

Patricia Akemi Tuzimoto

**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Mesomórficas e
Fotofísicas de Compostos Contendo as Unidades
tiadiazolfenantrolina, antraquinona, tiadiazol e tiazol**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química
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.

Tuzimoto, Patricia Akemi

Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades
Mesomórficas e Fotofísicas de Compostos Contendo as Unidades
tiadiazolfenantrolina, antraquinona, tiadiazol e tiazol /
Patricia Akemi Tuzimoto ; orientador, Hugo Gallardo -
Florianópolis, SC, 2014.
234 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. 1,10-fenantrolina.
4. 1,2,5-tiadiazol. 5. 9,10-antraquinona. I. Gallardo,
Hugo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa
de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Patricia Akemi Tuzimoto

**Síntese, Caracterização e/ou Estudo das Propriedades
Mesomórficas e Fotofísicas de Compostos Contendo as Unidades
tiadiazolfenantrolina, antraquinona, tiadiazol e tiazol**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 10 de novembro de 2014.

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Prof. Dr. Ademir Neves
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Dr. Fernando Ely
Relator
Centro de Tecnologia da
Informação Renato Archer - CTI

Prof. Dr. Fábio Zazyki Galetto
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Prof. Dr. Gilmar Conte
Universidade do Estado de Santa
Catarina – CAV – Departamento
de Engenharia Ambiental

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de Física

Este trabalho é dedicado à
minha família e meus amigos,
os quais sempre me apoiaram
e me incentivaram a lutar por
meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo, por todos os seus ensinamentos, amizade, apoio, confiança e orientação durante todos esses anos (e são muitos!).

Ao Prof. Dr. Duncan Bruce, por todos os seus ensinamentos, apoio e confiança, por me aceitar tão abertamente em seu grupo e se preocupar com minha formação. Ao seu grupo, por me acolherem e por todas as contribuições para a realização deste trabalho. Em especial ao Dr. Javier Torroba, por ser um grande amigo e pelas discussões químicas e não químicas.

À minha família, que sempre me deu todo o carinho e suporte para chegar até aqui. Em especial, à minha mãe, meu pai e meus tios Dete e Rubens, que sempre me apoiaram muito para que eu alcançasse meus objetivos.

Aos meus amigos do laboratório: Gilmar, Deise, Rodrigo, Molin, André, Eduard, Tiago (Tinho), Bryk, Behramand, Edivandro (Didi), Marli, Neto, Danilo, Ju, Hugo, Rafael (Coelho), Saúl, Ratto, Renato, Alana, Paola, André (Havan), Nathan e Priscila por toda a amizade e companheirismo, fazendo com que o ambiente de trabalho fosse uma alegria constante. Em especial ao Eduard, o qual contribuiu muito para a conclusão deste trabalho, sempre se preocupando em ajudar-me e, a Marli e o Saúl também pelas suas contribuições para este trabalho e parcerias nas madrugadas e finais de semana de lab.

Aos amigos que fiz aqui na UFSC, os quais contribuíram muito para a minha formação profissional e pessoal, me apoiaram nas horas difíceis e sempre estiveram presentes mesmo que à distância. Em especial, Marcel, Luciana, Melina, Elaine, Tiago, Édna.

Aos meus amigos Denise, Elizabeth, Gabriel e Willyam, por toda a sua amizade, carinho e dedicação, mesmo que à distância. Vocês são maravilhosos e eu não teria chegado até aqui sem a ajuda e a amizade de vocês.

Aos amigos que conquistei durante o meu doutoramento sanduíche: Javier, Eva, Fran, Alejandro, Álvaro, Jéssica, Sara, Maria, Julia, Imelda, Eddie, Richard, Akihiro, Emmy e James.

Às amigas Aline, Clarissa, Eliara e Stella por toda a amizade e incentivo.

Aos Professores Ivan Bechtold e Ademir Neves e, seus respectivos alunos pelo livre acesso em seus laboratórios e aos equipamentos para a realização das análises.

À UFSC, os professores do Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química. Ao Jadir e a Graça da secretaria da Pós-graduação.

Ao CNPq e ao INCT/Cat pelo suporte financeiro e ao CEBIME pelas análises realizadas.

“Milagres acontecem pra quem vai à luta!”
(Sergio Vaz)

RESUMO

Nesta tese de doutorado é explorada a habilidade da unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4,f][1,10]fenantrolina em formar complexos com paládio(II) e platina(II), além de compostos com propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, a fim de se utilizá-los em aplicações tecnológicas, tais como dispositivos orgânicos emissores de luz. Em relação aos complexos, foram sintetizados dois novos complexos contendo o ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4,f][1,10]fenantrolina e ligantes cloretos com paládio(II) e platina(II). Estes complexos foram sintetizados com rendimentos de 85 % e 95 %, respectivamente, porém apresentam baixa solubilidade, limitando o seu uso em reações posteriores para a formação de novas moléculas. Ainda, a unidade tiadiazólica fenantrolínica foi utilizada para preparar compostos com propriedades luminescentes, funcionalizados nas posições 3,8-, da unidade 1,10-fenantrolina, através do acoplamento de Sonogashira. Três novos compostos foram sintetizados, com rendimentos entre 10 – 39 %, com rendimentos quânticos de fluorescência entre 0,044 – 0,19, os quais emitem na região entre 454 – 516 nm. Ainda, foi realizado um estudo das propriedades líquido-cristalinas e luminescentes de oito moléculas derivadas das unidades 1,2,5-tiadiazol e 1,3-tiazol, sendo observada a predominância de mesofases SmC e N, além de mesofases esmétricas mais chamadas de Sm e Sm', as quais não puderam ser identificadas pelas técnicas aqui disponíveis. Estas moléculas apresentam rendimentos quânticos de fluorescência entre 0,0370 – 0,529, as quais emitem na região entre 395 – 436 nm. Além destas unidades centrais, a unidade 9,10-antraquinona também foi estudada, sendo que foram sintetizadas seis novas moléculas derivadas desta unidade, funcionalizadas com acetilenos terminais através do acoplamento de Sonogashira. Esta unidade tem a habilidade de formar compostos com propriedades líquido-cristalinas (mesofases SmC e nemática), porém com baixa estabilidade térmica nas mesofases. Apenas uma das moléculas sintetizadas apresentou propriedades luminescentes, com rendimento quântico de fluorescência igual a 0,10 e emissão na região de 419 nm. Os compostos-alvo e os seus respectivos intermediários foram caracterizados através das análises de ponto de fusão, IV, RMN-¹H e RMN-¹³C, HRMS e CHN. As propriedades térmicas e luminescentes foram estudadas através das técnicas de MOLP, TGA, DSC, XRD, absorção no UV-vis e emissão fluorescente.

Palavras-chave: 1,10-fenantrolina; 1,2,5-tiadiazol; 9,10-antraquinona.

ABSTRACT

In this PhD. thesis work, the ability of [1,2,5]thiadiazolo[3,4, *f*][1,10]phenanthroline in forming complexes with palladium(II) and platinum(II) as well compounds presenting liquid crystalline and luminescent properties was evaluated, in order to use them in the construction of organic light-emitting diodes. Regarding these complexes, two new complexes were synthesized containing the unit [1,2,5]thiadiazolo[3,4, *f*][1,10]phenanthroline and chlorides as ligands complexed with palladium and platinum. The yields of the complexes synthesis are 85 % and 95 %, respectively, although the low solubility, blocking their use to the formation of new molecules. The thiadiazolo phenanthroline unit was used in the synthesis of compounds presenting luminescent properties, functionalized in the 3,8- positions of 1,10-phenanthroline through the Sonogashira's cross coupling reaction with terminal acetylenes. Three new compounds were obtained with yields among 10 – 39 %, and fluorescence quantum yields among 0.044 – 0.19, that emit in the region among 454 – 516 nm. A study of liquid crystalline and luminescent properties of eight molecules derived from the units 1,2,5-thiadiazole and 1,3-thiazole was carried out. It was observed the predominance of SmC and N phases, as well smectic phases that couldn't be assigned as they should by the available techniques here, being then called Sm and Sm'. These molecules present quantum yields of fluorescence among 0.0370 – 0.529, emitting in the region among 395 – 436 nm. Apart from these cores, the 9,10-anthraquinone unit also had its abilities exploited, being six new molecules containing this core synthesized and functionalized with terminal acetylenes through Sonogashira's Cross Coupling reaction. This core presents the ability to form compounds presenting liquid crystalline properties (SmC and N phases), although presenting low thermal stability in the mesophases. Only one of them presented luminescent properties, with a fluorescence quantum yield of 0.10 and emission in the region of 419 nm. The target molecules and intermediates were characterized by melting points, IR, NMR-¹H, NMR-¹³C (according to its solubility), HRMS and elemental analysis. The thermal and luminescent properties were studied through POM, TGA, DSC, XRD, UV-vis absorption and fluorescent emission.

Keywords: 1,10-phenanthroline; 1,2,5-thiadiazole; 9,10-anthraquinone.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APPI – Atmospheric Pressure Photoionization (Fotoionização a Pressão Atmosférica)

CLLs – Cristais Líquidos Liotrópicos

CLs – Cristais Líquidos

CLTs – Cristais Líquidos Termotrópicos

CMC – Concentração Micelar Crítica

Col_h – Mesofase Colunar Hexagonal

Col_r – Mesofase Colunar Retangular

Cr – Cristal

DMF – *N,N*-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia)

HRMS – High Resolution Mass Spectra (Espectro de Massas de Alta Resolução)

Hz – Hertz

I – Isotrópico

IV – Infravermelho

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia)

MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada

N – Nematic Phase (Mesofase Nemática)

N* - Quiral Nematic Phase (Mesofase Nemática Quiral)

NBS – *N*-bromosuccinimida

N_D – Nemática Discótica

OTf – Triflato

Ph – Phenyl (Fenil)

ppm – Partes por Milhão

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S_E – Substituição Eletrofílica

Sm – Mesofase Esmética Desconhecida

Sm' – Mesofase Esmética Desconhecida

SmA – Smectic A phase (Mesofase Esmética A)

SmC – Smectic C phase (Mesofase Esmética C)

TDPHEN – [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina

TGA – Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)

THF – Tetrahidrofurano

TTA – Tenoiltrifluoracetona

UV – Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta–visível

XRD – X-ray Diffraction (Difração de Raios-X)

Φ_F – Rendimento Quântico de Fluorescência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Benzoato de Colesterila.....	34
Figura 2. Classificação dos cristais líquidos.....	35
Figura 3. Representação de moléculas anfifílicas e seus possíveis arranjos estruturais. a) Exemplos de moléculas anfifílicas; b) Ilustração das partes hidrofóbica (cauda) e hidrofílica (cabeça) das moléculas; c) Secção de micela; d) Micela representada em forma cilíndrica, auto-organizada; e) Representação da fase hexagonal de um cristal líquido liotrópico. ¹⁵	36
Figura 4. a) Estrutura de um CLT calamítico (forma de bastão); b) Anisometria molecular de um CLT calamítico; c) Estrutura básica e representativa de um CLT calamítico, onde A e B representam centros rígidos e polarizáveis, Y representa grupos conectores, Z representa grupos doadores ou retiradores de elétrons e X representa grupos terminais.	39
Figura 5. Representação da organização das moléculas nas mesofases esmélicas. a) mesofase esmélica A (SmA); b) mesofase esmélica C (SmC). ...	40
Figura 6. Representação da organização das moléculas na mesofase nemática.	40
Figura 7. Texturas típicas das mesofases. a) textura <i>fan shaped</i> da mesofase esmélica A; b) textura <i>schlieren</i> da mesofase nemática; c) textura <i>droplets</i> da mesofase nemática quiral.	41
Figura 8. Representação esquemática da formação de mesofases colunares a partir de moléculas discóticas. a) anisometria discótica; b) mesofase nemática discótica (N_D); c) coluna desordenada; d) coluna ordenada; e) coluna plástica; f) coluna helicoidal; g) mesofase colunar hexagonal (Col_h) ordenada; h) mesofase colunar retangular (Col_r) ordenada.	42
Figura 9. Texturas típicas de CLTs discóticos. a) crescimento dendrítico de uma mesofase colunar discótica; b) textura <i>pseudo focal conic fan-shaped</i> de uma mesofase colunar discótica. ⁵	43
Figura 10. Exemplos de cristais líquidos não-convencionais. a) CL do tipo <i>hockey-stick</i> ; b) CL do tipo V; c) CL do tipo <i>borboleta</i> ; d) CL formado por ligações de hidrogênio; e) CL <i>dimérico</i> ;	44
Figura 11. Metalomesógenos contendo Platina.	46
Figura 12. Exemplos de algumas estruturas que representam compostos luminescentes. a) Antraceno ⁴⁵ , b) Fluoresceína ⁴⁶ , c) Eu(TTA) ₃ TDPHEN ⁴⁷ , d) Sulfato de Quinina.	47
Figura 13. Possíveis processos de de-excitação de uma molécula após a absorção de um fóton.....	48
Figura 14. Diagrama de Jablonski ⁴³	50
Figura 15. Representação esquemática do estado fundamental, estado excitado singlete e estado excitado tripleto.....	51
Figura 16. Estruturas de algumas substâncias tipicamente fluorescentes ⁴³	54
Figura 17. a) Ftalocianina de níquel e de zinco e b) 1,10-fenantrolina.	65
Figura 18. [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (TDPHEN).	65
Figura 19. Moléculas-alvo: complexos de platina e paládio.....	66

Figura 20. Ampliação da região aromática do espectro de RMN- ¹ H em clorofórmio para o composto [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina (5) (400 MHz). No detalhe, a ampliação da região entre 9.0 ppm e 9.30 ppm.	68
Figura 21. Espectro de RMN- ¹³ C em clorofórmio para o composto [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina (5) (400 MHz).	69
Figura 22. Moléculas-alvo derivadas do TDPHEN contendo grupos arilacetilênicos com cadeias alcóxi como cadeias laterais.	77
Figura 23. 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina.	78
Figura 24. Retrossíntese para a etapa final de formação das moléculas-alvo derivadas do TDPHEN e arilacetilenos com cadeias alcóxi.	79
Figura 25. Ampliação de parte da região aromática do espectro de RMN- ¹ H para o intermediário 13 em ácido trifluoracético deuterado, o 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina (3,8-dibromoTDPHEN) (200 MHz).	81
Figura 26. Mecanismo proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira (adaptado).	84
Figura 27. Proposta mecanística para a reação de desproteção dos alquinóis 16 , 21 e 29	85
Figura 28. Espectro de RMN- ¹ H para o alcino 17 , 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 7.5 e 6.8 ppm.	86
Figura 29. Espectro de RMN- ¹ H para o alcino 22 , 1,2- <i>bis</i> (dodeciloxi)-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 7.10 e 6.70 ppm.	87
Figura 30. Espectro de RMN- ¹ H para o alcino 30 , 1,2,3- <i>tris</i> (dodeciloxi)-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz).	88
Figura 31. Espectro de RMN- ¹ H para o composto final 31 , 5,10- <i>bis</i> ((4-(dodeciloxi)fenil)etinil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, em clorofórmio deuterado (400 MHz).	91
Figura 32. Espectro de RMN- ¹ H para o composto final 32 , 5,10- <i>bis</i> ((3,4- <i>bis</i> (dodeciloxi)fenil)etinil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 9.35 e 9.0 ppm e 7.20 e 6.80 ppm.	92
Figura 33. Espectro de RMN- ¹ H para o composto final 33 , em clorofórmio deuterado (200 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 9.20 e 9.10 ppm e 6.84 ppm.	93
Figura 34. Moléculas derivadas da 1,10-fenantrolina. a) sintetizadas por Bousquet e Bruce e b) e por Cardinaels <i>et. al.</i>	95
Figura 35. Espectro de absorção no UV-vis para os compostos finais 31-33 , em solução de clorofórmio (1,0 x 10 ⁻⁵ mol/L).	97
Figura 36. Espectro de emissão obtidos em solução de clorofórmio através da excitação em 390 nm para os compostos 31 e 33 e, em 410 nm para o composto 32 . O padrão foi utilizado em solução de clorofórmio e excitado em 390 e 410 nm.	98

Figura 37. Isômeros tiadiazólicos e o 1,3-tiazol . a) Isômeros tiadiazólicos; b) 1,3-tiazol; c) ângulos de ligação entre as substituições nos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, respectivamente.	105
Figura 38. Moléculas derivadas dos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, objeto de estudo das propriedades líquido-cristalinas e luminescentes.....	106
Figura 39. Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP (100x) obtidas no ciclo de resfriamento das amostras: (a) textura N <i>Schlieren</i> do composto 40 a 160.9 °C; (b) textura SmC <i>Schlieren</i> transitando para uma textura <i>fan shaped</i> do composto 40 a 149.6 °C; (c) e (d) apresentam a mesma região de texturas das fases Sm e Sm' do composto 40 a 169.3 °C e 160.8 °C, respectivamente. (e) Transição da fase nemática para a fase SmC, apresentando a textura <i>fingerprint</i> do composto 36 a 190.4 °C.....	110
Figura 40. Difratogramas obtidos para o composto 37 a 200 °C na fase SmC (a) e 39 a 180 °C na fase Sm (b). Em (c) é apresentada a relação entre o espaçamento entre as camadas (d) em função da temperatura obtido por medidas de XRD do composto 39	111
Figura 41. Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio (2.4 x 10 ⁻⁵ mol/L). a) Série do 1,3,4-tiadiazol. b) Série do 1,3-tiazol.....	113
Figura 42. Espectro de emissão dos compostos 34 - 41 com excitação no comprimento de onda do máximo de absorção. Os espectros foram obtidos utilizando-se a mesma solução diluída empregada para as medidas de rendimento quântico. a) Série do 1,3,4-tiadiazol. b) 1,3-tiazol.....	114
Figura 43. a) e c) Espectros de emissão medidos durante o aquecimento das amostras e b) e d) gráfico da intensidade de fluorescência do máximo comprimento de onda vs temperatura, para os compostos 34 e 38 , respectivamente. As linhas verticais nos gráficos indicam as transições de fase.	117
Figura 44. Moléculas-alvo derivadas da unidade central 9,10-antraquinona. 124	
Figura 45. Análise retrossintética das moléculas-alvo contendo o centro 9,10-antraquinona como unidade central.	125
Figura 46. Ampliação da região aromática do espectro de RMN- ¹ H para o composto 2,6-diiodo-9,10-antraquinona (43), em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	127
Figura 47. Proposta mecanística genérica para a desproteção do grupo acetilênico em meio de hidróxido de sódio e tolueno dos alquinóis 16 , 21 , 29 , 46 e 49	130
Figura 48. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 2-dodeciloxi-6-etilinaftaleno (47) em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	131
Figura 49. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 4-dodeciloxi-4'-etil-1,1'-bifenila (50) em clorofórmio deuterado (400 MHz).	132
Figura 50. Espectro de RMN- ¹ H para o composto final 2,6- <i>bis</i> ((4-(dodeciloxi)fenil)etil)antraceno-9,10-diona (52) em clorofórmio deuterado (400 MHz).	135

Figura 51. Espectro de RMN- ¹³ C para o composto final 2,6-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etil)antraceno-9,10-diona (53) em clorofórmio deuterado (400 MHz).	136
Figura 52. Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP (100x) obtidas no ciclo de resfriamento das amostras: (a) textura <i>mármore</i> da mesofase SmC do composto 52 a 206.5 °C; (b) textura <i>mármore</i> da mesofase nemática a 247.7 °C do composto 52 ; c) textura <i>Schlieren</i> da mesofase SmC a 240.7 °C do composto 55 ; d) textura <i>Schlieren</i> da mesofase nemática a 287.9 °C do composto 55 ; e) textura <i>mármore</i> da mesofase SmC a 297.6 °C do composto 56 ; f) textura <i>broken fan shaped</i> da mesofase SmC a 338.9 °C do composto 56	140
Figura 53. Difratoograma obtido para o composto 52 a 220 °C na fase SmC. .	141
Figura 54. Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio (concentrações iguais a 1.0 x 10 ⁻⁵ mol/L para os compostos 52-54 e 57 . Os compostos 56 e 57 não apresentam concentração conhecida devido à baixa solubilidade).	142
Figura 55. Espectros de emissão fluorescente obtidos em solução de clorofórmio, com excitação em 410 nm para os compostos 52-55 , em 390 nm para o composto 57 e, em 360 nm para o composto 56	143
Figura 56. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 15 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	162
Figura 57. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 16 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	163
Figura 58. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 17 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	164
Figura 59. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 19 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	165
Figura 60. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 20 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	166
Figura 61. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 21 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	168
Figura 62. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 21 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	169
Figura 63. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 24 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	170
Figura 64. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 25 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	171
Figura 65. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 30 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	174
Figura 66. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 31 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	176
Figura 67. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 32 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	177
Figura 68. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 33 , em clorofórmio deuterado (200 MHz).	178

Figura 69. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 43 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	179
Figura 70. Espectro de RMN- ¹ H do composto 46 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).	181
Figura 71. Espectro de RMN- ¹ H do composto 47 , em solução de clorofórmio (400 MHz).	182
Figura 72. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 50 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	183
Figura 73. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 52 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	184
Figura 74. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 53 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	186
Figura 75. Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 53 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	186
Figura 76. Espectro de RMN- ¹ H para o composto 54 , em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	187
Figura 77. HRMS para o composto 31 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	211
Figura 78. HRMS para o composto 32 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	212
Figura 79. HRMS do composto 33 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	213
Figura 80. HRMS para o composto 52 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	214
Figura 81. HRMS para o composto 53 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	215
Figura 82. HRMS para o composto 54 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	216
Figura 83. HRMS para o composto 55 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	217
Figura 84. HRMS para o composto 57 , solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.	218

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os vários tipos de luminescência e sua respectiva fonte de excitação.	48
Tabela 2. Dados obtidos na análise elementar para os complexos 6 e 7	70
Tabela 3. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os compostos finais 31-33	94
Tabela 4. Temperaturas de decomposição para as moléculas-alvo 31-33	96
Tabela 5. Propriedades espectroscópicas de UV-vis e emissão fluorescente dos compostos finais 31-33	99
Tabela 6. Temperaturas de transição de fase, entalpias e estabilidade térmica dos compostos 34 - 41	108
Tabela 7. Propriedades fotofísicas em solução de clorofórmio dos compostos 34 - 41 , contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol.	115
Tabela 8. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) para os compostos finais 52-55 e 57	137
Tabela 9. Temperaturas de transição de fase, entalpias e estabilidade térmica dos compostos 52 - 57	138
Tabela 10. Propriedades espectroscópicas de absorção no UV-vis e emissão fluorescente dos compostos 52 - 57 obtidos em solução de clorofórmio.	143

