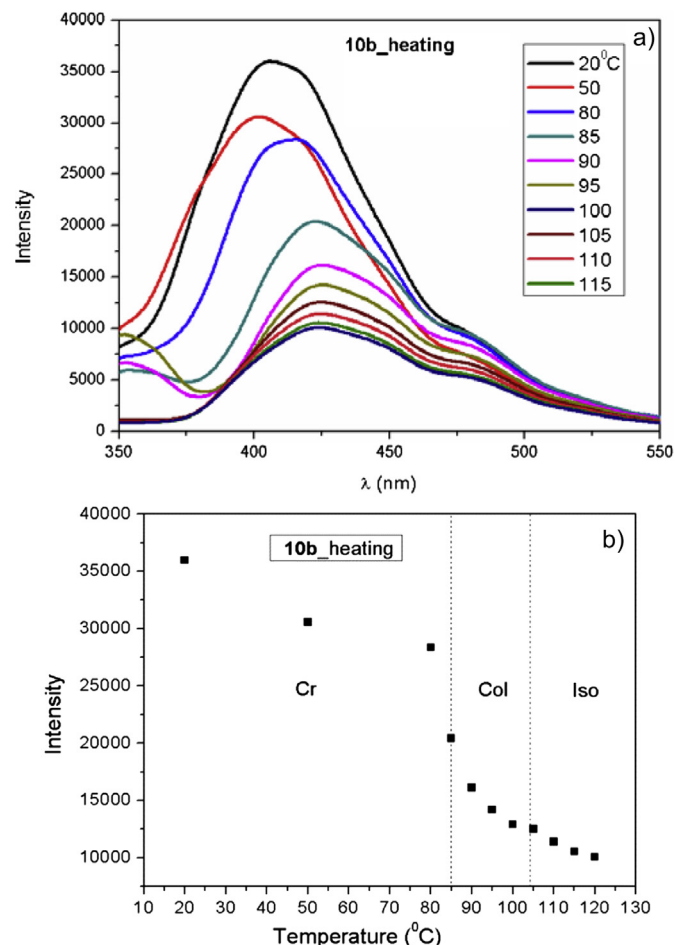
The authors are grateful to the Brazilian governmental agencies CNPq, CAPES, INCT/INEO, INCT-Catálise, and PRONEX/FAPESC for financial support. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-CFM/UFSC).

#### Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2013.09.079>.

#### References and notes

- (a) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471–480; (b) Lee, J. H.; Han, M.-J.; Hwang, S. H.; Jang, I.; Lee, S. J.; Yoo, S. H.; Jho, J. Y.; Park, S.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7143–7146.
- (a) Thiebaut, O.; Bock, H.; Grelet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6886–6887; (b) Kelber, J.; Achard, M.-F.; Durola, F.; Bock, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5200–5203 S5200/1–S5200/4; (c) Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- Dambal, H. K.; Yelamaggad, C. V. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 186–190.
- (a) Westphal, E.; Bechtold, I. H.; Gallardo, H. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 1319–1328; (b) Deibel, C.; Janssen, D.; Heremans, P.; De, C. V.; Geerts, Y.; Benkhedir, M. L.; Adriaenssens, G. J. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 495–499.
- Christ, T.; Gluesen, B.; Greiner, A.; Kettner, A.; Sander, R.; Stuempflen, V.; Tsukruk, V.; Wendorff, J. H. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1997**, *9*, 48–52.
- (a) Bushby, R. J.; Kawata, K. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1415–1426; (b) Nelson, J. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2001**, *293*, 1059–1060; (c) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2001**, *293*, 1119–1122.
- (a) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 566–584; (b) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, *15*, 1135–1146.
- Gallardo, H.; Ferreira, M.; Vieira, A. A.; Westphal, E.; Molin, F.; Echer, J.; Bechtold, I. H. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9491–9499.
- (a) Yoon, S.-J.; Kim, J. H.; Kim, K. S.; Chung, J. W.; Heinrich, B.; Mathevet, F.; Kim, P.; Donnio, B.; Attias, A.-J.; Kim, D.; Park, S. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 61–69; (b) Kim, C.; Marshall, K. L.; Wallace, J. U.; Ou, J. J.; Chen, S. H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5859–5868; (c) Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 889–897.
- (a) Dimitrova, K.; Hauschild, J.; Zschke, H.; Schubert, H. J. *Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 933–944; (b) Girdziunaite, D.; Tschierske, C.; Novotna, E.; Kresse, H.; Hetzheim, A. *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 397–407.
- Qu, S.; Wang, L.; Liu, X.; Li, M. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 3512–3518.



**Fig. 4.** (a) Emission spectra of compound **10b** recorded during heating from crystal to the isotropic phase. (b) Maximum intensity as a function of the temperature.



12. (a) Qu, S.; Lu, Q.; Wu, S.; Wang, L.; Liu, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, ; (b) Wang, H.; Zhang, F.; Bai, B.; Zhang, P.; Shi, J.; Yu, D.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Li, M. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 905–912.
13. Parra, M. L.; Hidalgo, P. I.; Elgueta, E. Y. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 823–832.
14. (a) Imrie, C. T.; Henderson, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2096–2124; (b) Srivastava, R. M.; Neves, F. R. A. W.; Schneider, R.; Vieira, A. A.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 737–742.
15. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
16. Wen, C.-R.; Wang, Y.-J.; Wang, H.-C.; Sheu, H.-S.; Lee, G.-H.; Lai, C. K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1646–1654.
17. Cristiano, R.; Santos, D. M. P. d. O.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 7–14.
18. (a) Semmler, K. J. K.; Dingemans, T. J.; Samulski, E. T. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 799–803; (b) Acharya, B. R.; Primak, A.; Dingemans, T. J.; Samulski, E. T.; Kumar, S. *Pramana* **2003**, *61*, 231–237; (c) Acharya, B. R.; Primak, A.; Kumar, S. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506/1–145506/4.
19. Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P. A.; Behramand, B.; Molin, F.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 1099–1111.
20. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. J. *Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260–1264.
21. Tiemann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 126–129.
22. Huisgen, R.; Sturm, H. J.; Seidel, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1555–1562.
23. Cristiano, R.; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; Tironi, C. N.; Vieira, A. A.; Molin, F.; Gallardo, H. *Langmuir* **2012**, *28*, 11590–11598.
24. Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Faria, G. C.; Gallardo, H.; Molin, F.; Gobo, N. R. S.; de, O. K. T.; von, S. H. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13554–13560.
25. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Haegele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832–4887.
26. Prabhu, D. D.; Kumar, N. S. S.; Sivasdas, A. P.; Varghese, S.; Das, S. J. *Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13071–13080.
27. Liou, G.-S.; Hsiao, S.-H.; Chen, W.-C.; Yen, H.-J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6036–6045.
28. (a) Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A. A.; Neves, F. R. A. W.; Srivastava, R. M.; Bechtold, I. H. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 857–863; (b) Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schrader, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 159–169.
29. Yelamaggad, C. V.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. J. *Org. Chem.* **2009**, *74*, 3168–3171.
30. 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. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 546–556.