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Síntese do ligante **5** (TDPHEN). a) H_2SO_4 , HNO_3 , KBr ; b) $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, BaCO_3 , EtOH ; c) $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Pd/C 10%, $\text{EtOH}(\text{seco})$; d) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Et_3N 67
- Esquema 2.** Síntese dos complexos de paládio e platina derivados do ligante TDPHEN (**5**). a) $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, acetona, clorofórmio; b) K_2PtCl_4 , ácido acético. 69
- Esquema 3.** Síntese dos complexos contendo ligantes acetiletos. a) Fenilacetileno, CuI , trietilamina e diclorometano (no caso do complexo **8**) ou fenilacetileno, CuI , trietilamina e tetrahidrofurano (no caso do complexo **9**)... 72
- Esquema 4.** Reação de substituição dos grupos cloretos por grupos triflato na 1,10-fenantrolina (teste) e no ligante TDPHEN. a) ácido acético e K_2PtCl_4 ; b) AgOTf e diclorometano. 72
- Esquema 5.** Síntese do composto dibromado **13**, derivado do TDPHEN. a) H_2SO_4 , HNO_3 , KBr ; b) $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, BaCO_3 , EtOH ; c) $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Pd/C 10%, $\text{EtOH}(\text{seco})$; d) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Et_3N ; e) Bromobenzeno, SOCl_2 , Br_2 80
- Esquema 6.** Síntese dos alcinos **17**, **22** e **30** contendo cadeias alcóxi. a) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona (para o alcino **17**) ou DMF (para os alcinos **22** e **30**); b) 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; c) NaOH , tolueno; d) NBS , sílica-gel, CH_2Cl_2 ; e) HNO_3 , NaNO_2 , CH_2Cl_2 ; f) H_2 , Pd/C 10%, THF ; g) HBF_4 , NaNO_2 , CH_2Cl_2 , THF , éter etílico; h) I_2 , éter 18-coroa-6, CH_3COOK , CHCl_3 ; 82
- Esquema 7.** Síntese dos compostos **31-33**. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , trietilamina e tetrahidrofurano. 89
- Esquema 8.** Rota sintética para a preparação do composto **43** (2,6-diiodo-9,10-antraquinona). 127
- Esquema 9.** Rota sintética para a preparação dos alcinos terminais envolvidos na formação das moléculas-alvo, com exceção do alcino **50** (fenilacetileno), que é adquirido comercialmente. a) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona (ou DMF para os alcinos **22** e **30**); b) 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; c) NaOH , tolueno; d) NBS , sílica-gel, CH_2Cl_2 ; e) HNO_3 , NaNO_2 , CH_2Cl_2 ; f) H_2 , Pd/C 10%, THF ; g) HBF_4 , NaNO_2 , CH_2Cl_2 , THF , éter etílico; h) I_2 , 18-coroa-6, CH_3COOK , CHCl_3 ; 129
- Esquema 10.** Rota sintética para a preparação dos compostos finais **52-57**. a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , Et_3N e THF 133

SUMÁRIO

LISTA DE ESQUEMAS	27
SUMÁRIO	29
Capítulo 1:	31
Introdução e Objetivos	31
1.INTRODUÇÃO	33
1.1.Cristais Líquidos.....	33
1.2.Classificação dos Cristais Líquidos.....	35
1.2.1.Cristais Líquidos Liotrópicos.....	36
1.2.2.Cristais Líquidos Termotrópicos.....	37
1.3.Luminescência.....	47
1.3.1.Diagrama de Jablonski.....	49
1.3.2.Deslocamento de Stokes.....	50
1.3.3.Fotoluminescência.....	51
2.MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	57
Capítulo 2: Complexos de Paládio e Platina	61
3.Introdução	63
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1.Sínteses e Caracterizações.....	67
5.CONCLUSÃO	73
Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina	75
.....	75
3.INTRODUÇÃO	76
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1.Sínteses.....	78
4.2.Estudo das Propriedades Térmicas.....	94
4.3.Estudo das Propriedades Luminescentes.....	97
5.CONCLUSÃO	101
Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre	103
3.INTRODUÇÃO	105
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	107

4.1.Estudo das Propriedades Térmicas.....	107
4.2.Estudo das Propriedades Luminescentes.....	113
5.CONCLUSÃO	119
Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas	121
3.INTRODUÇÃO	123
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	125
4.1.Sínteses.....	125
4.2.Estudo das Propriedades Térmicas.....	137
4.3.Estudo das Propriedades Luminescentes.....	142
5.CONCLUSÃO	145
Capítulo 6: Conclusões Gerais	147
6.CONCLUSÕES GERAIS	149
Capítulo 7: Seção Experimental	153
7.Seção Experimental	155
7.1.Sínteses.....	156
Capítulo 8: Referências Bibliográficas	191
Capítulo 9: Anexos	209
Publicações da Tese	219

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

A vida moderna seria inimaginável sem os cristais líquidos, uma vez que estes são encontrados em muitos dos produtos que utilizamos hoje em dia. Dificilmente outro material se difundiu tão rapidamente, considerando-se apenas seus 125 anos de história.¹

1.1. Cristais Líquidos

Os materiais podem se apresentar nas fases sólida, líquida e gasosa. Entretanto, alguns dos materiais não se comportam desta forma, apresentando-se em outros estados da matéria. Os cristais líquidos (CLs) pertencem a este grupo, sendo definidos como a agregação de várias fases intermediárias altamente organizadas e fluidas.² Atualmente, os cristais líquidos são definidos como: “toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez.” Isto se deve a sua elevada organização e anisotropia, características do estado sólido, e fluidez, característica de líquidos isotrópicos. Seu comportamento foi reportado pela primeira vez por Reinitzer e Lehmann no final do século XIX.^{2; 3; 4} O comportamento líquido cristalino já havia sido observado anteriormente, porém em nenhum caso foi relatada a existência de um novo comportamento da matéria. Esta descoberta se deu quando o botânico austríaco Friedrich Reinitzer observou a fusão do benzoato de colesterila (figura 1), o qual primeiramente fundia para um líquido turvo em 145,5 °C e, posteriormente, com o aumento da temperatura, fundia para um líquido transparente em 178,5 °C.^{5; 6} E no resfriamento, uma mudança não usual de cor também acontecia. Enquanto a fase transparente voltava a ser turva, uma cor azul pálida aparecia e, ao passar para o estado sólido novamente (cristalização), uma cor azul-violeta de brilho intenso surgia. Então, intrigado com estes fatos, Reinitzer resolveu mandar estas amostras para o físico alemão Otto Lehmann, o qual estava estudando as propriedades de cristalização de várias amostras. Ele havia desenvolvido um microscópio com luz polarizada e, observou que a amostra enviada por Reinitzer apresentava as mesmas propriedades de algumas estudadas por ele: elas fluíam como líquidos e exibiam propriedades ópticas como as de cristais. Estudos

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

posteriores levaram a conclusão de que este era um novo estado termodinâmico da matéria. Primeiramente Lehmann o chamou de *flowing crystals* (cristais fluidos) e mais tarde utilizou-se do termo *Cristais Líquidos*.^{6;7}

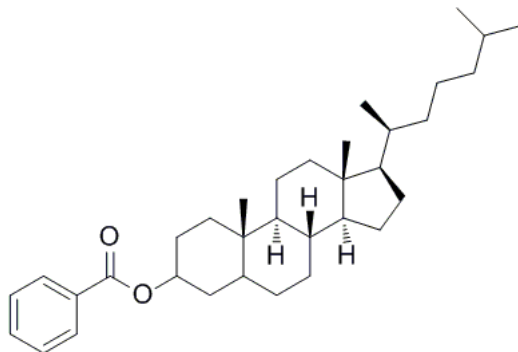


Figura 1. Benzoato de Colesterila.

As aplicações para tais sistemas são inúmeras e a multidisciplinaridade da área de cristais líquidos tem promovido um amplo e diverso espectro de atividades, a partir da Física e da Química até a Biologia e Engenharia. Seus usos incluem displays planos de baixo consumo em televisores, telefones celulares, computadores, laptops, *etc.* e, em janelas inteligentes, lasers, moduladores de luz, polímeros, músculos artificiais, sensores, sistemas de liberação controlada de medicamentos, *etc.* Em algumas proteínas, a maior parte dos componentes das membranas celulares e até mesmo o DNA são líquido-cristalinos em sua natureza.^{2; 8; 9; 10}

As fases intermediárias que estes materiais podem apresentar são chamadas de *mesofases*, as quais refletem os diferentes níveis organizacionais das moléculas, e as moléculas geradoras destas fases são chamadas de *mesógenos*.

Os cristais líquidos são classificados de acordo com os fatores que os levam a apresentar suas propriedades. Os *Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)* apresentam comportamento mesomórfico em função da temperatura. Já os *Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs)* apresentam seu comportamento em função da solução formada pela presença de um solvente e moléculas anfifílicas. Existem ainda os compostos chamados de anfotrópicos (ou anfitrópicos), os quais

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

apresentam propriedades de cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos.¹¹ Diferentes tipos de mesofase podem ser identificados dependendo da estrutura da molécula anfifílica, da concentração e da temperatura. Muitas destas moléculas anfifílicas podem apresentar não somente mesofases liotrópicas, mas mesofases termotrópicas como materiais puros.¹² Normalmente esta classe é formada por compostos do tipo polihidróxi e derivados de carboidratos.

1.2. Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados em liotrópicos, termotrópicos e anfitrópicos, conforme a figura 2. Esta classificação é feita em função dos fatores que levam ao aparecimento do mesomorfismo. Os liotrópicos têm seu mesomorfismo dependente da solução de moléculas anfifílicas em um determinado solvente, além de temperatura, pressão e concentração. Já os termotrópicos, a unidade geradora de mesomorfismo é a própria molécula, porém o mesomorfismo é dependente da temperatura a que o sistema é submetido, podendo ainda ser subclassificado em calamíticos, discóticos e não-convencionais. Já os anfitrópicos, são sistemas onde há uma mistura de propriedades. Geralmente, são formados por sistemas liotrópicos, porém apresentando propriedades termotrópicas.

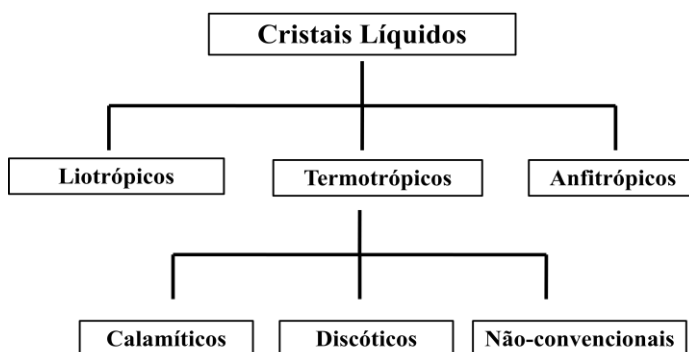


Figura 2. Classificação dos cristais líquidos.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.2.1. Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são formados, geralmente, por moléculas anfifílicas, ou seja, as quais contêm uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica), dissolvidas em um solvente (figura 3 a-b). Estas moléculas podem se agrupar devido as suas interações com o solvente, levando a formação de agregados. Acima da *Concentração Micelar Crítica* (CMC), as moléculas podem se organizar em diversas estruturas de complexidades variadas (figura 3 c-e).¹³ O seu comportamento mesomórfico é controlado pela estrutura das moléculas constituintes, do solvente e da concentração e temperatura desta solução. Dentre as mesofases liotrópicas mais comuns podem-se citar as mesofases lamelares, hexagonais e cúbicas, porém, outros tipos de mesofase podem ocorrer.¹⁴

Esta classe de cristais líquidos desempenha papel importante em sistemas biológicos, como a elucidação do comportamento de alguns sistemas biológicos e no controle da eficácia da ação de medicamentos, e, especialmente, na indústria de sabões e detergentes.^{4; 13}

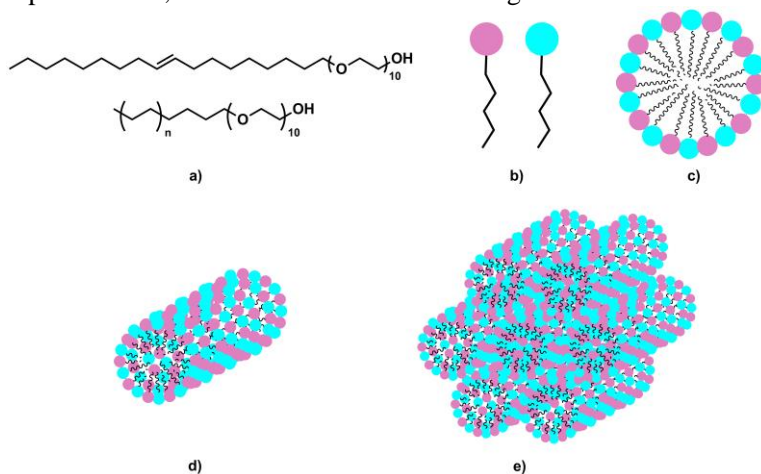


Figura 3. Representação de moléculas anfifílicas e seus possíveis arranjos estruturais. **a)** Exemplos de moléculas anfifílicas; **b)** Ilustração das partes hidrofóbica (cauda) e hidrofílica (cabeça) das moléculas; **c)** Secção de micela; **d)** Micela representada em forma cilíndrica, auto-organizada; **e)** Representação da fase hexagonal de um cristal líquido liotrópico.¹⁵

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.2.2. Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos apresentam seu comportamento mesomórfico em função da temperatura e a unidade geradora de mesomorfismo é a própria molécula. Dependendo da anisometria (forma da molécula) e da estrutura molecular, é possível sintetizar sistemas que podem passar por uma ou mais mesofases antes de se transformarem em um líquido isotrópico.³ Com o aumento da temperatura, o sólido transita para o estado líquido-cristalino, apresentando as mesofases características deste estado. A mesofase é um fluido viscoso e turvo, que pode ser identificado visualmente pela respectiva turbidez ou ainda através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), pela sua birrefringência óptica, observando-se as texturas das mesofases. Dependendo do caso, com o aumento da temperatura ainda podem ocorrer transições para outras mesofases ou para o estado líquido isotrópico, de aparência transparente como a de um líquido qualquer. Estas transições são reversíveis, podendo ser observadas também durante o resfriamento.⁴ Ainda, as mesofases podem ser caracterizadas pela difração de raio-X (XRD) com temperatura variada, onde no difratograma, através da relação entre os picos, confirma-se o tipo de mesofase.

As propriedades líquido-cristalinas surgem das interações de longo alcance entre os seus constituintes e são as responsáveis pelo grau de ordem do sistema.¹⁶ Dessa forma, as mesofases são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas apresentam. Ainda, estas podem ser formadas através de vários mecanismos, dos quais podemos destacar interações repulsivas e atrativas entre as moléculas anisométricas, ligações de hidrogênio, microsegregação, etc.¹⁷ Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando (aquecimento) ou diminuindo (resfriamento) os seus graus de liberdade.

Portanto, os cristais líquidos são classificados de acordo com as suas estruturas moleculares e arranjos moleculares nas mesofases. As principais classes são calamíticos, discóticos, banana e não-convencionais.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.2.2.1. Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

As moléculas pertencentes a esta classe de cristais líquidos são caracterizadas por possuírem estruturas bem alongadas, semelhantes a um bastão, como na figura 4a. Dessa forma, são anisométricas, onde ao menos um dos eixos moleculares é maior que os outros, conforme figura 4b, onde o eixo molecular **a** situado ao longo do eixo *x* é muito maior que os eixos moleculares **b** e **c**, situados ao longo dos eixos *y* e *z*. A maior parte dos compostos líquido-cristalinos conhecidos são calamíticos.³ Além das estruturas alongadas, as moléculas devem apresentar algumas características⁴ (ver figura 4c), tais como:

- Centros rígidos e polarizáveis (**A**) e (**B**), os quais normalmente são formados por anéis aromáticos e têm a função de proporcionarem um bom empacotamento das camadas;
- Grupos conectores (**Y**), os quais podem proporcionar conjugações eletrônicas, dependendo de suas estruturas;
- Grupos doadores ou retiradores de elétrons (**Z**) a fim de se alterar o momento de dipolo das moléculas e, conseqüentemente alterar suas propriedades mesomórficas;
- Grupos terminais (**X**), os quais normalmente são cadeias do tipo *n*-alquil ou *n*-alcóxi, as quais combinadas com o centro rígido aumentam a anisometria molecular, auxiliando na formação das mesofases.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

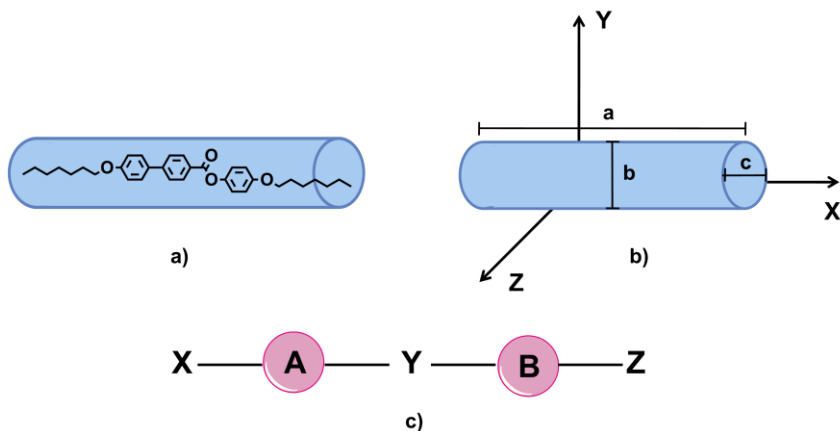


Figura 4. a) Estrutura de um CLT calamítico (forma de bastão); b) Anisotropia molecular de um CLT calamítico; c) Estrutura básica e representativa de um CLT calamítico, onde **A** e **B** representam centros rígidos e polarizáveis, **Y** representa grupos conectores, **Z** representa grupos doadores ou retiradores de elétrons e **X** representa grupos terminais.

De acordo com a classificação de Friedel, em 1922, as mesofases calamíticas mais comuns são as esméticas e nemáticas, ainda existindo a colestéricas (ou nemáticas quirais).³

As mesofases esméticas são caracterizadas por possuírem uma grande organização, assemelhando-se de certa forma aos sólidos, com a diferença que as camadas podem deslizar umas sobre as outras.¹⁸ As moléculas encontram-se ordenadas orientacional e posicionalmente na mesofase, havendo a formação de camadas. As moléculas têm seus eixos de simetria orientados paralelamente, direcionados em função de seu vetor diretor (n), o qual se encontra em um ângulo θ em relação ao plano das camadas (ver figura 5).¹⁹ Este ângulo define o tipo de mesofase esmética, sendo que existem ao menos sete tipos, representadas pelas letras A, B, C, ... K. Por exemplo, a mesofase esmética A (SmA) tem um ângulo de inclinação de 90° em relação ao plano das camadas.

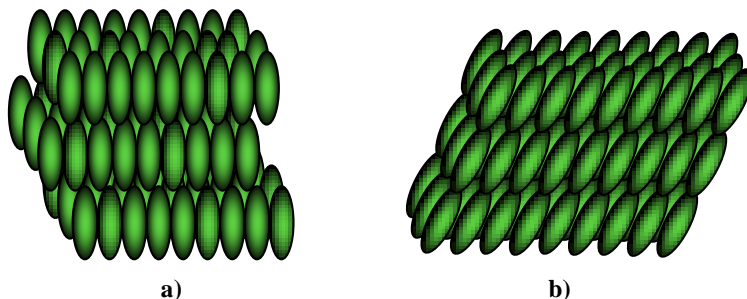


Figura 5. Representação da organização das moléculas nas mesofases esméticas. **a)** mesofase esmética A (SmA); **b)** mesofase esmética C (SmC).

Já a mesofase nemática (N) é fase mais semelhante com a organização do estado líquido isotrópico, pois apresenta bastante fluidez. As moléculas, nesta mesofase, possuem ordem orientacional apenas em um sentido, dependente apenas do vetor diretor (n), com livre rotação em torno de seus longos eixos. Na maioria dos casos, as moléculas que apresentam este comportamento, são alongadas, com sistemas aromáticos conjugados.¹⁹ A figura 6 traz a representação da mesofase nemática.

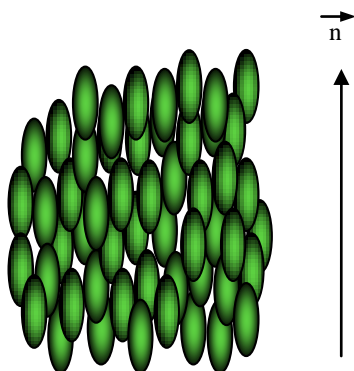


Figura 6. Representação da organização das moléculas na mesofase nemática.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

A fase colestérica é na verdade uma fase nemática quiral (N^*). Apesar do colesterol não apresentar propriedades líquido-cristalinas, alguns de seus derivados o fazem e por isso recebem esta denominação. Este tipo de mesofase apresenta cores fortes que podem ser alteradas sob ação de temperatura, pressão, campo elétrico e magnético.

A figura 7 apresenta texturas típicas das mesofases esmética, nemática e colestérica (ou nemática quiral)⁵.

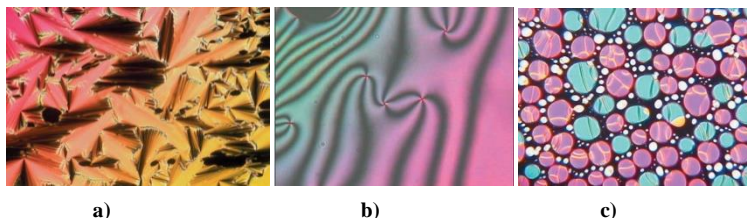


Figura 7. Texturas típicas das mesofases. **a)** textura *fan shaped* da mesofase esmética A; **b)** textura *schlieren* da mesofase nemática; **c)** textura *droplets* da mesofase nemática quiral.

1.2.2.2. Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

Os CLTs discóticos têm a sua descoberta datada em 1977, com o trabalho desenvolvido por Chandrasekhar sobre hexaésteres de benzeno.²⁰ A anisotropia das moléculas que apresentam este comportamento líquido-cristalino é discótica, onde dois eixos moleculares principais são maiores que o outro, ou seja, os eixos moleculares **a** e **c**, dispostos nos eixos x e y são muito maiores que o eixo molecular **b** disposto no eixo z , conforme apresentado na figura 8a. Estas moléculas podem se aglomerar, formando a mesofase nemática discótica N_D (figura 8b), ou se empilhar, de modo a formarem colunas desordenadas (figura 8c), ordenadas (figura 8d), plásticas (figura 8e) ou helicoidais (figura 8f), as quais podem dar origem a outras mesofases, como a colunar hexagonal Col_h , (figura 8g) e colunar retangular Col_r (figura 8h), além de outras.

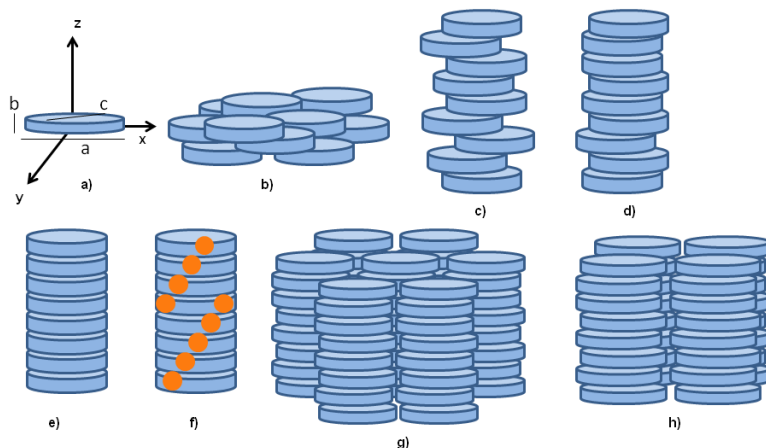


Figura 8. Representação esquemática da formação de mesofases colunares a partir de moléculas discóticas. **a)** anisotropia discótica; **b)** mesofase nemática discótica (N_D); **c)** coluna desordenada; **d)** coluna ordenada; **e)** coluna plástica; **f)** coluna helicoidal; **g)** mesofase colunar hexagonal (Col_h) ordenada; **h)** mesofase colunar retangular (Col_r) ordenada.

A automontagem das colunas se deve a propriedade que as moléculas com a forma de disco têm de interagirem, seja através de interações do tipo π - π , interações dipolar ou quadrupolar, interações de transferência de carga e interações do tipo van der Waals entre as cadeias terminais.²¹

Esta auto-montagem leva a formação de banda de condução de uma dimensão, ao longo da coluna e suas superestruturas, demonstrando potencial como componentes ativos em eletrônica orgânica, em transistores de efeito de campo, células fotovoltaicas e diodos emissores de luz.²²

Na figura 9 encontram-se alguns exemplos de texturas de CLTs discóticos.

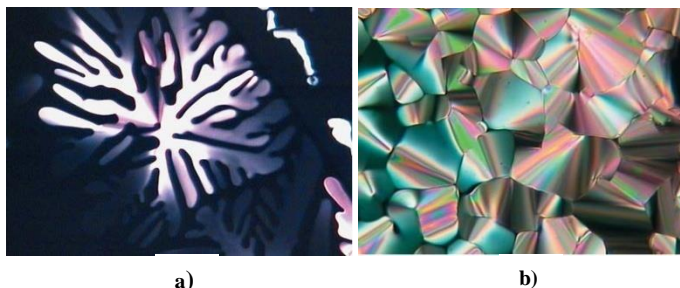


Figura 9. Texturas típicas de CLTs discóticos. **a)** crescimento dendrítico de uma mesofase colunar discótica; **b)** textura *pseudo focal conic fan-shaped* de uma mesofase colunar discótica.⁵

1.2.2.3. Cristais Líquidos Termotrópicos Não-convencionais

Os Cristais Líquidos Ferroelétricos são uma classe especial de cristais líquidos, descobertos em 1975 por R. B. Meyer, onde foram observadas que as mesofases S_C e S_H que eram ferroelétricas eram compostas de moléculas quirais.²³ Eles se distinguem de outros compostos pela espontânea polarização, a qual pode ser revertida por um campo elétrico, apresentando um grande potencial para aplicações em displays, devido à resposta eletroóptica extremamente rápida na presença de campo elétrico.¹⁶ Ainda, em 1996 os materiais líquido-cristalinos ferroelétricos sofreram uma nova revolução, com o grupo japonês liderado por H. Takezoe,²⁴ o qual descobriu o comportamento ferroelétrico em materiais aquirais, iniciando uma forte atividade de pesquisa nos, atualmente, conhecidos como cristais líquidos do tipo banana.^{24; 25} Esta classe é formada por moléculas que apresentam o centro curvado, normalmente um benzeno 1,3-dissubstituído.

A partir do conhecimento de que a formação de mesofases se correlaciona com a estrutura molecular, novos tipos de design molecular de mesógenos têm surgido através do desenvolvimento de novas metodologias sintéticas. Apesar de se apresentarem com estruturas diferentes das mais usuais (bastão ou disco), apresentam os mesmos tipos de mesofases calamíticas ou discóticas. Várias outras formas foram sendo desenvolvidas e observadas, de forma a serem agrupadas

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

em uma classe ampla, chamada de cristais líquidos não-conventionais. Então, conforme figura 10, novas geometrias surgem, tais como: bastão de Hockey (figura 10a),²⁶ em forma de V (figura 10b),²⁷ borboleta (figura 10c)²⁸ e, ainda, os formados por ligações de hidrogênio (figura 10d),²⁹ dímeros (figura 10e),³⁰ entre outros.

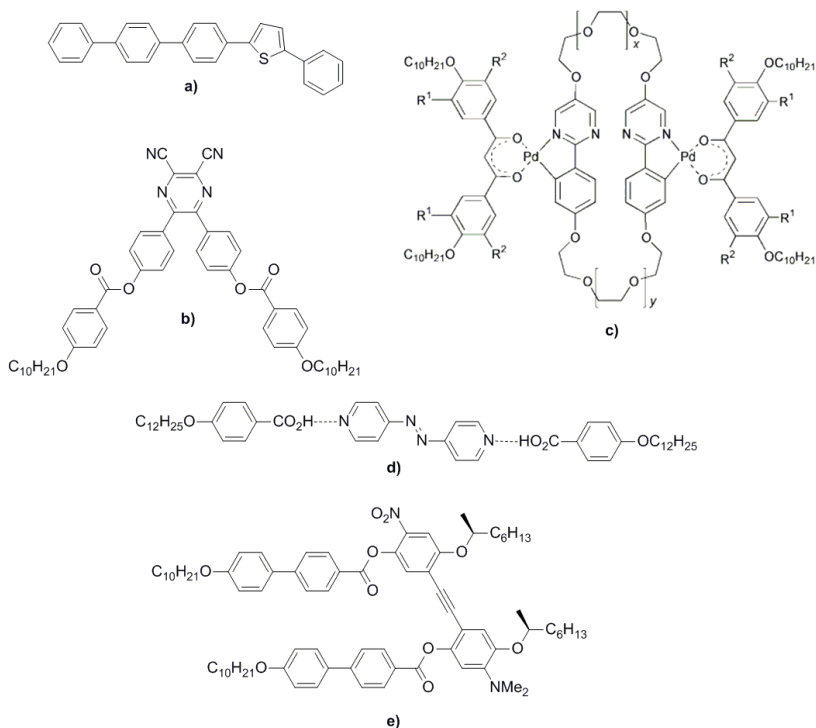


Figura 10. Exemplos de cristais líquidos não-conventionais. a) CL do tipo *hockey-stick*; b) CL do tipo V; c) CL do tipo *borboleta*; d) CL formado por *ligações de hidrogênio*; e) CL *dimérico*;

Ainda dentro desta classe, tem-se a classe dos metalomesógenos, formada por compostos contendo metais em suas estruturas.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.2.2.3.1. Compostos Metalomesógenos

Apesar dos compostos deste tipo terem sido descritos desde as primeiras décadas do século XX, pelo pesquisador cientista D. Vorländer, foi em meados dos anos oitenta que houve uma verdadeira explosão neste campo de investigação. Passou-se uma década como tema só de interesse científico de alguns pesquisadores com menos de meia dúzia de publicações por ano a mais de centenas de trabalhos, incluindo numerosas patentes, no início dos anos noventa.^{31; 32}

Recentemente, a pesquisa em cristais líquidos tem crescido rapidamente, especialmente em função do desenvolvimento de metalomesógenos, focado em propriedades luminescentes em particular.^{33; 34} Metalomesógenos são cristais líquidos que contêm um ou mais metais em suas estruturas e, que combinam as propriedades dos cristais líquidos, como fluidez e organização de longo alcance (auto-organização) com as propriedades únicas dos metais de transição (número de coordenação dos metais, propriedades magnéticas, cor, termocromismo, luminescência, propriedades redox, condução elétrica e fotônica, etc).^{35; 36; 37} Estas propriedades combinadas de centros metálicos com ligantes líquido-cristalinos formam esta nova classe de materiais moleculares,³⁸ apresentando propriedades ópticas e/ou elétricas que dificilmente podem ser obtidas somente em compostos orgânicos.³⁹

Metalomesógenos são, normalmente, cristais líquidos *termotrópicos* e, para esta classe de compostos, as formas mais conhecidas para as moléculas são alongadas como um bastão (cristais líquidos *termotrópicos calamíticos*) ou discóides (cristais líquidos *termotrópicos discóticos*), conforme figura 11. Estes compostos podem exibir todas as mesofases já conhecidas para as moléculas orgânicas. A fim de exibir uma mesofase, o complexo precisa ter uma determinada forma ou, em outras palavras, as moléculas precisam ser anisométricas (apresentar ao menos um dos eixos moleculares maior que os outros - um eixo maior (calamítica) ou dois eixos maior (discótica)). Deste modo, o metal é escolhido de acordo com o número de coordenação (linear, octaédrica ou quadrado planar são as mais comuns) e os complexos resultantes devem ser altamente anisométricos.^{35; 38; 40} Uma vez que o centro metálico está coordenado ao ligante, ele pode alterar o comportamento do ligante quando comparado a sua forma livre. Assim,

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

o planejamento e a arquitetura de metalomesógenos sempre representam um grande desafio.³⁶ Mais especificamente, propriedades como cor, paramagnetismo, condutividade elétrica, por exemplo, são obtidas mais facilmente a partir de metalomesógenos do que em compostos orgânicos.⁴¹

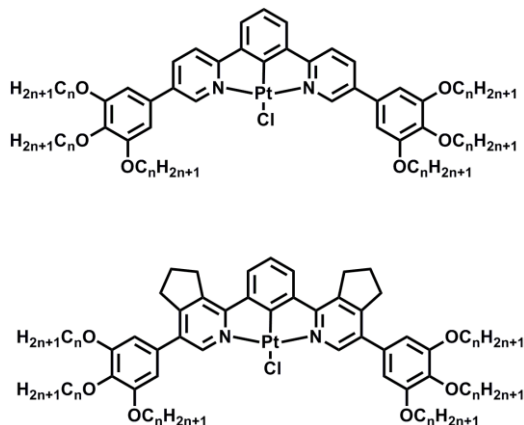


Figura 11. Metalomesógenos contendo Platina.

Os metalomesógenos foram descobertos por Vorländer em 1910. Ele observou que carboxilatos de metais alcalinos, como $R(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$, formavam mesofases lamelares clássicas, características de sabões. Em 1923, ele também observou que bases de Schiff de diarilmercúrio formavam mesofases esmécticas. Desde então, muitos trabalhos têm sido realizados envolvendo diferentes metais e ligantes orgânicos. Para se obter mesofases nemáticas ou esmécticas, ligantes longos e monodentados ou bidentados com ângulos de mordedura pequenos devem ser empregados. Para se obter mesofases discóticas, ligantes planos, discóides e polidentados (macrocíclicos) devem ser empregados. Quanto aos metais, os mais usados são níquel, paládio, platina, cobre, zinco, ouro, ródio, irídio, prata, vanádio, ferro e lantanídeos, entre outros e, para a maioria dos elementos metálicos, ao menos um complexo líquido-cristalino já foi descrito na literatura.^{4; 42}

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.3. Luminescência

Luminescência é a emissão de luz a partir de qualquer substância e, ocorre a partir de estados eletronicamente excitados.⁴³ A palavra luminescência, proveniente do Latim (*lumen* = luz) foi introduzida pela primeira vez como *luminescenz* pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever “ todo fenômeno de luz que não seja somente condicionado pelo aumento da temperatura”, de forma oposta a incandescência. Luminescência seria então uma “luz fria” enquanto a incandescência seria uma “luz quente”.⁴⁴ A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida. Os compostos luminescentes podem ser de muitos tipos, mas pode-se agrupá-los em três grandes classes⁴⁴:

- compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.);
- compostos organometálicos (complexos com íons lantanídeos ou rutênio, etc.);
- compostos inorgânicos (íons urânio, cristais de ZnS, CdS, ZnSe, etc.).

Na figura 12 é possível observar as estruturas de algumas moléculas que são luminescentes.

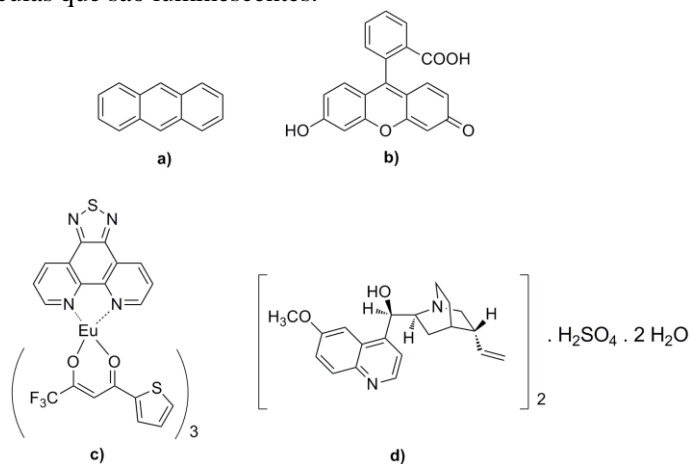


Figura 12. Exemplos de algumas estruturas que representam compostos luminescentes. a) Antraceno⁴⁵, b) Fluoresceína⁴⁶, c) Eu(TTA)₃TDPHEN⁴⁷, d) Sulfato de Quinina.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

Uma vez que a molécula é excitada pela absorção de um fóton, esta pode retornar ao estado fundamental através do processo de de-excitação, através da emissão deste fóton, de diversas formas, apresentadas na figura 13.



Figura 13. Possíveis processos de de-excitação de uma molécula após a absorção de um fóton.

Ainda, a luminescência pode se apresentar de diversas formas, dependendo da fonte de excitação das moléculas,⁴⁴ conforme ilustra a tabela 1.

Tabela 1. Os vários tipos de luminescência e sua respectiva fonte de excitação.

Fenômeno	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de Luz (Fótons)
Radioluminescência	Radiação Ionizante (Raios-x, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios Catódicos
Eletroluminescência	Campo Elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após Armazenamento de Energia
Quimioluminescência	Processos Químicos
Bioluminescência	Processos Bioquímicos
Triboluminescência	Forças Eletrostáticas e de Fricção
Sonoluminescência	Ultrassom

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

A primeira observação do fenômeno de emissão de luz data de 1565. Foi observada a infusão da madeira *Lignum Nephriticum* (primeiro fenômeno de fluorescência reportado). Mais tarde, em 1602 foi observada a emissão de luz pela *Bolognese Stone* (primeiro fenômeno de fosforescência reportado). Em 1845 Herschel observou a emissão de luz por soluções de sulfato de quinina e nomeou o fenômeno de *dispersão epipólica*. Somente em 1852, este estudo foi retomado, quando G. G. Stokes observou a emissão de luz de soluções de sulfato de quinina através da excitação no UV e em 1853, houve a introdução do termo fluorescência. Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes.⁴⁴

Um fluoróforo amplamente encontrado é a quinina, a qual está presente inclusive na água tônica. É interessante notar que este foi o primeiro fluoróforo conhecido, e responsável estimular o desenvolvimento dos primeiros espectrofluorímetros que apareceram por volta de 1950. Durante a Segunda Guerra Mundial, o Departamento de Guerra americano estava interessado em monitorar drogas antimalária, inclusive a quinina. Estes estudos iniciais resultaram no subsequente programa nos Institutos Nacionais de Saúde para desenvolver o primeiro espectrofluorímetro prático.⁴³

1.3.1. Diagrama de Jablonski

O diagrama de Jablonski (figura 14), nomeado em homenagem ao Professor Alexander Jablonski, considerado o pai da espectroscopia de fluorescência, é conveniente para a visualização dos processos que podem ocorrer entre a absorção e a emissão de luz e os vários de energia correspondentes e, pode aparecer de várias formas, dependendo dos processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados.

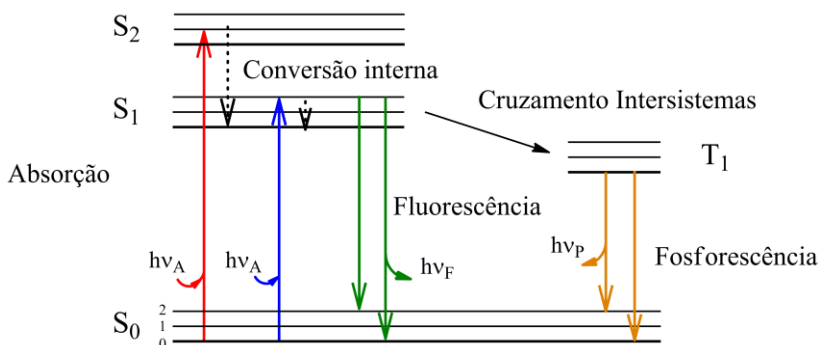


Figura 14. Diagrama de Jablonski⁴³.

O retorno ao estado fundamental ocorre de um estado vibracional excitado mais alto, o qual rapidamente atinge o equilíbrio térmico. Uma consequência da emissão para estados vibracionais mais altos a partir de estados fundamentais é que o espectro de emissão é tipicamente a imagem especular do espectro de absorção. A similaridade ocorre porque a excitação eletrônica não altera a geometria nuclear. Ainda, o espaçamento entre os níveis vibracionais de energia dos estados excitados é similar ao do estado fundamental. Como resultado, as estruturas vibracionais vistas no espectro de absorção e emissão são similares. Moléculas no estado excitado S_1 podem sofrer conversão de spin para o primeiro estado tripleto T_1 (cruzamento intersistema) é chamada de fosforescência e é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda (mais baixa energia) relativos à fluorescência.⁴³

1.3.2. Deslocamento de Stokes

Examinando o diagrama de Jablonski (figura 13), nota-se que a energia de emissão é tipicamente menor que a de absorção. A fluorescência tipicamente ocorre a energias menores ou maiores comprimentos de onda. Este fenômeno foi observado a primeira vez por Stokes (1952). A perda de energia entre a excitação e a emissão é universalmente observada para moléculas fluorescentes em solução. Uma das causas mais comuns deste deslocamento, chamado de

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

Deslocamento de Stokes (diferença entre os comprimentos de onda de absorção e emissão) é o rápido decaimento para o mais baixo nível vibracional S_1 . Entretanto, fluoróforos geralmente decaem de um nível vibracional mais alto para o nível S_0 , resultando na perda de energia de excitação por termalização do excesso de energia vibracional. Em adição a estes efeitos, fluoróforos podem exibir deslocamentos de Stokes devido a efeitos de solventes, reações de estados excitados, formação de complexos e/ou transferência de energia.⁴³

1.3.3. Fotoluminescência

A fotoluminescência, foco deste trabalho, é formalmente dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado.⁴³ Observando-se a figura 15, a diferença entre os dois processos pode ser então relacionada.

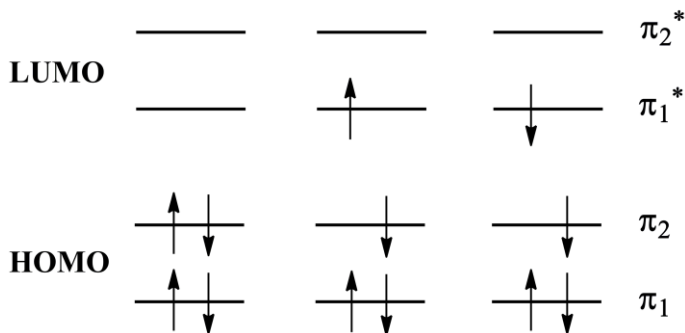


Figura 15. Representação esquemática do estado fundamental, estado excitado singlete e estado excitado tripleto.

Uma transição eletrônica consiste na promoção de um elétron de um orbital da molécula no estado fundamental a um orbital desocupado pela absorção de um fóton. A molécula então é dita como estando no estado excitado.⁴³

Um orbital σ pode ser formado a partir de dois orbitais atômicos s , ou de um orbital atômico s e um orbital atômico p tendo eixos colineares de simetria. A ligação formada neste caso é então chamada de

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

ligação σ . Um orbital π é formado, comumente, pela sobreposição lateral de dois orbitais atômicos p. A ligação resultante é então chamada de ligação π . A absorção de um fóton de apropriada energia pode promover um dos elétrons π para um orbital antiligante denominado π^* . Esta transição é então chamada de $\pi \rightarrow \pi^*$. A promoção de um elétron σ requer um nível mais alto de energia e não é frequentemente observada (absorção no UV distante). Uma molécula ainda pode possuir elétrons não-ligantes, localizados em heteroátomos como nitrogênio ou oxigênio. Os orbitais moleculares correspondentes são então chamados de orbitais n. A promoção de um elétron não-ligante para um orbital antiligante é possível, sendo então chamada de $n \rightarrow \pi^*$.

A energia dessas transições eletrônicas segue, geralmente, a ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$.

Na espectroscopia de absorção e de fluorescência, dois tipos importantes de orbitais são considerados: o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). Ambos se referem ao estado fundamental das moléculas. Quando um de dois elétrons de spins opostos (pertencentes a um mesmo orbital molecular no estado fundamental) é promovido a um orbital molecular de maior energia, seu spin é, em princípio, inalterado, sendo a multiplicidade de spin igual a 1, ambos são chamados de estado singleto, sendo o estado fundamental chamado de S_0 e $S_1, S_2...$ para os demais estados excitados. A transição correspondente é chamada de singleto-singleto. Uma molécula também pode converter-se a um estado onde o elétron promovido troca o seu spin. Como há dois elétrons com spins paralelos (mesmo spin), a multiplicidade de spin agora muda para 3, sendo então esse estado chamado de tripleto porque corresponde a três estados de igual energia. De acordo com a Regra de Hund, o estado tripleto tem menor energia que o estado singleto de mesma configuração.⁴⁴

1.3.3.1. Fosforescência e Fluorescência

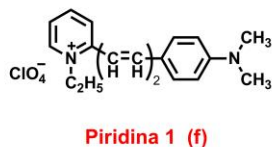
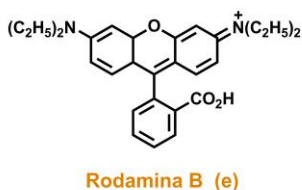
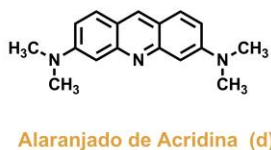
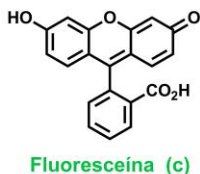
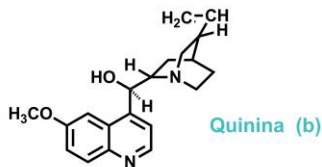
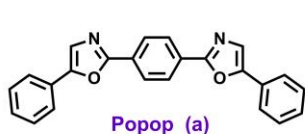
A fosforescência é a emissão de luz, a partir de estados tripletos excitados, onde o elétron do orbital excitado tem a mesma orientação de spin do elétron do estado fundamental. Transições para o estado fundamental são proibidas por spin e as taxas de emissão são lentas (na

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

ordem de $10^3 - 10^0 \text{ s}^{-1}$), sendo o tempo de vida (τ) dessas emissões tipicamente na faixa de milisegundos a segundos. Até mais longos tempos de vida são obtidos, como os apresentados por objetos que “brilham no escuro”. Depois da exposição à luz, as substâncias fosforescentes brilham por alguns minutos enquanto as espécies excitadas retornam ao estado fundamental. A fosforescência não é comumente observada para soluções fluidas à temperatura ambiente. Isto se deve a existência de vários processos de decaimento que competem com a emissão, como decaimento não-radiativo e processos de supressão. Ainda, a distinção entre fluorescência e fosforescência nem sempre é clara. Complexos de metal de transição-ligante (MCLs), que contêm um metal e um ou mais ligantes orgânicos, apresentam uma mistura de estados singleto-triplete. Estes complexos apresentam também tempos de vida intermediários de centenas de nanossegundos até alguns microssegundos.⁴³

A fluorescência ocorre em um estado singleto excitado, onde o elétron do orbital excitado é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. A taxa de emissão fluorescente normalmente é de 10^8 s^{-1} , o que sugere um tempo de vida (τ) na ordem de aproximadamente 10 ns (o τ de um fluoróforo é a média do tempo entre a excitação e o retorno ao estado fundamental).⁴³ Na figura 16 são apresentadas estruturas de substâncias tipicamente fluorescentes.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos



Fluoróforos - UV a Vermelho

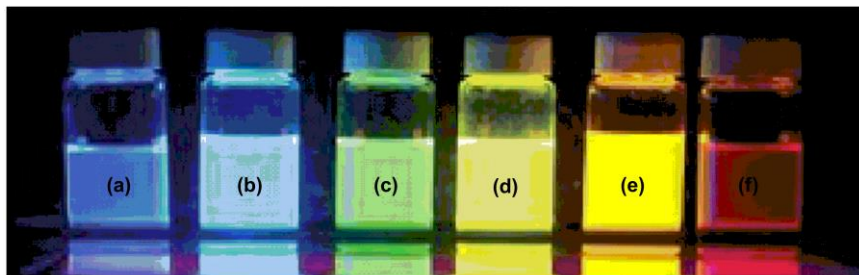


Figura 16. Estruturas de algumas substâncias tipicamente fluorescentes⁴³.

A intensidade da fluorescência pode ser medida através do rendimento quântico (Φ_f). Esse é a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Experimentalmente, pode ser determinado através da razão das áreas delineadas por sua curva de emissão fluorescente relativa a um padrão, obtida sob as mesmas condições experimentais (equação 1).

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

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

Φ_F – Rendimento Quântico de Fluorescência

η – Índice de Refração do Solvente utilizado

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Os materiais líquido-cristalinos têm encontrado grande aplicação na ciência dos materiais e em tecnologia devido à possibilidade de diversificada e fácil funcionalização dos mesógenos, de forma a agregar as mais diversas propriedades. Criar superestruturas moleculares específicas é uma meta universal dos pesquisadores, que visam desenvolver materiais baseados em moléculas com propriedades pré-selecionadas. Cristais líquidos termotrópicos promovem meios de organização de superestruturas sob controle termodinâmico. Entretanto o estado líquido-cristalino é sensível a pequenas mudanças estruturais, as quais influenciam em seu comportamento.⁴⁸

Desta forma, os investimentos financeiros nas pesquisas destes tipos de materiais têm se intensificado, quer sejam interesses científicos ou industriais. Em uma mesofase termotrópica, a anisotropia é alcançada variando-se os graus de ordem posicional enquanto a ordem orientacional é mantida. Em consequência, as mesofases podem ter dois ou três índices de refração diferentes, susceptibilidade magnética e permissividade elétrica. Por isso, algumas moléculas podem ser orientadas por campos elétricos ou magnéticos, sendo este fato a base para muitas aplicações práticas.⁴

O centro 9,10-antraquinona substituído tem se mostrado promissor como unidade geradora de materiais luminescentes, sendo bastante empregado em corantes, degradação de materiais poliméricos, armazenamento e transmissão de dados, sondas biológicas e conversão de energia solar, entre outros materiais orgânicos. Apresenta ainda boa estabilidade química e térmica.^{49; 50}

O futuro para os organometálicos é promissor, uma vez que muitos metais podem, em princípio, coordenarem-se a vários ligantes orgânicos. Metais e suas geometrias combinadas as coordenações linear, trigonal e tetraédrica do carbono podem gerar uma grande variedade de anisometrias desejáveis para aplicações.⁴

Heterociclos são de grande importância como unidades centrais, pois podem promover dipolos laterais e/ou longitudinais combinados com mudanças na forma molecular.

Desta forma, o presente trabalho de tese de doutorado tem por objetivo a síntese de moléculas capazes de apresentar propriedades líquido-cristalinas e luminescentes derivadas de 9,10-antraquinonas

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

dissubstituídas e a síntese de complexos contendo paládio e platina e fenantrolina e o ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (TDPHEN)⁵¹. Ainda, o estudo e caracterização das propriedades líquido-cristalinas e luminescentes de moléculas contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol. Como objetivos específicos têm-se:

- Planejamento, síntese e caracterização de cristais líquidos luminescentes que contenham 9,10-antraquinonas como unidades centrais e geradoras de mesomorfismo e luminescência, com diversos grupos substituintes. Todas estas modificações dos grupos laterais são planejadas de modo a aumentar a eficiência de sua luminescência assim como modular e ampliar suas propriedades mesomórficas, de forma que possam ser utilizadas em diversos tipos de aplicações tecnológicas.
- Planejamento, síntese e caracterização de novos complexos contendo paládio(II) e platina(II) com o ligante derivado da fenantrolina [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (TDPHEN).
- Estudo e caracterização das propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol como unidades centrais.
- Caracterização dos compostos através das análises de IV, RMN ¹H e ¹³C, ponto de fusão, análise elementar, espectrometria de massas.
- Estudo das propriedades térmicas através das análises de MOLP, TGA, DSC e XRD a temperaturas variadas.
- Estudo das propriedades fotofísicas dos materiais através de absorção no UV-vis, emissão de fluorescência e rendimento quântico.

Capítulo 2: Complexos de Paládio e Platina

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

3. Introdução

Há um considerável interesse nos complexos de paládio e de platina especialmente devido às potenciais aplicações catalíticas e biológicas. As propriedades de tais complexos dependem primariamente do ambiente de coordenação que cerca o centro metálico, sendo que a complexação destes metais por ligantes de determinados tipos é de suma importância.⁵²

Já está bem estabelecido que complexos de platina e paládio são de alta importância biológica devido a sua atividade carcinostática e o interesse em química biológica. A ação carcinostática das drogas é devido a sua interação com o núcleo DNA.⁵³ Ainda, há a necessidade de se desenvolver novos complexos metálicos com alta atividade antitumoral e menor toxicidade que a cisplatina. Esforços focaram na modificação química da estrutura da cisplatina visando melhorar sua ação terapêutica. A geração de novos complexos de platina para esta aplicação é baseada na relação estrutura/propriedade, a qual estabeleceu que potenciais complexos ativos devem ser neutros e conter dois ligantes amina (com ao menos uma ligação N-H) de orientação *cis* e dois grupos de saída semilábeis. Vários complexos de platina contendo este tipo de ligantes *N*-heterocíclicos têm sido sintetizados a fim de se investigar suas propriedades farmacológicas (figura 17(a)).⁵⁴

O uso de íons metálicos em agentes terapêuticos é conhecido pela aceleração da ação da droga e sua eficácia aprimorada pela coordenação com o íon metálico. Muitos complexos de platina(II) e paládio(II) com uma variedade de atividades biológicas como antitumor, antimicrobiana, anti-inflamatória e antiviral têm sido reportados na literatura. A cisplatina, descoberta há mais de quarenta anos atrás,⁵⁵ e outras drogas baseadas como a carboplatina e a oxaliplatina são utilizadas em cerca de 40 – 80 % dos pacientes com câncer, em sua maior parte, tratamentos de câncer ovarianos e testiculares.⁵⁶ A alta eficiência da cisplatina no tratamento de diversos tipos de tumores é severamente mascarada por alguns problemas clínicos como toxicidade no tecido e a frequente ocorrência da resistência tanto inicial quanto adquirida a droga. Na busca por um sucessor da cisplatina (*cis*-diaminodicloroplatina), vários complexos de Pt(II) têm sido sintetizados e estudados como agentes terapêuticos, além de outros quimioterápicos incluindo exemplos de complexos de ouro, paládio, titânio, rutênio, ósmio e ferro.^{57; 58}

Capítulo 2 – Complexos de Paládio e de Platina

A facilidade com que um substrato orgânico pode adentrar a esfera de coordenação do íon metálico é considerada o fator determinante na habilidade de determinado íon metálico catalisar as reações de determinado substrato.⁵⁹ Dentre as variadas aplicações de seus complexos pode-se citar o seu uso em catalisadores nas reações de formação de ligações carbono-carbono (Suzuki⁶⁰, Sonogashira⁶¹, Negishi,^{62; 63} Stille^{64; 65}, entre outras reações), como catalisadores homogêneos em reações de importância industrial (hidrogenação, hidrosilação, hidroformilação, hidrólise de olefinas e carbonilação do metanol),⁵⁹ metalogéis,⁶⁶ clivagem de proteínas,⁵³ síntese do carbonato de glicerol⁶⁷ e complexos com luminescência mecanocrômica,⁶⁸.

A procura por novos materiais funcionais tem sido um dos desafios na química sintética. Diferentes compostos moleculares e polímeros têm sido sintetizados por químicos a fim de assistir vários problemas. A incorporação de centros metálicos em núcleos orgânicos e polímeros tem se mostrado como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de novos materiais. As diferentes coordenações dos centros metálicos podem introduzir transições eletrônicas que não podem ser observadas em sistemas orgânicos puros, as quais podem alterar a absorção dos materiais para diferentes regiões do espectro eletromagnético.⁶⁹

Um dos ligantes mais versáteis em química de coordenação é a 1,10-fenantrolina (figura 17(b)). Ela pode se ligar a uma variedade de metais e os complexos resultantes geralmente exibem luminescência intensa⁷⁰ ou a possibilidade de intercalar as ranhuras das fitas de DNA.^{70; 71} Derivados da 1,10-fenantrolina são também utilizados em virtude da fácil substituição e pela possibilidade de se coordenar a vários metais, fornecendo complexos com diferentes razões ligante-metal.^{38; 47}

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

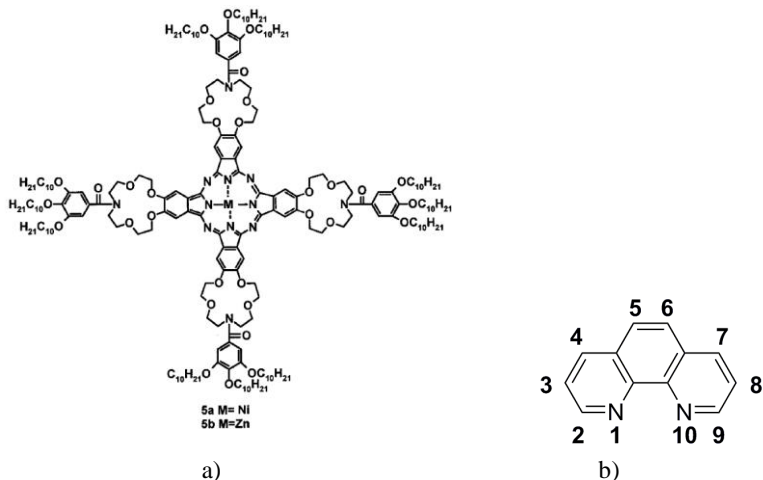


Figura 17. a) Ftalocianina de níquel e de zinco e b) 1,10-fenantrolina.

Deste modo, o presente trabalho foi desenvolvido durante o período de doutoramento sanduíche, na University of York, com bolsa concedida pelo CNPq.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um dos derivados da fenantrolina, conhecido como TDPHEN, é o [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina,⁵¹ conforme estrutura ilustrada na figura 18.

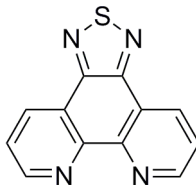


Figura 18. [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDPHEN).

Ao se verificar a sua habilidade de formar complexos de lantanídeos, como por exemplo, o európio⁷² ou o térbio,⁷³ sua habilidade em complexar paládio(II) e platina(II) foi questionada. Deste modo,

Capítulo 2 – Complexos de Paládio e de Platina

planejou-se complexar este ligante a metais que fornecessem estruturas capazes de formar compostos com propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, através de sua planaridade e possibilidade de funcionalização. Desta forma, o uso de metais como Pd(II) e Pt(II) poderia auxiliar na obtenção de tais propriedades, uma vez que a geometria quadrado planar oriunda desses complexos metálicos seria desejável para aumentar a anisometria dos compostos-alvo. Ainda, o trabalho de Ni e colaboradores⁶⁸ sobre a luminescência mecanocrômica de complexos de platina(II) com ligantes do tipo bipyridina desperta o interesse para esta propriedade, a qual pode ser estimulada pela moagem, trituração, fricção, extrusão ou prensagem, sendo útil na detecção em sensores mecânicos, monitoramento de estresse, detecção de danos, gravação óptica, memórias e display.^{68: 74: 75} Uma vez que as moléculas derivadas da bipyridina e platina(II) apresentam este comportamento, foram planejadas moléculas que apresentassem estruturas similares as já descritas na literatura, porém contendo em sua estrutura o ligante TDPHEN. Estas moléculas são apresentadas na figura 19.

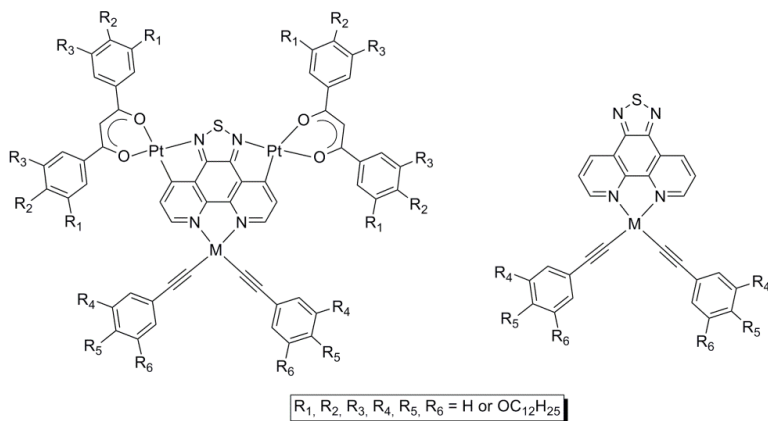


Figura 19. Moléculas-alvo: complexos de platina e paládio.

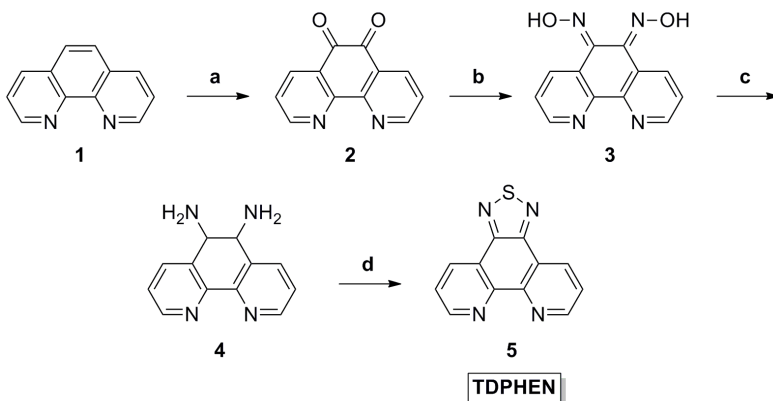
As moléculas-alvo foram planejadas de forma a conterem paládio e platina e serem derivadas do ligante [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina. O objetivo é a síntese de moléculas capazes de apresentar propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, apesar dos ligantes não serem cristais líquidos. A primeira série (à esquerda na figura 19) é planejada para pertencer à classe dos cristais líquidos

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

termotrópicos discóticos (onde a anisometria é discótica) e a segunda série (à direita) é planejada para pertencer à classe dos cristais líquidos *termotrópicos não-convencionais* (onde se tem o centro de forma curvada). Desta forma, a habilidade destes complexos e, mais especificamente, destes ligantes e metais em formar diversos tipos de mesofases líquido-cristalinas foram exploradas.

4.1. Sínteses e Caracterizações

O esquema 1 apresenta a rota sintética para se obter o ligante derivado da fenantrolina funcionalizada com o heterociclo tiadiazol, o [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (abreviado aqui como **TDPHEN**). Este ligante foi primeiramente sintetizado por Gallardo *et al.*⁵¹ sendo empregado na síntese de complexos de lantanídeos.



Esquema 1. Síntese do ligante **5** (TDPHEN). a) H₂SO₄, HNO₃, KBr; b) NH₂OH.HCl, BaCO₃, EtOH; c) NH₂NH₂.H₂O, Pd/C 10%, EtOH(sec); d) SOCl₂, CH₂Cl₂, Et₃N.

A primeira etapa consiste na reação de oxidação da 1,10-fenantrolina, adquirida comercialmente, utilizando-se KBr, ácido sulfúrico e ácido nítrico, gerando sua respectiva dicetona **2**, com rendimento de 87 %. Nesta etapa, há a formação de Br₂, o qual auxilia na oxidação da 1,10-fenantrolina. Então, a dicetona **2** é convertida à dioxima **3** e, em meio de hidroxilamina e carbonato de bário em

Capítulo 2 – Complexos de Paládio e de Platina

metanol, com rendimento de 86 %. Em seguida, a mesma é reduzida a respectiva diamina **4** através de uma solução de hidrazina em meio etanólico, numa reação catalisada por Pd/C 10% com 48 % de rendimento. Na última etapa, o composto **4** é ciclizado, utilizando-se cloreto de tionila a fim de formar a molécula-alvo **5**, o [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, com 55 % de rendimento.

O ligante é devidamente caracterizado por RMN ^1H e RMN ^{13}C , sendo os resultados apresentados nas figuras 20 e 21, abaixo.

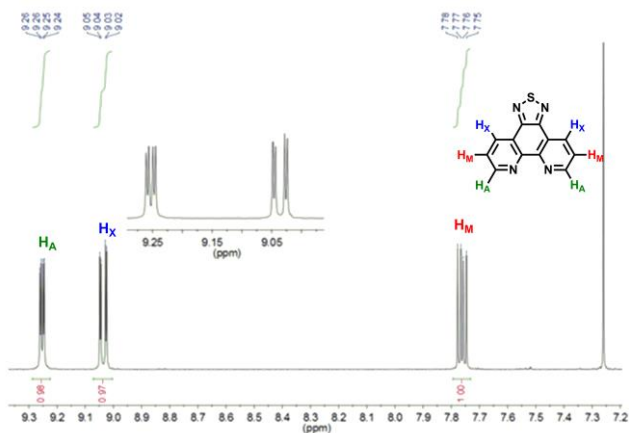
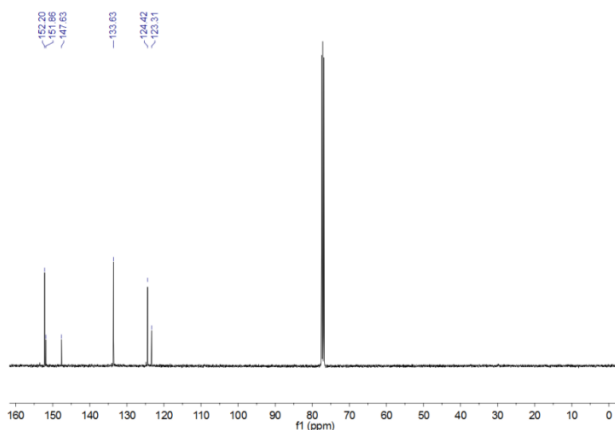


Figura 20. Ampliação da região aromática do espectro de RMN- ^1H em clorofórmio para o composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**5**) (400 MHz). No detalhe, a ampliação da região entre 9.0 ppm e 9.30 ppm.

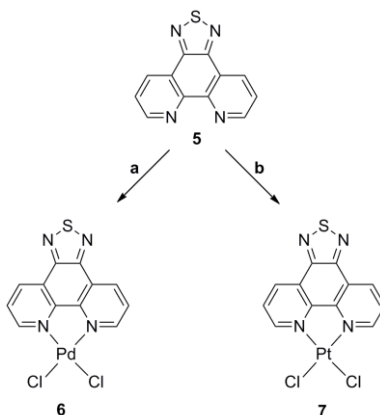


Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Figura 21. Espectro de RMN-¹³C em clorofórmio para o composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**5**) (400 MHz).

A figura 20 apresenta a ampliação da região aromática do espectro de RMN-¹H para o ligante TDPHEN (**5**), uma vez que o mesmo apresenta apenas hidrogênios aromáticos. Observando-se a figura é possível verificar os sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático da fenantrolina (sistema AMX). Em 9.25 ppm observa-se o duplo dubleto ($J_{AM} = 4.5$ e $J_{AX} = 1.8$ Hz) referente aos hidrogênios H_A nas posições 2 e 9 do anel, próximos ao nitrogênio fenantrolínico, mais desblindados. Já em aproximadamente 9.04 ppm, observa-se um duplo dubleto ($J_{XM} = 8.0$ e $J_{XA} = 1.8$ Hz) referente aos hidrogênios H_X nas posições 4 e 7 do anel fenantrolínico, mais próximos ao heterociclo tiadiazol e, em 7.76 ppm, um outro duplo dubleto ($J_{MX} = 8.0$ e $J_{MA} = 4.5$ Hz) referente aos hidrogênios H_M nas posições 3 e 8, do mesmo anel. Ainda, na figura 21, podem ser observados os sinais referentes aos carbonos do referido ligante. Os deslocamentos químicos encontram-se entre 123 e 153 ppm, uma vez que são observados seis tipos de carbonos do sistema aromático. O TDPHEN (**5**) já foi sintetizado e estas análises são compatíveis com os dados apresentados na literatura.

Uma vez sintetizado e caracterizado o ligante TDPHEN (**5**) derivado da fenantrolina, seus complexos de paládio e platina foram sintetizados de acordo com o esquema 2.



Esquema 2. Síntese dos complexos de paládio e platina derivados do ligante TDPHEN (**5**). a) PdCl₂(PhCN)₂, acetona, clorofórmio; b) K₂PtCl₄, ácido acético.

Capítulo 2 – Complexos de Paládio e de Platina

Os compostos **6** e **7** são formados através da complexação do ligante TDPHEN com os sais de paládio e de platina, com rendimentos de 85 % e 95 %, respectivamente. Inicialmente foram testadas as reações de complexação do ligante TDPHEN com os respectivos cloretos (PdCl_2 e PtCl_2), porém não foi obtido sucesso nessa síntese. O complexo de paládio **6** teve sua síntese aperfeiçoada ao se utilizar o sal $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ como fonte de paládio, em acetona e clorofórmio e, o complexo de platina **7**, pelo refluxo do ligante e do sal de platina K_2PtCl_4 , em ácido acético, ambos durante vinte horas. A purificação foi realizada apenas pela lavagem dos sólidos em acetona e/ou clorofórmio, a fim de se remover possíveis resíduos dos sais ou do ligante **5**.

Para ambos os compostos, o processo de purificação é simples, uma vez que são insolúveis nestes solventes. Na etapa de caracterização, porém, observou-se que a insolubilidade os acompanhava. Foram testados inúmeros solventes e misturas, tais como THF, THF e hexafluorobenzeno (a fim de se quebrar possíveis interações do tipo π - π), DMF, DMSO, clorobenzeno, bromobenzeno, clorofórmio, diclorometano, acetonitrila, trietilamina, hexano, acetona, isopropanol, etanol, éter etílico, butanona, benzeno, tolueno, água, piridina, solução aquosa de ácido clorídrico 1,0 M, solução aquosa de NaOH 1,0 M, entre outros tantos, mas não foi obtido nenhum sucesso na tentativa de solubilizar estes materiais. Possivelmente, um dos motivos desta elevada insolubilidade seria devido à elevada planaridade do sistema, por ser constituído por vários anéis aromáticos e a geometria de coordenação do tipo quadrado planar do metal (paládio(II) ou platina(II)).

Como os complexos de paládio e de platina foram bem insolúveis, não foi possível caracterizá-los por análises de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C e tampouco espectrometria de massas. Então, apenas a análise elementar foi realizada para a sua caracterização, uma vez que não há a necessidade de se solubilizar os materiais para a realização da mesma. Os dados obtidos na análise elementar estão expressos na tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Dados obtidos na análise elementar para os complexos **6** e **7**.

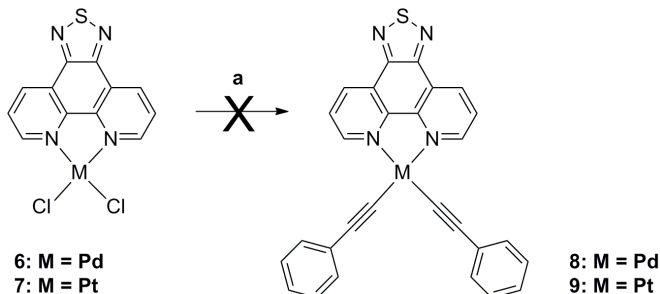
Elemento	% C	% H	% N	% Rest
Observado 1 (Pd)	34.81	1.54	13.07	50.59
Observado 2 (Pd)	34.96	1.50	13.03	50.51
Média (Pd)	34.882	1.522	13.048	-
Calculado (Pd)	34.68	1.46	13.48	50.38

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Observado 1 (Pt)	16.46	0.68	5.95	76.91
Observado 2 (Pt)	16.96	0.64	6.18	76.22
Média (Pt)	16.709	0.660	6.066	-
Calculado (Pt)	28.58	1.20	11.11	59.11

De acordo com a tabela 2, é possível observar que o complexo de paládio **6** foi devidamente sintetizado e caracterizado, uma vez que a diferença entre a análise elementar calculada e a observada é de aproximadamente ~ 0.5 %. Já para o complexo de platina **7**, de acordo com os resultados obtidos, é possível verificar a presença de um grande resíduo de K_2PtCl_4 , uma vez que os valores observados em relação aos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio estão muito abaixo do calculado para tal complexo. Para a análise elementar da mistura 1:1 do complexo de platina **7** e do sal de platina seriam esperados valores de 15.68 % para o carbono, 0.66 % para hidrogênio e 6.09 % para nitrogênio. O complexo foi então lavado com água a fim de se remover o resíduo do sal de platina (cristais avermelhados) e com clorofórmio para se remover o excesso de ligante, porém a análise elementar não foi repetida para esta amostra. Ainda, para se evitar baixos rendimentos, a reação foi repetida com maior velocidade de agitação e com maior tempo reacional, e, ao final, o sólido é lavado com água durante a filtração, a fim de se obter melhores rendimentos.

Considerando-se que, apesar da baixa solubilidade, uma pequena quantidade dos complexos pudessem estar solúveis em tetrahidrofurano ou em dimetilsulfóxido, a reação de acoplamento cruzado foi conduzida conforme procedimento descrito na literatura,⁷⁶ de acordo com o esquema 3.

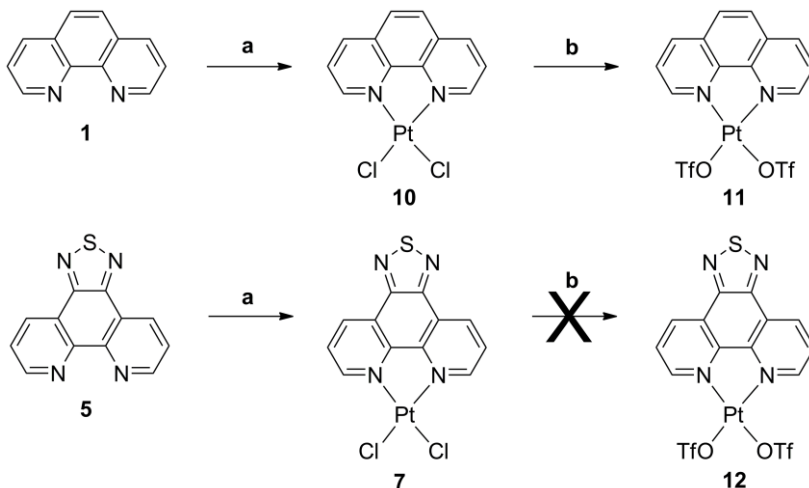


Capítulo 2 – Complexos de Paládio e de Platina

Esquema 3. Síntese dos complexos contendo ligantes acetilatos. a) Fenilacetileno, CuI, trietilamina e diclorometano (no caso do complexo **8**) ou fenilacetileno, CuI, trietilamina e tetrahydrofurano (no caso do complexo **9**).

Mesmo utilizando-se de uma das metodologias descritas na literatura⁷⁶, é possível observar no esquema acima, que a reação não ocorreu, devido a baixa solubilidade dos complexos **6** e **7**, a qual impediu a formação dos complexos com ligantes acetilênicos **8** e **9**. A reação na qual o tetrahydrofurano é o solvente, também foi realizada em temperaturas mais elevadas (aproximadamente 70 °C), a fim de se melhorar a solubilidade do substrato, porém sem sucesso.

Uma vez que esta reação não ocorreu, para se alcançar as moléculas-alvo deste trabalho, foram planejadas rotas alternativas para se obtê-las. Considerando-se que os grupos triflatos são mais reativos, a substituição dos ligantes cloretos por ligantes do tipo triflato foi testada (esquema 4), primeiramente com a 1,10-fenantrolina pura e posteriormente com o ligante TDPHEN **5**.



Esquema 4. Reação de substituição dos grupos cloretos por grupos triflatos na 1,10-fenantrolina (teste) e no ligante TDPHEN. a) ácido acético e K_2PtCl_4 ; b) AgOTf e diclorometano.

Considerando-se que, para a preparação do ligante TDPHEN, estão envolvidas cinco etapas de síntese, o teste da substituição de

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

grupos cloreto por grupos triflato foi realizado com a 1,10-fenantrolina comercial. Para isso, o complexo de platina com o ligante 1,10-fenantrolina **11** foi sintetizado, nas mesmas condições de síntese do complexo de platina **7**. Em seguida, o mesmo é reagido com triflato de prata(I), em condições de ausência de luz, uma vez que a degradação poderia ocorrer. Após agitação por vinte e quatro horas, foi observado o desaparecimento da coloração amarela, característica do complexo de Pt(II), e a precipitação de um sólido branco, o cloreto de prata, resultante da troca dos ligantes cloretos por triflatos. Sendo satisfatória a troca entre estes ligantes, o ligante TDPHEN foi submetido às mesmas reações, nas condições **a** e **b** do esquema acima, porém, sem sucesso na etapa **b**, sem a formação do complexo de platina **12**. O insucesso da reação se deve novamente a insolubilidade do complexo de platina **7**. Mesmo utilizando-se de maior temperatura (até 60 °C) e maior tempo de reação (até quatro dias) ou trocando-se diclorometano por outros solventes, como clorofórmio ou acetonitrila, a reação de troca destes ligantes não ocorre.

5. CONCLUSÃO

Foram sintetizados e parcialmente caracterizados dois novos complexos de paládio(II) e platina(II) derivados da unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina. Infelizmente, os mesmos apresentam baixa solubilidade, sendo este fator o determinante para a não obtenção das moléculas-alvo desejadas. As rotas sintéticas para a formação de complexos de paládio e de platina com o ligante TDPHEN puderam ainda ser aprimoradas, utilizando-se sais de paládio e platina diferentes dos cloretos de paládio(II) e de platina(II), sendo estes obtidos com bons rendimentos (85 % e 95 %, respectivamente).

Devido a insolubilidade dos complexos **6** e **7**, conclui-se que os mesmos não apresentam habilidade esperada e desejada (ao menos nos solventes testados) em formar complexos com propriedades líquido-cristalinas (nem calamíticas nem discóticas) e, tampouco, propriedades luminescentes.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

3. INTRODUÇÃO

O composto **5**, [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (figura 18), apresenta uma estrutura coplanar muito semelhante a da 1,10-fenantrolina, composta por quatro anéis condensados com um total de doze átomos de carbono, quatro átomos de nitrogênio e um átomo de enxofre, contendo ainda um total de dezoito elétrons π , o que a torna um promissor centro para formação de compostos com elevada conjugação estendida⁵¹.

Derivados da fenantrolina têm sido construídos de modo a fornecer produtos químicos utilizados em diversas aplicações, tais como herbicidas, sondas analíticas ou fármacos.⁷⁷ Entretanto, a relativa indisponibilidade de fenantrolinas substituídas para o início da síntese de derivados fenantrolínicos dificulta a preparação de novos materiais. Ainda que algumas destas fenantrolinas substituídas estejam disponíveis comercialmente, nenhuma apresenta o padrão 3,8- de substituição, desejável para a obtenção de compostos líquido-cristalinos calamíticos. Os primeiros cristais líquidos derivados de 1,10-fenantrolinas 3,8-dissubstituídas foram reportados por Bousquet e Bruce em 2001.⁷⁸ Estes compostos são sintetizados através do acoplamento de Sonogashira entre o derivado 3,8-dibromado da 1,10-fenantrolina e os respectivos alcinos.

Um interessante exemplo de modificação das propriedades fotofísicas de fenantrolinas de forma a apresentar intensa luminescência na região do visível, é reportado por Tor e colaboradores.⁷⁹ A chave deste trabalho foi elevar a deslocalização eletrônica ao longo das posições 3,8- do esqueleto da 1,10-fenantrolina, onde através de cálculos teóricos, foi sugerido que as transições eletrônicas são mais polarizadas ao longo desta direção. De modo a ampliar a deslocalização eletrônica, grupos acetilênicos foram utilizados como conectores entre a unidade 1,10-fenantrolina e os anéis fenílicos. O espectro de fluorescência destes compostos mostrou um gradual deslocamento para o vermelho com o aumento da habilidade doadora dos substituintes.⁷⁷ Ainda, compostos similares a estes contendo substituintes do tipo benzoato também foram sintetizados e estudados^{70; 80}.

Uma vez que a síntese de complexos de paládio e de platina contendo o ligante TDPHEN e ligantes acetilênicos não foi possível de ser realizada, o planejamento para a síntese de moléculas derivadas

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

desta unidade foi realizado. A figura 22 apresenta as estruturas das moléculas-alvo planejadas.

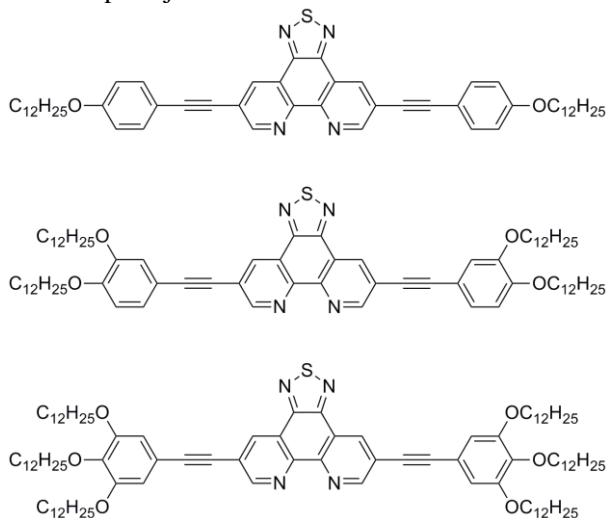


Figura 22. Moléculas-alvo derivadas do TDPHEN contendo grupos arilacetilênicos com cadeias alcóxi como cadeias laterais.

Dadas as informações acerca de moléculas com propriedades líquido-cristalinas a partir da 1,10-fenantrolina publicadas por Bousquet e Bruce⁷⁸, foram planejados os compostos finais, de forma a conterem o TDPHEN como unidade central e ainda grupos acetilênicos como substituintes laterais, nas posições 3 e 8 do anel fenantrolínico, a fim de se elevar a conjugação π e, obter-se compostos luminescentes derivados da fenantrolina. Uma vez que os grupos conectores escolhidos são triplas ligações entre carbonos (oriundas de acetilenos substituídos), a formação dos compostos-alvo se dá através da reação de acoplamento de Sonogashira entre acetilenos terminais e haletos de arila. O haleto utilizado será o intermediário 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina foi sintetizado por Conte⁸¹ e tem a sua estrutura apresentada na figura 23.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

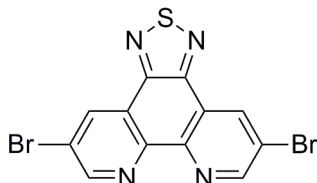


Figura 23. 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sínteses

Haleto de arila são importantes materiais de partida devido a sua versatilidade sintética. Inúmeros métodos têm sido desenvolvidos para a produção direta de haleto de arila utilizando-se halogênios (X_2). Entretanto, dentre os compostos aromáticos, os que possuem grupos imina ($C=N$) retiradores de elétrons têm uma natureza deficiente em elétrons π , e as reações de substituição eletrofílica requerem condições mais severas. Por exemplo, a bromação da piridina requer o uso de ácido sulfúrico fumegante para ocorrer.⁸²

A bromação de fenantrolinas é quase impossível nas condições usuais, podendo ser obtidas as misturas de produtos mono-, di-, tri- e tetrasubstituídos e ainda com baixos rendimentos. Ainda, devido à formação do composto 3-substituído dentre os produtos de reação, há indícios de que durante a reação de substituição eletrofílica (S_E) o ataque inicial não seja preferencial nas posições 5 e 6, como demonstrado em investigações de reações de nitração, sulfonação e bromação. A pequena diferença de densidade eletrônica entre as posições 3 e 5 da 1,10-fenantrolina possibilita a monobromação da posição 3.⁸³ Na literatura, duas metodologias são frequentemente utilizadas para a bromação de 1,10-fenantrolinas: a proposta de Tzalis e colaboradores⁸⁴, utilizando-se nitrobenzeno como solvente e Br_2 , ou a proposta de Saitoh e colaboradores⁸², a qual envolve a termólise do aduto fenantrolina. Br_2 em meio de piridina e dicloreto de dióxifre (S_2Cl_2).

Fazendo-se uma análise retrossintética das moléculas-alvo, (figura 24) é possível observar que as mesmas serão sintetizadas através da reação de acoplamento de Sonogashira na última etapa, utilizando-se de um dihalto de arila e alcinos terminais.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

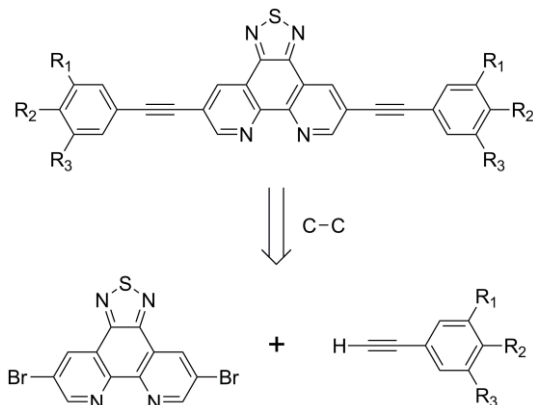


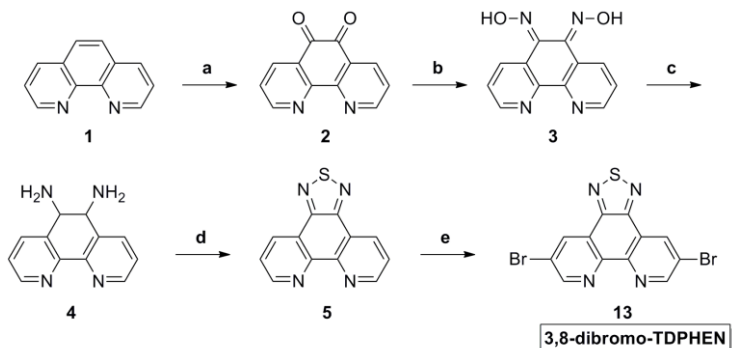
Figura 24. Retrossíntese para a etapa final de formação das moléculas-alvo derivadas do TDPHEN e arilacetilenos com cadeias alcóxi.

Dada a instabilidade de espécies diacetilênicas, conforme observado para espécies como o 2,1,3-benzotiadiazol,⁸⁵ a unidade fenantrolínica foi escolhida para ser dibromada. O composto 3,8-dibromado derivado do TDPHEN (figura 23) foi preparado por Conte⁸¹ de forma eficiente e com bom rendimento. Conte testou algumas metodologias utilizadas para a bromação de fenantrolinas e, aperfeiçoou a metodologia para realizar a bromação do derivado tiadiazólico da fenantrolina. Vale ressaltar que este haleto é um potencial intermediário para a síntese de novos cristais líquidos calamíticos.

Uma vez que a transição eletrônica mais intensa do esqueleto da 1,10-fenantrolina é polarizada ao longo das posições 3- e 8-⁸⁶ as moléculas foram planejadas de modo a apresentarem substituintes nestas posições a fim de que possuam uma conjugação elevada ao longo deste eixo. Além disso, os grupos conectores escolhidos são grupos acetilênicos, os quais podem auxiliar na extensão da conjugação π .

Utilizando-se a metodologia de Conte,⁸¹ o composto dibromado foi sintetizado, de acordo com o esquema 5.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina



Esquema 5. Síntese do composto dibromado 13, derivado do TDPHEN. a) H_2SO_4 , HNO_3 , KBr ; b) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, BaCO_3 , EtOH ; c) $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Pd/C 10%, $\text{EtOH}(\text{seco})$; d) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Et_3N ; e) Bromobenzeno, SOCl_2 , Br_2 .

A síntese basicamente consiste no preparo do composto TDPHEN da mesma forma já descrita no Capítulo 2. Numa primeira etapa a fenantrolina **1**, adquirida comercialmente, é oxidada a sua respectiva dicetona **2** e, posteriormente, convertida em sua dioxima **3**. A redução da dioxima é realizada em meio de hidrazina, catalisada por Pd/C 10 %, gerando a amina **4**, a qual é ciclizada utilizando-se cloreto de tionila, gerando o intermediário **5**, TDPHEN. Então, como uma última etapa, o composto é dibromado, utilizando-se Br_2 e cloreto de tionila, em meio de bromobenzeno a 140 – 150 °C. Estas condições mais drásticas (solvente mais polar) são necessárias para a reação de bromação e obtenção do intermediário **13**, com bons rendimentos (75 % para a esta etapa). A caracterização deste intermediário foi realizada através das análises de RMN de ^1H apresentada na figura 25, abaixo. A análise de RMN de ^{13}C não foi realizada uma vez que o composto apresenta baixa solubilidade.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

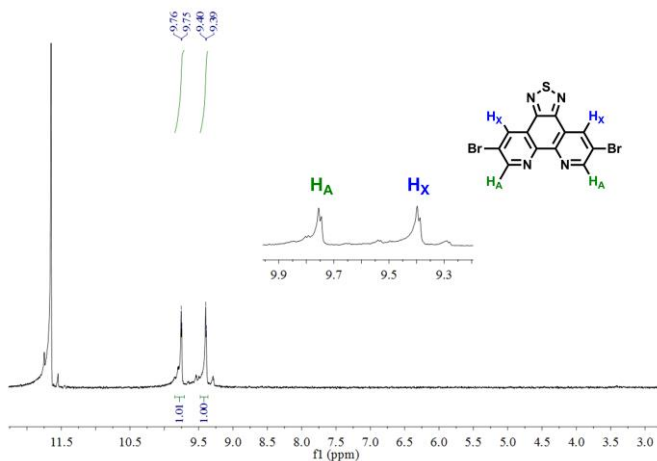


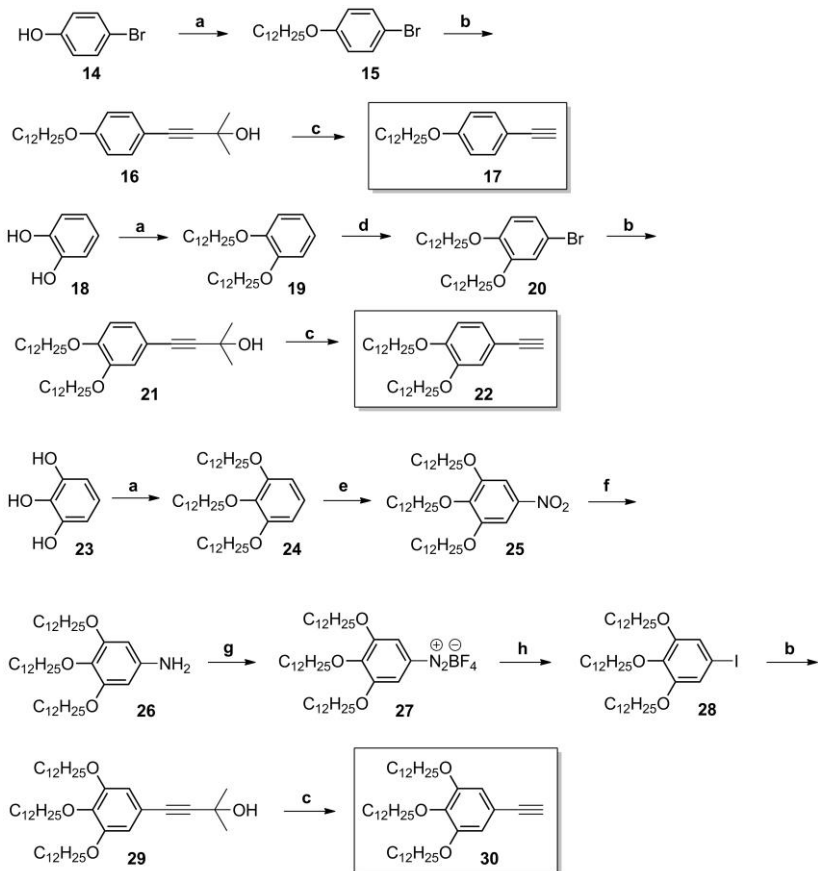
Figura 25. Ampliação de parte da região aromática do espectro de RMN-¹H para o intermediário **13** em ácido trifluoracético deuterado, o 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (3,8-dibromoTDPHEN) (200 MHz).

Observando-se a figura 25, é possível identificar os hidrogênios referentes ao sistema A₂X₂ pertencentes ao anel fenantrolínico. Em 9.76 ppm é observado um dubleto ($J_{AX} = 2.0$ Hz) referente aos hidrogênios H_A situados entre os átomos de nitrogênio da fenantrolina e os bromos (substituinte do anel). Já em 9.40 ppm encontra-se o outro dubleto ($J_{XA} = 2.0$ Hz) referente aos hidrogênios H_X do anel fenantrolínico, os quais também encontram-se vizinhos aos átomos de bromo.

Para se realizar a síntese das moléculas-alvo, ainda se faz necessário sintetizar os arilacetilenos terminais, os quais possuem uma, duas ou três cadeias alcóxi, a fim de se diminuir o ponto de fusão dos compostos finais e ainda aumentar a anisometria molecular, podendo ser um auxiliar na possível formação de mesofases.

Os arilacetilenos terminais contendo cadeias alcóxi são sintetizados a partir do 4-bromofenol, catecol e pirogalol, adquiridos comercialmente, e têm suas sínteses apresentadas no esquema 6.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina



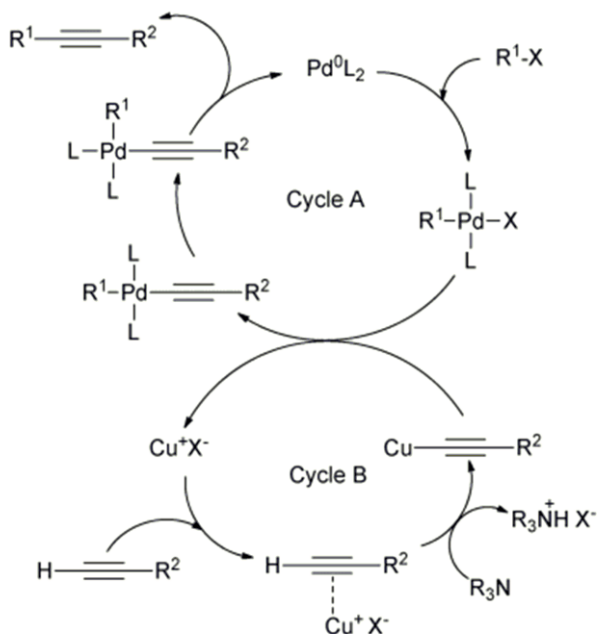
Esquema 6. Síntese dos alcinos **17**, **22** e **30** contendo cadeias alcóxi. a) $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , butanona (para o alcino **17**) ou DMF (para os alcinos **22** e **30**); b) 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; c) $NaOH$, tolueno; d) NBS, sílica-gel, CH_2Cl_2 ; e) HNO_3 , $NaNO_2$, CH_2Cl_2 ; f) H_2 , Pd/C 10%, THF; g) HBF_4 , $NaNO_2$, CH_2Cl_2 , THF, éter etílico; h) I_2 , éter 18-coroa-6, CH_3COOK , $CHCl_3$;

A etapa inicial para a preparação dos três alcinos é a reação de alquilação, formalmente conhecida como Eterificação de Williamson, na qual o oxigênio do(s) grupo(s) fenol(óis) é alquilado (*O*-alquilação), utilizando-se 1-bromododecano, carbonato de potássio e butanona (no caso do fenol **14**) ou DMF (no caso dos fenóis **18** e **23**) como solvente.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Para os alcinos derivados do catecol (**18**) e do pirogalol (**23**), as etapas iniciais de reação são diferentes do alcino derivado do bromofenol (**17**), pois há a necessidade de se inserir o grupamento haleto necessário para a reação de acoplamento, nas condições expressas em b. Para a síntese do alcino derivado do catecol (**22**), a segunda etapa reacional consiste na reação de bromação do catecol, utilizando-se NBS, sílica-gel e diclorometano como solvente, uma adaptação da metodologia de Smith e colaboradores.⁸⁷ Para o alcino derivado do pirogalol (**30**), as etapas iniciais são mais longas, havendo a necessidade de se inserir grupamentos que possibilitem a inserção do substituinte haleto na posição desejada.⁸⁸ Para o alcino derivado do pirogalol (**30**), a segunda etapa de reação é a nitração, realizada em meio de nitrito de sódio e ácido nítrico. Na sequência, é realizada a redução do grupo nitro a amino através de hidrogenação catalítica na presença de Pd/C 10 %. Em seguida, é feita a formação do sal de diazônio, utilizando-se o ácido tetrafluorbórico, a fim de se produzir um sal de diazônio com maior estabilidade frente ao ar e ao aquecimento. Este sal de diazônio já foi isolado e mantido sob argônio e em geladeira por vários dias, entretanto, neste caso a inserção do grupo iodo é feita imediatamente após o isolamento do sal de diazônio, através da reação com I₂, acetato de potássio, éter 18-coroa-6. Uma vez preparados os haleto, a síntese dos alcinos é continuada pela reação de acoplamento, onde esses são acoplados ao alcino comercial 2-metilbut-3-in-2-ol através do acoplamento cruzado de Sonogashira⁶¹, o qual é catalisado por Cu(I) e Pd(0). O seu mecanismo⁸⁹ é apresentado na figura 26.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina



L = fosfano, base, solvente ou alcino

X = Cl, Br, I, OTf

Figura 26. Mecanismo proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira (adaptado).

Conforme proposto na figura, existem, na verdade, dois ciclos catalíticos ocorrendo paralelamente, A (referente ao paládio) e B (referente ao cobre). O ciclo A (ciclo do paládio) envolve uma sequência de etapas a partir do $Pd(0)$, o qual pode ser utilizado diretamente na forma $Pd(0)$ ou pode ser utilizado na forma $Pd(II)$, sendo reduzido *in situ*. Em uma primeira etapa o $Pd(0)$ sofre uma adição oxidativa pois o metal é oxidado de $Pd(0)$ a $Pd(II)$ e o “agente oxidante” (R^1-X) se adiciona ao metal. Em seguida, o alcino na forma de organocobre é adicionado ao $Pd(II)$, ocorrendo então o processo de transmetalaciao e, finalmente a eliminação redutiva regenera o $Pd(0)$, e é ao $Pd(0)$ que são creditadas as propriedades catalíticas através de seus complexos. Já o ciclo B (ciclo do cobre) é pouco conhecido. Acredita-se que a base (orgânica ou inorgânica) é responsável por auxiliar na formação do complexo cobre-alcino, o qual deve deixar o próton terminal acetilênico

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

mais ácido. Entretanto, adutos CuI-polifosfano podem ser formados também, e ligantes podem ser transferidos de um metal para outro, mostrando que as interações cobre-ligante podem acontecer como reações de acoplamento cruzado *tandem* paládio/cobre.

Na última etapa de obtenção dos alcinos terminais, a reação de desproteção é realizada, utilizando-se NaOH em tolueno. O mecanismo desta reação não é bem conhecido, porém, uma proposta mecanística é apresentada na figura 27.

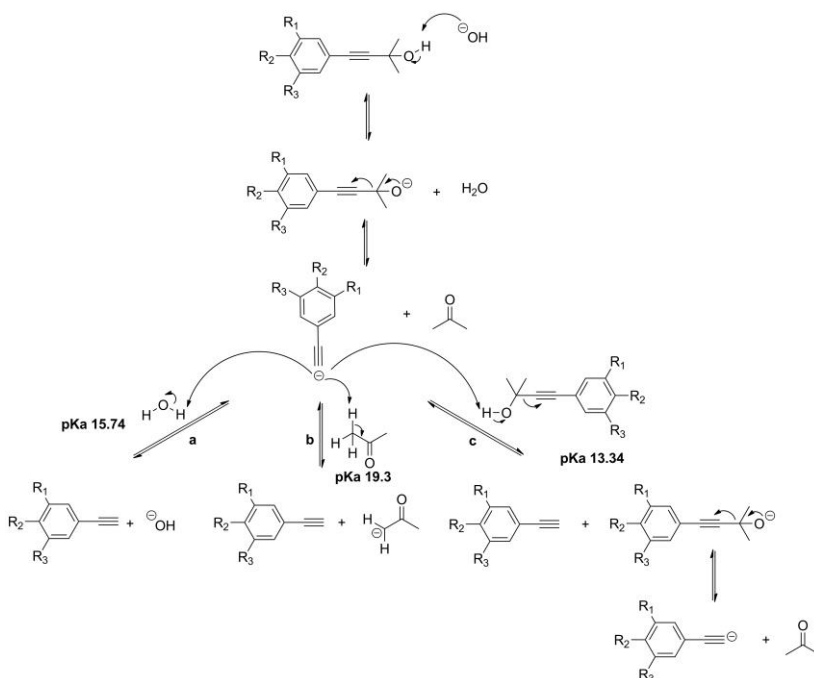


Figura 27. Proposta mecanística para a reação de desproteção dos alquinois **16**, **21** e **29**.

A reação de eliminação, a qual leva à desproteção do grupamento acetilênico, é iniciada pela ação da base, que neste caso é o hidróxido de sódio, a qual tem a função de iniciador catalítico. Uma vez que a base desprotona o grupamento alquinois, são formados, no meio reacional, água, acetona e o respectivo acetileno. Uma vez que o acetileno é formado, algumas possibilidades de ataque são possíveis. A primeira

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

possibilidade (a) seria o ânion acetilato retirar um próton da água formada na primeira etapa, regenerando o catalisador hidróxido. A segunda possibilidade (b) seria o acetilato retirar um próton da acetona, e por consequência formar outro ânion oriundo da acetona, o qual poderia novamente desprotonar outra molécula de alquinoxil (formando novamente o ânion acetilato) ou uma molécula de água para formar a acetona novamente (formando o ânion hidróxido). E, por último (c), o acetilato desprotonaria outra molécula de alquinoxil, reiniciando todo o processo catalítico. Considerando-se os valores aproximados de pKa de 15.74 para a água, 19.3 para a acetona e 13.34 para o alquinoxil, se pode supor que a deprotonação ocorre preferencialmente no alquinoxil, uma vez que, esse próton tem caráter mais ácido (produto termodinâmico). Entretanto, a fim de se evitar produtos de caráter cinético, convenientemente, a acetona é removida do meio reacional através de um sistema de microdestilação.

As figuras 28-30 apresentam os espectros de RMN ^1H para os alcinos **17**, **22** e **30**, respectivamente.

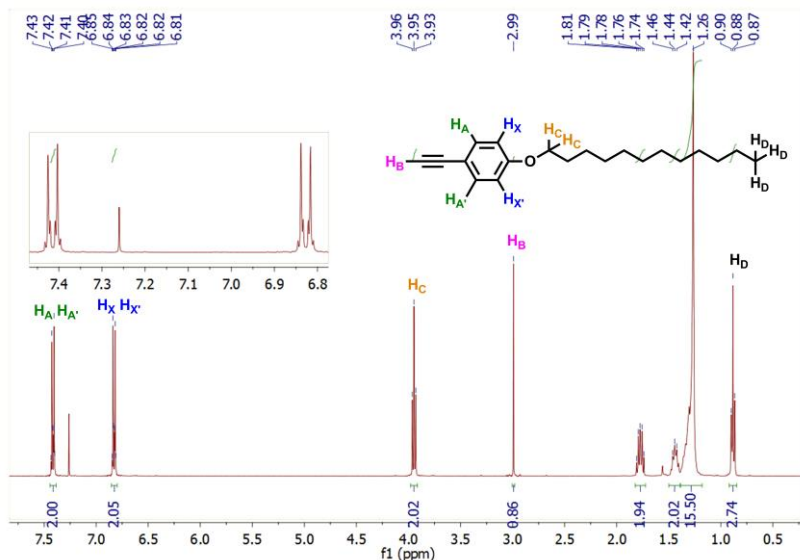


Figura 28. Espectro de RMN- ^1H para o alcino **17**, 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 7.5 e 6.8 ppm.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

A caracterização do alcino **17** é realizada através da análise do espectro de RMN- ^1H apresentado na figura 28, onde na região entre 6.80 e 7.50 encontram-se os hidrogênios referentes ao sistema AA'XX' do anel aromático. Este sistema é observado porque apesar de apresentar um eixo de simetria para os hidrogênios em questão, eles são magneticamente diferentes. Em relação ao deslocamento químico eles são idênticos, porém esses não se acoplam igualmente a todos os hidrogênios do sistema de spins. Em 7.42 ppm observa-se os sinais dos dois hidrogênios H_A e $\text{H}_{A'}$ e em 6.83 ppm os dois hidrogênios H_X e $\text{H}_{X'}$. Já em 3.95 ppm é observado um tripleto, referente aos dois hidrogênios H_C do grupo $-\text{OCH}_2-$ da cadeia alcóxi, ligado ao oxigênio. O hidrogênio referente ao grupo acetilênico H_B aparece como um singlete em 2.99 ppm. Os demais grupos $-\text{CH}_2-$ da cadeia alcóxi aparecem entre 1.81 e 1.26 ppm, sendo que os três hidrogênios do grupo $-\text{CH}_3$ são observados como um tripleto em 0.88 ppm.

A figura 29 apresenta o espectro de RMN- ^1H para o alcino **22**.

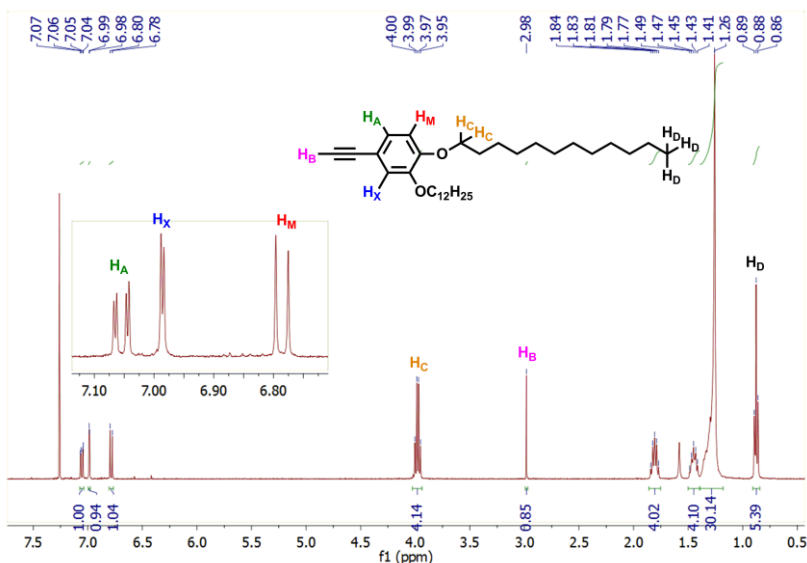


Figura 29. Espectro de RMN- ^1H para o alcino **22**, 1,2-bis(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 7.10 e 6.70 ppm.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

O espectro de RMN-¹H do alcino **22**, apresentado na figura 29, apresenta um sistema de hidrogênios aromáticos do tipo AMX. Em 7.06 ppm é observado o hidrogênio **H_A** na forma de um duplo dubleto ($J_{AM} = 8.3$ Hz e $J_{AX} = 1.9$ Hz). Já o hidrogênio **H_M** é observado na forma de um dubleto em 6.99 ppm ($J_{MA} = 8.3$ Hz) e o hidrogênio **H_X** é observado em 6.79 ppm, na forma de um dubleto ($J_{XA} = 1.9$ Hz). Os quatro hidrogênios **H_C** do grupo $-OCH_2-$ são observados como dois tripletos parcialmente sobrepostos, com deslocamento químico em 3.98 ppm. O hidrogênio acetilênico **H_B** encontra-se em 2.99 ppm e os demais grupos metilênicos ($-CH_2-$) da cadeia alcóxi aparecem entre 1.84 e 1.26 ppm, sendo que os três hidrogênios do grupo $-CH_3$ (**H_D**) são observados como um triplo em 0.88 ppm.

A caracterização do alcino **30** foi realizada através da análise de RMN-¹H, conforme figura 30 abaixo.

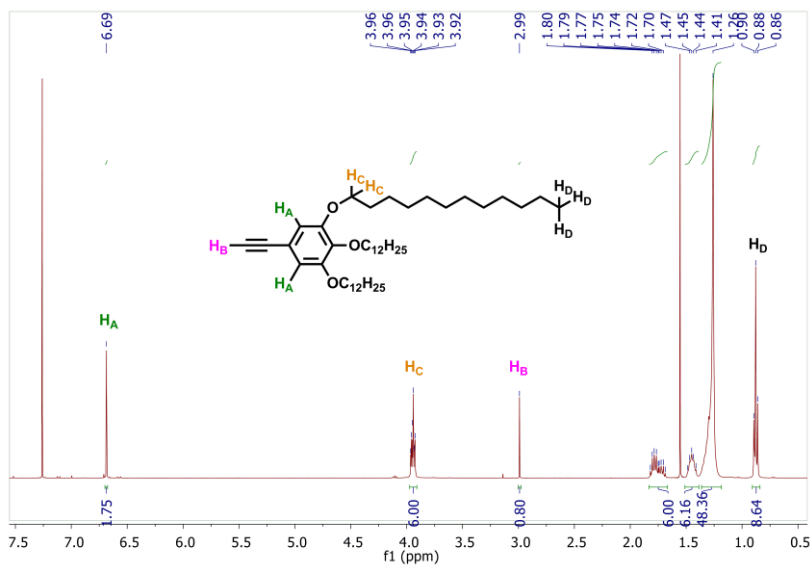


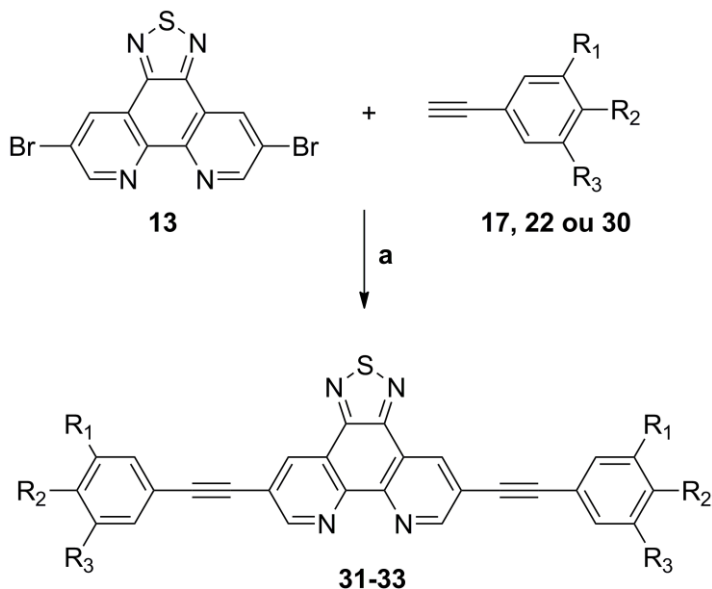
Figura 30. Espectro de RMN-¹H para o alcino **30**, 1,2,3-*tris*(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

O alcino **30** apresenta um sistema do tipo A₂ para os dois hidrogênios aromáticos **H_A**, onde os mesmos são observados na forma de um singlete, com deslocamento químico igual a 6.70 ppm. Os seis hidrogênios **H_C**, vizinhos ao oxigênio da cadeia alcóxi ($-OCH_2-$)

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

apresentam-se como um multipeto localizado em 3.94 ppm. O hidrogênio **H_B**, acetilênico, é observado como um singlete em 2.99 ppm e os demais hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$) da cadeia alcóxi encontram-se na região entre 1.80 e 1.26 ppm, destacando-se os hidrogênios **H_D**, do grupamento metila do final da cadeia, apresentados na forma de um tripleto, centralizado em 0.88 ppm.

A fim de se sintetizar as moléculas-alvo, a reação de acoplamento de Sonogashira é realizada de acordo com o esquema 7.



<p>17 e 31: R₁, R₃ = H; R₂ = OC₁₂H₂₅ 22 e 32: R₁, R₂ = OC₁₂H₂₅; R₃ = H 30 e 33: R₁, R₂, R₃ = OC₁₂H₂₅</p>
--

Esquema 7. Síntese dos compostos **31-33**. a) Pd(PPh₃)₄, CuI, trietilamina e tetrahydrofurano.

Os compostos finais **31-33** são sintetizados através da reação de acoplamento de Sonogashira⁶¹, utilizando-se Pd(0) (Pd(Ph₃)₄) e Cu(I). Esta mesma reação foi realizada utilizando-se Pd(II), baseada no

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

trabalho de Cardinaels e colaboradores,⁷⁰ porém não foi observada a formação das moléculas-alvo desejadas. Somente ao se utilizar ao Pd(0), a formação das moléculas-alvo foi observada, porém não foram obtidos bons rendimentos (10 – 39%). Foi possível observar a mistura dos reagentes de partida, o produto monosubstituído e o dissubstituído, os quais foram separados e caracterizados. Essa reação não ocorre de forma rápida como a maior parte dos acoplamentos cruzados de Sonogashira. Para a formação dos compostos **31-33** foram necessários sete dias de reação, a 65 °C, sob atmosfera de argônio. São diversas as variáveis que podem influenciar o curso desta reação. Quando realizada a mesma reação na presença de Pd(II), não foi observada a formação de produtos de acoplamento cruzado, apenas o produto de homoacoplamento. Ainda, o catalisador de paládio(0) apresenta sensibilidade a umidade, luz e calor. Para evitar a degradação do catalisador, se faz necessário utilizar atmosfera inerte, solventes previamente tratados e proteção contra luminosidade. E, talvez a mais decisiva, é a facilidade que a fenantrolina apresenta em formar complexos metálicos, especialmente com paládio e platina. A formação de complexos entre o ligante dibromado TDPHEN (**13**) e o paládio (II), oxidado, diminuiria a quantidade de paládio disponível para catalisar a reação e a reatividade da fenantrolina, fazendo com que a mesma reagisse de forma muito mais lenta. Desta forma, a reação se processaria de forma mais lenta, uma vez que o Pd(II) teria que ser reduzido à Pd(0) para que o produto da reação de acoplamento fosse formado.

A caracterização dos compostos finais **31-33** é feita através da análise dos espectros de RMN-¹H, apresentados nas figuras 31-34, abaixo.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

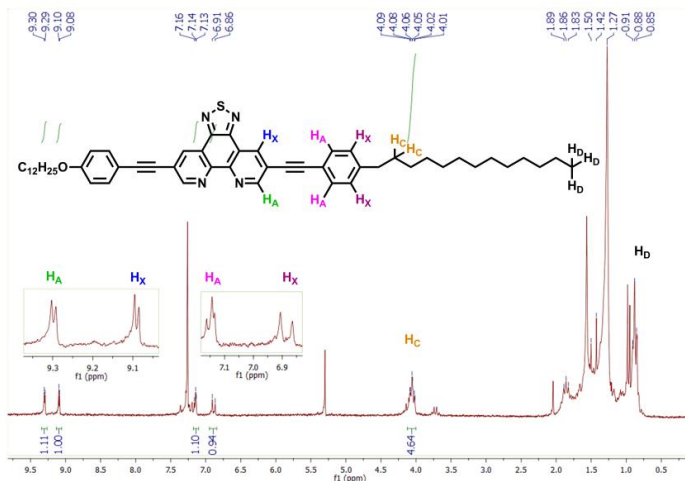


Figura 31. Espectro de RMN-¹H para o composto final **31**, 5,10-bis((4-(dodeciloxi)fenil)etnil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Devido ao eixo de simetria da molécula **31**, são apresentados e discutidos apenas os hidrogênios situados ao lado direito deste eixo, uma vez que os outros hidrogênios são equivalentes. Na região entre 9.30 e 9.05 ppm é possível observar o sistema de spin A₂X₂ para os hidrogênios da unidade fenantrolínica central. O H_A fenantrolínico apresenta-se na forma de um dubleto em 9.30 ppm ($J_{AX} = 2.2$ Hz) e o H_X fenantrolínico como um dubleto em 9.09 ppm ($J_{XA} = 2.2$ Hz). Já os hidrogênios do anel benzênico, oriundo do acetileno, têm um sistema de spin do tipo A₂X₂, onde os hidrogênios H_A se apresentam como um dubleto centralizado em 7.14 ($J_{AX} = 8.3$ Hz) e os hidrogênios H_X, se apresentam como um dubleto, localizado em 6.89 ppm ($J_{XA} = 8.3$ Hz). Os quatro hidrogênios H_C do grupo -OCH₂- são observados como um multipeto, com deslocamento químico em 4.05 ppm. Os demais hidrogênios metilênicos (-CH₂-) da cadeia alcóxi aparecem entre 1.89 e 1.26 ppm, sendo que os seis hidrogênios do grupo -CH₃ (H_D) são observados como um multipeto em 0.88 ppm. Devido à baixa solubilidade deste material, o espectro de RMN-¹³C não foi obtido.

O espectro de RMN-¹H do composto final **32** é apresentado na figura 32.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

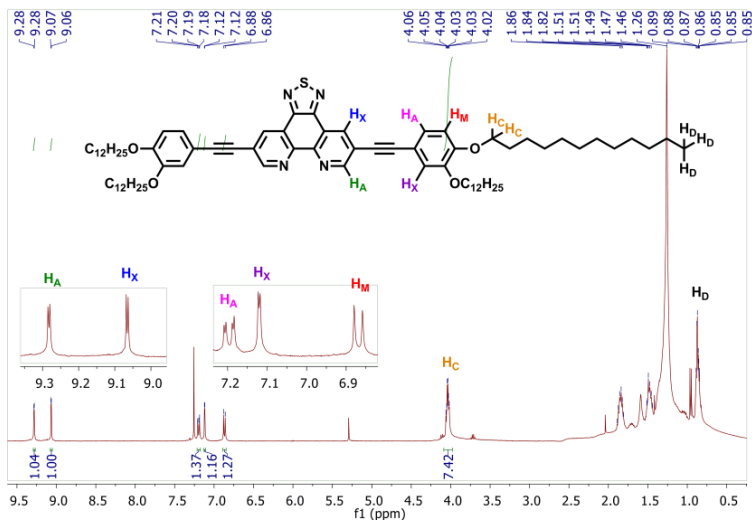


Figura 32. Espectro de RMN-¹H para o composto final **32**, 5,10-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etnil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina em clorofórmio deuterado (400 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 9.35 e 9.0 ppm e 7.20 e 6.80 ppm.

Devido ao eixo de simetria da molécula **32**, são apresentados e discutidos apenas os hidrogênios situados ao lado direito deste eixo, uma vez que os outros hidrogênios são equivalentes. Na região entre 9.35 e 9.0 ppm é possível observar o sistema de spin A_2X_2 para os hidrogênios da unidade fenantrolínica central. O H_A fenantrolínico apresenta-se na forma de um dubleto em 9.28 ppm ($J_{AX} = 2.1$ Hz) e o H_X fenantrolínico como um dubleto em 9.07 ppm ($J_{XA} = 2.1$ Hz). Já os hidrogênios do anel benzênico, oriundo do acetileno, têm um sistema de spin do tipo AMX, onde os hidrogênios H_A se apresentam como um duplo dubleto centralizado em 7.20 ppm ($J_{AM} = 8.3$ Hz e $J_{AX} = 1.9$ Hz). Já os hidrogênios H_X , se apresentam como um dubleto, localizado em 7.12 ppm ($J_{XA} = 1.9$ Hz) e, os hidrogênios H_M como outro dubleto localizado em 6.87 ppm ($J_{MA} = 8.3$ Hz). Os oito hidrogênios H_C do grupo $-OCH_2-$ são observados como um multipeto, com deslocamento químico em 4.04 ppm. Os demais hidrogênios metilênicos ($-CH_2-$) da cadeia alcóxi aparecem entre 1.86 e 1.26 ppm, sendo que os doze hidrogênios do grupo $-CH_3$ (H_D) são observados como um multipeto em 0.87 ppm.

A figura 33 apresenta o RMN-¹H para o composto **33**.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

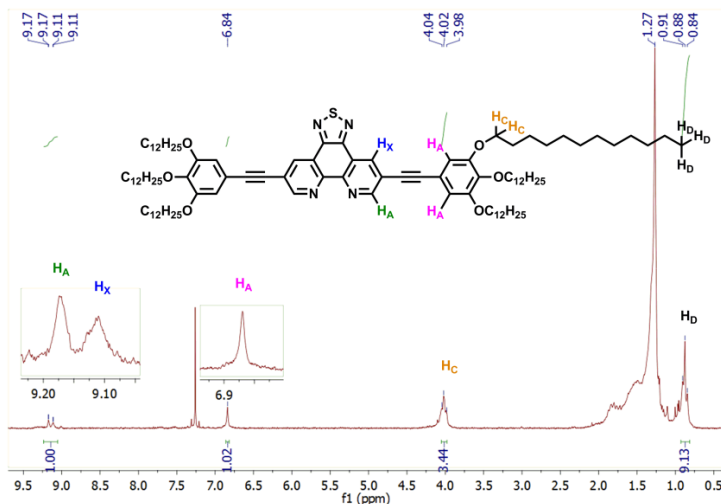


Figura 33. Espectro de RMN-¹H para o composto final **33**, em cloróformio deuterado (200 MHz). Acima, a ampliação da região aromática entre 9.20 e 9.10 ppm e 6.84 ppm.

Devido ao eixo de simetria da molécula **33**, são apresentados e discutidos apenas os hidrogênios situados ao lado direito deste eixo, uma vez que os outros hidrogênios são equivalentes. Através da análise do espectro de RMN-¹H para o composto final **33**, apresentado na figura 33, a caracterização para o mesmo pode ser feita. Em 9.17 e 9.11 ppm são observados os dois dubletos dos hidrogênios **H_A** e **H_X** do sistema de spin A_2X_2 ($J_{AX} = J_{XA} = 0.7$ Hz), oriundos do anel fenantrolínico central. Em 6.84 ppm é observado o singlete referente aos hidrogênios **H_A** do anel benzênico acetilênico, do sistema de spin A_2 . Em 4.02 ppm é observado um multipletto referente aos doze hidrogênios **H_C** do grupo $-OCH_2-$ e os demais hidrogênios metilênicos ($-CH_2-$) da cadeia alcóxi aparecem entre 1.88 e 1.26 ppm, sendo que os dezoito hidrogênios do grupo $-CH_3$ (**H_D**) são observados como um multipletto em 0.88 ppm. Devido à baixa solubilidade deste material, o espectro de RMN-¹³C não foi obtido.

Ainda, com o intuito de melhor caracterizar os compostos finais desta série, a análise de espectrometria de massas de alta resolução foi realizada (HRMS) e os dados obtidos são apresentados na tabela 3 abaixo.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Tabela 3. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas (HRMS) para os compostos finais **31-33**.

Composto	Fórmula Molecular (M+H)	Massa_{Calc.} (M+H)	Massa_{Enc.} (M+H)
31	$C_{52}H_{62}N_4O_2S$	807.4666	807.4663
32	$C_{76}H_{110}N_4O_4S$	1175.8321	1175.8308
33	$C_{100}H_{158}N_4O_6S$	1545.2008	1545.2005

Os espectros de massas de alta resolução (HRMS) foram obtidos através da injeção de soluções em clorofórmio dos respectivos compostos, diluídas em metanol, em um equipamento MicroTof com fonte de ionização do tipo APPI.

4.2. Estudo das Propriedades Térmicas

As moléculas-alvo deste trabalho foram sintetizadas com o propósito de apresentarem propriedades líquido-cristalinas. Porém, ao se analisar as amostras sob um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), foram observadas apenas a fusão das mesmas. O que se pode concluir a respeito, é que, apesar das moléculas serem anisométricas, não houve interações intermoleculares que favorecessem a formação do mesomorfismo. As moléculas apresentadas na figura 34 (a) e (b), sintetizadas por Bousquet e Bruce⁷⁸ e Cardinaels *et. al.*,⁷⁰ são derivadas da 1,10-fenantrolina e apresentam comportamento líquido-cristalino, com mesofases esmética C, esmética A, Nemática, Cúbica, Colunar Hexagonal e Colunar Retangular.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

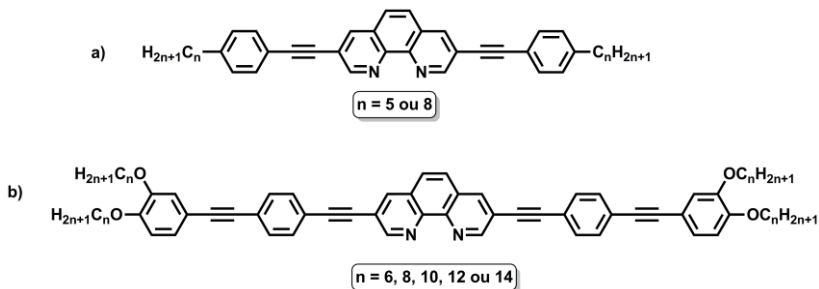


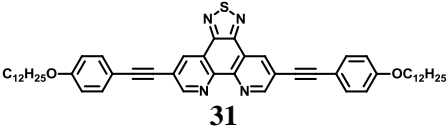
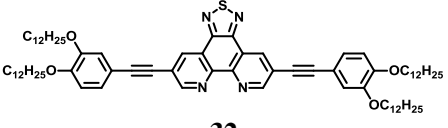
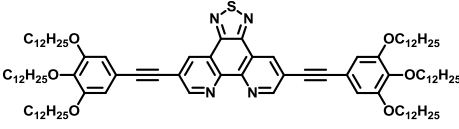
Figura 34. Moléculas derivadas da 1,10-fenantrolina. a) sintetizadas por Bousquet e Bruce e b) e por Cardinaels *et. al.*

Quando estas moléculas, apresentadas na figura 34, são comparadas com as moléculas sintetizadas, é observado que o heterociclo 1,2,5-tiadiazol deve ter influenciado tanto no momento de dipolo da molécula quanto na organização em relação ao empacotamento das fases, alterando assim estas propriedades e ocasionando a falta de mesomorfismo. Ainda, quando comparadas com a molécula da figura 34 (b) que contém doze carbonos nas cadeias laterais, podemos ver que a mesma forma um cristal líquido catenar (anisometria calamítica com propriedades líquido-cristalinas de anisometrias discóticas), apresentando mesofases colunares retangular e hexagonal, enquanto que a molécula **32**, que contém um anel benzênico e um grupo conector $C\equiv C$ a menos, não apresenta comportamento mesomórfico. Apesar da molécula **32** também apresentar uma anisometria calamítica semelhante, é clara a influência do heterociclo.

A tabela 4 apresenta as temperaturas de decomposição dos compostos finais **31-33**.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Tabela 4. Temperaturas de decomposição para as moléculas-alvo **31-33**.

Composto	T _{dec} ^a
 <p>31</p>	245 °C
 <p>32</p>	360 °C
 <p>33</p>	253 °C

^a Temperaturas (°C) determinadas por TGA, no início da decomposição, sob atmosfera de nitrogênio (10 °C.min⁻¹).

Os compostos finais de **31-33** apresentam elevados pontos de fusão (com decomposição para os compostos **31** e **33**), pois apresentam elevado peso molecular. As cadeias laterais não foram suficientes para contribuir no abaixamento dos pontos de fusão, conforme esperado. Ainda, alguma interação intermolecular através do heterociclo 1,2,5-tiadiazol deve estar ocorrendo, de forma que o empacotamento das moléculas não é favorecido e, a elevar as temperaturas de transição de fase.

As temperaturas de decomposição, sob atmosfera de nitrogênio, encontram-se na faixa entre 245 – 360 °C, onde é possível afirmar que os compostos apresentam também uma boa estabilidade térmica. O composto **31** é o menos estável, e o composto **32** o mais estável termicamente.

4.3. Estudo das Propriedades Luminescentes

A fim de se caracterizar as propriedades luminescentes dos compostos **31-33**, esses compostos tiveram seus espectros de absorção na região do UV-vis e emissão fluorescente obtidos em solução de clorofórmio. A figura 35 apresenta o espectro de absorção para os compostos **31-33**.

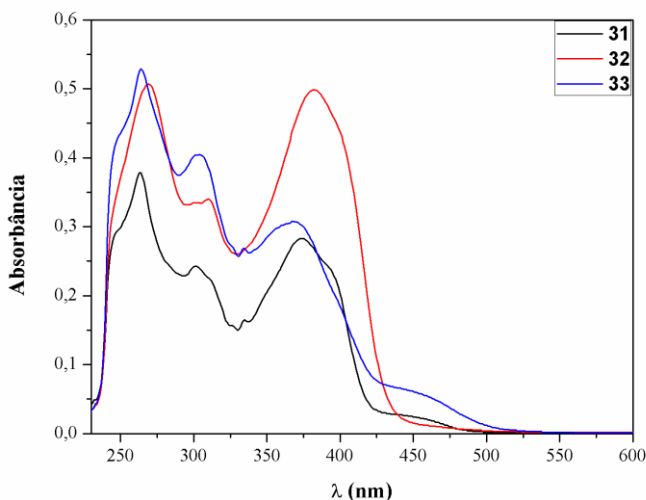


Figura 35. Espectro de absorção no UV-vis para os compostos finais **31-33**, em solução de clorofórmio ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L).

Para a realização das análises de absorção de UV-vis e emissão fluorescente, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio, de modo a obter-se uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo então diluídas a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, a fim de se obter o seu espectro de absorção de UV-vis.

Uma vez realizada essa medida, se fez necessário a escolha de um padrão de emissão, a fim de se comparar as propriedades luminescentes de ambos. Dentre os padrões disponíveis, foi escolhido o 4,7-bis(feniletinil)-1,2,5-benzotiadiazol. O comprimento de onda de excitação utilizado foi aquele cuja absorção dos materiais é semelhante. De acordo com as bandas de absorção desses compostos, foi escolhida a

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

região de excitação para se realizar a medida de emissão fluorescente. Para os compostos **31** e **33** a região escolhida para a excitação foi de 390 nm, a qual as amostras e o padrão possuem uma boa correlação. Já para o composto **32**, a região escolhida foi 410 nm. Assim, é realizada uma comparação entre a intensidade da fluorescência dos compostos enquanto estes absorvem aproximadamente a mesma quantidade de fótons. A figura 36 apresenta o espectro de emissão fluorescente dos compostos **31-33**.

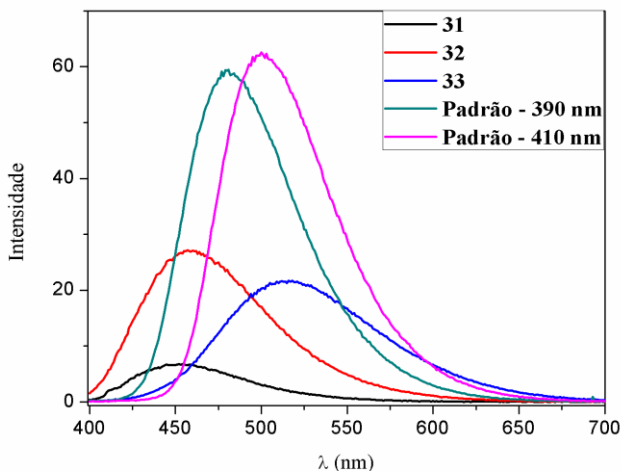


Figura 36. Espectro de emissão obtidos em solução de clorofórmio através da excitação em 390 nm para os compostos **31** e **33** e, em 410 nm para o composto **32**. O padrão foi utilizado em solução de clorofórmio e excitado em 390 e 410 nm.

A tabela 5 apresenta de forma resumida os dados obtidos a partir das análises de absorção de UV-vis e emissão fluorescente, onde são expressos os valores de comprimento de onda de absorvância máxima ($\lambda_{\text{abs.máx}}$), comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{\text{em.máx}}$), coeficiente de absorvidade molar (ϵ), deslocamento de Stokes (nm) e o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F).

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

Tabela 5. Propriedades espectroscópicas de UV-vis e emissão fluorescente dos compostos finais **31-33**.

Compostos	$\lambda_{\text{abs.máx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.máx}}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Stokes (nm)	Φ_F
31	375	454	28300	79	0,044
32	382	457	49900	75	0,18
33	368	516	30800	148	0,19

^a Rendimentos Quânticos de Fluorescência medidos em CHCl₃ (1,0 x 10⁻⁵ M) estimados utilizando-se 4,7-*bis*(feniletinil)-1,2,5-benzotiadiazol como padrão ($\phi_F = 0.37$ em clorofórmio).

Observando-se o espectro de absorção, na figura 35, é possível observar que a região de absorção para os compostos **31-33** encontra-se entre 342 – 495 nm aproximadamente, com elevada absorvidade molar, referente às transições $\pi-\pi^*$. O composto **32** apresenta maior absorvidade molar e absorção mais deslocada para a região do vermelho. Isto pode ser um indicativo de uma substancial deslocalização de elétrons através dos grupos conectores acetilênicos quando comparada aos outros compostos.⁹⁰ Apesar de apresentarem grupos acetilênicos diferindo apenas no número de cadeias alcóxi, a substituição 3,4- na parte acetilênica quando comparada com a 4- e a 3,4,5-, foi a que apresentou a banda mais deslocada. Os deslocamentos de Stokes foram calculados a partir da diferença entre os máximos de absorção e de emissão, apresentando valores entre 75 – 148 nm, sendo o maior valor correspondente ao composto **33**, valor ao qual devido à polaridade da molécula, pode haver um dipolo maior e um caráter de transferência de carga em seu estado excitado⁷⁹.

A unidade 1,10-fenantrolina, sem modificações químicas, apresenta fraca emissão fluorescente, com rendimento quântico de fluorescência igual a 0,0087 em diclorometano a temperatura ambiente. A substituição simétrica do sistema aromático da fenantrolina nas posições 2,9- e 4,7- são estratégias comumente adotadas, enquanto que as substituições nas posições 3,8- e 5,6- são menos comuns.⁷⁷ Duas das moléculas sintetizadas apresentaram bons rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F), relativos ao padrão 4,7-*bis*(feniletinil)-1,2,5-benzotiadiazol, os quais foram medidos em solução de clorofórmio e os valores estimados encontram-se entre 0,044 - 0,19 (4 – 19%). Estes

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

compostos são melhores fluoróforos que a 1,10-fenantrolina, destacando-se os compostos **32** e **33**. Uma possível explicação para o baixo rendimento quântico para o composto **31**, quando comparado com seus análogos, pode ser uma menor conjugação eletrônica com a parte aromática. Uma vez que a diferença entre as moléculas consiste apenas no número de cadeias alcóxi, o que pode estar acontecendo é que devido a uma maior velocidade de rotação da ligação entre o carbono da parte fenantrolínica e o carbono da tripla ligação ($-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), a unidade que apresenta apenas uma cadeia alcóxi tem mais liberdade de rotação, quebrando a linearidade necessária para uma conjugação efetiva. Já as moléculas com mais cadeias alcóxi têm menos liberdade de rotação, fazendo com que a linearidade seja mais efetiva, ampliando (ou mantendo) a conjugação π do sistema.

Capítulo 3: Compostos Luminescentes Derivados da Fenantrolina

5. CONCLUSÃO

Três compostos finais derivados da 1,10-fenantrolina, com substituição simétrica nas posições 3,8- da unidade fenantrolínica (uma das menos comuns para a unidade 1,10-fenantrolina) contendo grupos fenilacetilênicos, substituídos com cadeias alcóxi de doze carbonos como grupos laterais, foram sintetizados com baixos rendimentos e caracterizados através das técnicas espectrométricas de RMN-¹H e RMN-¹³C, IV e HRMS. Suas propriedades térmicas foram investigadas através das análises de MOLP (ponto de fusão) e análise termogravimétrica (estabilidade térmica) e suas propriedades ópticas foram investigadas através de espectroscopia de absorção de UV-vis e emissão de fluorescência em solução de clorofórmio.

As moléculas sintetizadas não apresentaram o comportamento líquido-cristalino, apesar de serem anisométricas. Algumas modificações deverão ser feitas a fim de se gerar o mesomorfismo a partir deste tipo de estruturas. Considerando-se que na literatura há cristais líquidos derivados da 1,10-fenantrolina, mas não há nenhum derivado do TDPHEN. Quando comparadas com as moléculas de Bousque e Bruce⁷⁸ e Tor e colaboradores⁷⁰, são observados indícios de que o heterociclo esteja influenciando no mesomorfismo. Uma possibilidade é que o heterociclo 1,2,5-tiadiazol esteja impedindo ou dificultando o empacotamento efetivo das moléculas ou, causando interações intermoleculares desfavoráveis ao arranjo líquido-cristalino calamítico ou catenar.

A unidade 1,10-fenantrolina, sem modificações químicas, apresenta fraca emissão fluorescente, com rendimento quântico de fluorescência igual a 0,0087 em diclorometano a temperatura ambiente. Entretanto, as moléculas sintetizadas apresentam propriedades luminescentes. Os rendimentos quânticos de fluorescência, quando comparados ao padrão 4,7-*bis*(feniletinil)-1,2,5-benzotiadiazol, são baixos, porém, estudos mais aprofundados e determinação do rendimento quântico absoluto deverão ser realizados para a publicação deste trabalho.

Capítulo 4:
Caracterização das Propriedades
Mesomórficas e Fotofísicas de
Heterociclos Contendo Enxofre

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

3. INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos são encontrados em muitos dos produtos utilizados hoje. Porém, para serem empregados nas mais diversas tecnologias e sistemas, precisam ser caracterizados, para que suas propriedades possam ser mais conhecidas e exploradas. Sendo assim, a etapa de caracterização dos materiais líquido-cristalinos se torna extremamente importante.

Heterociclos são de grande importância como unidades centrais em cristais líquidos devido a sua habilidade de promover dipolos laterais e/ou longitudinais combinados com mudanças na forma molecular. Cristais líquidos formados por heterociclos contendo enxofre, tais como tiadiazóis e tiazóis (figura 37) têm sido utilizados porque estes materiais podem apresentar diversas mesofases, tais como nemática^{91; 92}, esmética^{93; 94} e colunar⁹⁵. Esses heterociclos de cinco membros promovem algumas características favoráveis para aplicações em dispositivos eletroópticos entre outras, como baixa viscosidade, alta birrefringência e momentos de dipolo significantes (3.0 D para o tiadiazol e 1.6 D para o tiazol).⁹⁶

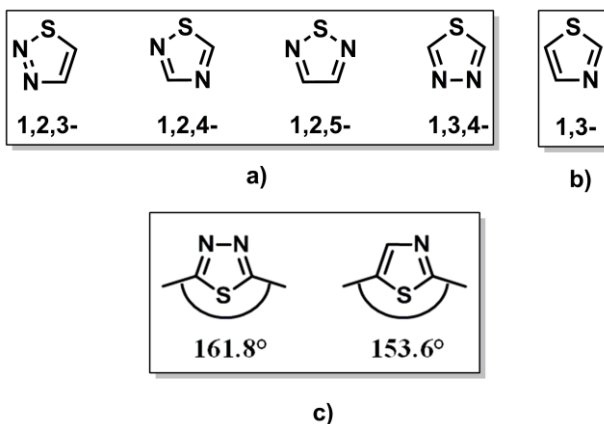


Figura 37. Isômeros tiadiazólicos e o 1,3-tiazol . a) Isômeros tiadiazólicos; b) 1,3-tiazol; c) ângulos de ligação entre as substituições nos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, respectivamente.

As moléculas apresentadas na figura 38 são derivadas dos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol e, serão estudadas de forma a

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

caracterizar seu comportamento líquido-cristalino e luminescente, através das técnicas de MOLP, TGA, DSC e XRD (para caracterização e estudo das mesofases) e absorção no UV-vis e emissão fluorescente (para a caracterização das propriedades luminescentes).

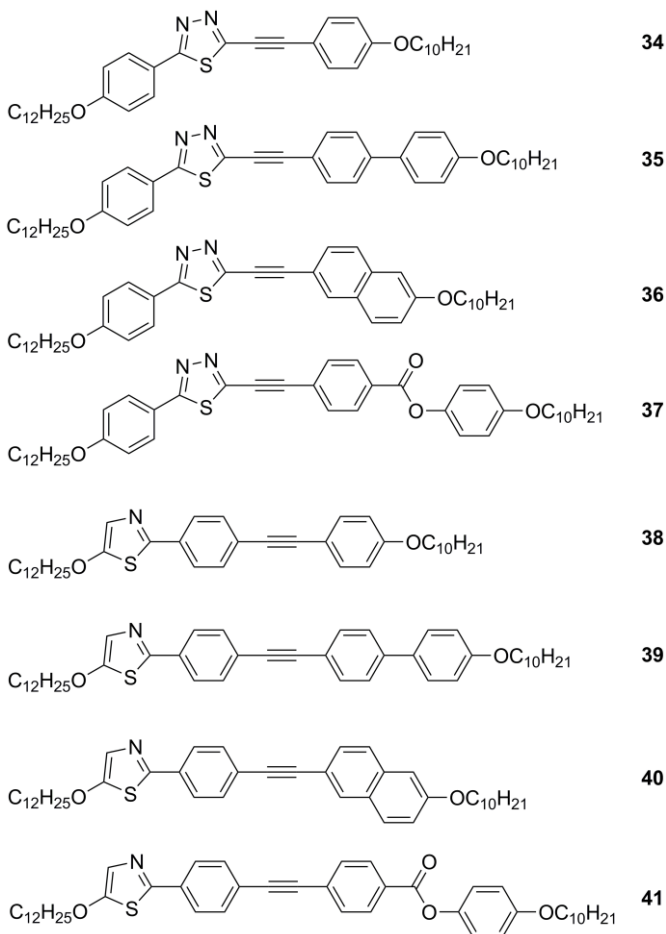


Figura 38. Moléculas derivadas dos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, objeto de estudo das propriedades líquido-cristalinas e luminescentes.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação de um heterociclo em uma molécula de um cristal líquido é de crucial importância no design e na síntese de materiais funcionais avançados, uma vez a introdução de heteroátomos pode variar a estrutura da fase, polaridade, geometria, luminescência e muitas outras propriedades.^{97; 98}

As moléculas escolhidas para serem estudadas são derivadas do 1,3,4-tiadiazol e do 1,3-tiazol, as quais apresentam os mesmos grupos laterais acetilênicos para as duas séries, a fim de que estes substituintes pudessem incrementar a conjugação π -estendida, a qual poderia levar a estruturas altamente ordenadas, apresentando luminescência e propriedades condutoras de maneira anisotrópica.^{99; 100} Estas moléculas foram sintetizadas, anteriormente, pelo próprio grupo de pesquisa.¹⁰¹

4.1. Estudo das Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compostos **34 – 41** foram estudadas através das técnicas de MOLP, TGA, DSC e XRD e, os dados obtidos são apresentados na tabela 6 abaixo.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Tabela 6. Temperaturas de transição de fase, entalpias e estabilidade térmica dos compostos **34 - 41**.

Composto	Transições de Fase - T [ΔH] ^a	T _{dec} ^b
34	Cr 90.4 [28.3] SmC 161.4 [7.1] ^c N 167.7 ^d I I 162.1 ^d N 158.8 [7.0] ^c SmC 79.4 [25.9] Cr	367
35	Cr 96.6 [28.5] SmC 243.5 [3.7] N 258.2 [1.4] I I 251.1 [1.5] N 239.3 [2.7] SmC 60.1 [15.7] Cr	412
36	Cr 82.1 [24.1] SmC 185.0 [3.6] N 198.2 [1.6] ^c 199.4 ^d I I 196.5 ^d N 184.8 [6.9] SmC 63.5 [19.3] Cr	396
37	Cr 103.0 [42.2] SmC 238.6 [3.5] I I 223.3 [1.9] SmC 52.5 [23.2] Cr	407
38	Cr 102.5 [36.9] Sm 108.9 [0.8] SmC 143.2 [3.9] N 150.0 [2.6] I I 148.8 [2.9] N 141.7 [3.9] SmC 107.6 [1.5] Sm 83.9 [34.4] Cr	315
39	Cr 109.9 [13.9] Sm' 165.3 [0.9] Sm 192.2 [3.0] SmC 239.6 [3.9] N 246.8 [0.6] I I 240.2 [1.0] N 234.5 [3.3] SmC 189.3 [2.7] Sm 162.7 [0.9] Sm' 62.3 [21.4] Cr	317
40	Cr 106.9 [25.6] SmC 154.6 [1.8] N 178.5 [1.6] I I 177.0 [1.8] N 154.1 [1.8] SmC 97.4 [30.6] Cr	330
41	Cr 119.0 [42.4] SmC 217.6 [0.9] N 232.3 [0.6] I I 227.0 [0.6] N 215.6 [0.8] SmC 104.8 [3.5] (Sm) ^e 84.3 [28.6] Cr	306

^a Temperaturas de transição (°C) e entalpias de transição (kJ.mol⁻¹) determinadas por DSC (picos das temperaturas) durante os ciclos de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) (10 °C.min⁻¹, exceto para o **36** (5 °C.min⁻¹)); transições Cr–Cr foram omitidas para melhor visualização. Cr = cristal; Sm e Sm' = fases esméticas não identificadas; SmC = esmética C; N = fase nemática; I = líquido isotrópico. ^b Temperaturas (°C) determinadas por TGA, onset da decomposição sob atmosfera de nitrogênio (10 °C.min⁻¹). ^c Entalpia das transições SmC/N/I sobrepostas. ^d Observado no MOLP. ^e Fase monotrópica.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Observando-se a tabela acima é possível notar que todos os compostos apresentam comportamento líquido-cristalino esméctico e nemático, havendo a predominância da mesofase SmC. Apenas o composto **37** não apresentou mesofase nemática e, o composto **34** apresentou uma estreita faixa de mesomorfismo nemático, observado somente através da análise de MOLP. A maior parte dos compostos apresenta mesomorfismo enantitrópico, com exceção do composto **41**, que apresenta uma mesofase Sm não indexada monotrópica. Ainda, todos os compostos apresentam boa estabilidade térmica, com temperaturas de decomposição superiores a 306 °C, sendo que a série dos tiadiazóis **34 – 37** apresenta maior estabilidade térmica quando comparada a série dos tiazóis **38 – 41**.

Para a série dos compostos derivados do heterociclo 1,3,4-tiadiazol (**34 – 37**) foram observadas somente as mesofases SmC e N, com amplas faixas de mesomorfismo SmC, estabilizado essa mesofase a temperaturas mais elevadas com o auxílio da curvatura que a unidade central proporciona as moléculas, favorecendo o arranjo mais inclinado. Já a série dos compostos derivados do heterociclo 1,3-tiazol (**38 – 41**) é mais polimórfica, onde também foram observadas as mesofases SmC e N, porém houve o aparecimento de duas mesofases mais organizadas abaixo da SmC, chamadas de Sm e Sm', as quais não puderam ser devidamente caracterizadas através das técnicas disponíveis.

De modo geral, as moléculas da série tiadiazólica (**34 – 37**) apresentaram pontos de fusão menores em relação à série tiazólica, o que representa que as interações laterais na primeira são menores que na segunda, uma vez que a massa molecular dos análogos em cada série é semelhante. Quanto aos pontos de clareamento não há homogeneidade em comparação às duas séries.

Os substituintes acetilênicos aumentam ou diminuem a estabilidade das mesofases de acordo com as suas interações laterais, planaridade e tamanho/volume. Na série dos tiadiazóis (**34 – 37**) e dos tiazóis (**38 – 41**), o substituinte acetilênico contendo o grupo bifenila é o que melhor estabiliza as mesofases, havendo a maior faixa de mesomorfismo para esses compostos devido ao núcleo aromático conjugado ser maior. Apesar de apresentar um núcleo aromático conjugado parecido com o da bifenila, os compostos com o grupo acetilênico derivado do naftaleno têm uma estabilidade de mesofase um pouco menor, devido à estrutura em escada da unidade naftalênica. Já o grupo acetilênico derivado do fenol é o que menos estabiliza as mesofases, com menor faixa de mesomorfismo. Já o substituinte

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

acetilênico contendo o grupo éster, não é capaz de estabilizar a mesofase nemática para a série dos tiadiazóis (37).

A figura 39 apresenta algumas texturas observadas para as transições de fase das moléculas estudadas.

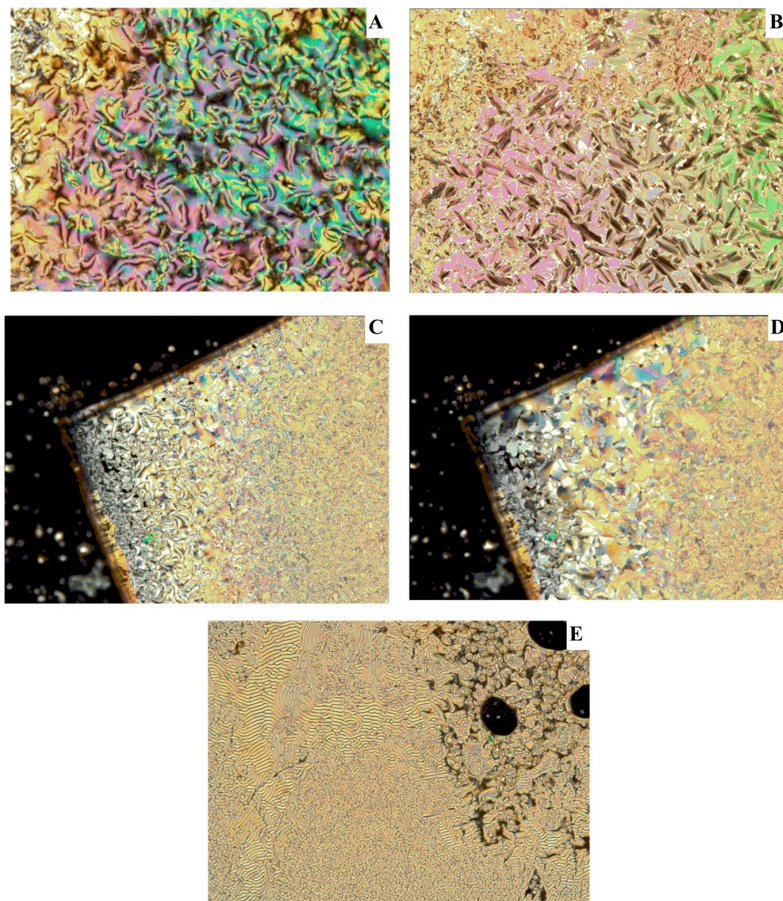


Figura 39. Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP (100x) obtidas no ciclo de resfriamento das amostras: (a) textura N *Schlieren* do composto **40** a 160.9 °C; (b) textura SmC *Schlieren* transitando para uma textura *fan shaped* do composto **40** a 149.6 °C; (c) e (d) apresentam a mesma região de texturas das fases Sm e Sm' do composto **40** a 169.3 °C e 160.8 °C, respectivamente. (e) Transição da fase nemática para a fase SmC, apresentando a textura *fingerprint* do composto **36** a 190.4 °C.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Alguns compostos foram estudados através de XRD e têm seus difratogramas apresentados na figura 40. Não foi possível realizar este estudo para todos os compostos devido à falta de amostra.

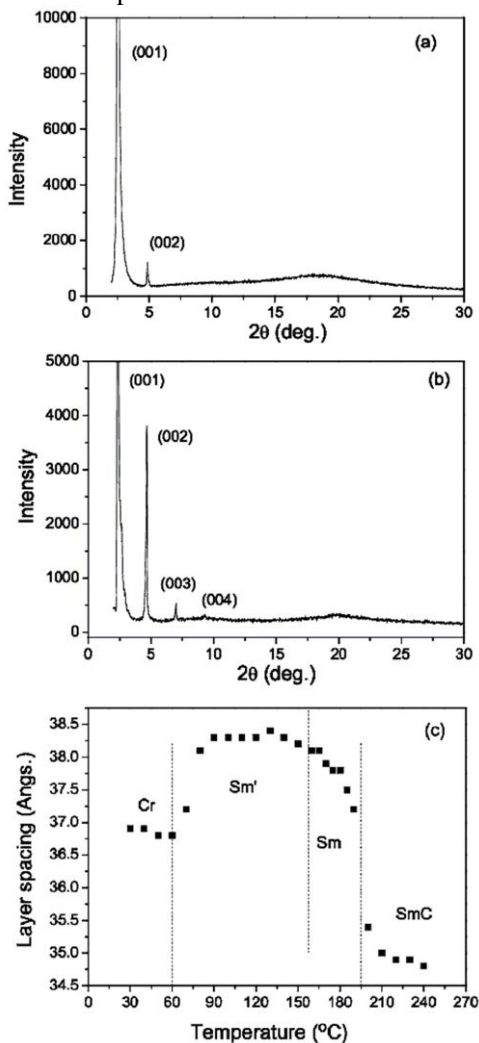


Figura 40. Difratogramas obtidos para o composto **37** a 200 °C na fase SmC (a) e **39** a 180 °C na fase Sm (b). Em (c) é apresentada a relação entre o espaçamento entre as camadas (*d*) em função da temperatura obtido por medidas de XRD do composto **39**.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Na figura 40(a) é observado o difratograma para o composto **37**, onde se tem dois padrões de reflexão bem definidos na região de baixo ângulo, que podem ser indexados como índices de Miller 001 e 002, sendo a sua relação d_{001}/d_{002} aproximadamente 2, indicando a organização em camadas *o e*, por consequência o padrão esmétrico a temperatura de 200 °C.

Com o auxílio do software ChemBio3D Ultra 12.0[®], minimizando as energias do composto **37** (método MM2), foi estimado o comprimento molecular na sua conformação mais estendida, o qual é de 47.5 Å. Aplicando-se a Lei de Bragg (equação 2) para o primeiro máximo, foi observado que a distância entre camadas (*d*) obtida é de 35.2 Å. Uma vez que há diferenças entre o comprimento molecular estimado e a distância entre as camadas (a qual deveria ser o comprimento da molécula) se pode concluir que as moléculas não se encontram na sua conformação mais estendida na mesofase, podendo estar inclinadas em relação à normal e/ou, ainda, que as suas cadeias alquílicas se encontram interdigitadas.⁷

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

Na figura 40(b) é observado o difratograma para o composto **39**, onde é possível verificar a presença de quatro picos de reflexão, indicando as camadas da mesofase possuem ordem de longo alcance. A relação entre os picos de reflexão também continua sendo de números inteiros, evidenciando a presença de mesofases esmétricas.

Na figura 40(c), a relação entre o espaçamento entre as camadas (*d*) e a temperatura indica que à medida que ocorre o resfriamento da amostra, há um aumento do espaçamento entre as camadas (*d*), indicando que as moléculas encontram-se mais verticalizadas. Em aproximadamente 195 °C é evidente essa verticalização, indicando que a amostra encontra-se numa mesofase mais organizada, porém não indexada *e*, aqui chamada de Sm. Já mudança para a mesofase Sm' é observada em aproximadamente 160 °C. A estabilização do espaçamento entre as camadas (*d*) ocorre entre 120 e 90 °C, onde este é cerca de 38.2 Å. Uma vez que este valor ainda é menor que o comprimento da molécula em sua forma mais estendida, acredita-se que a mesma possa estar em uma mesofase hexática de forma inclinada, não se apresentando de forma ortogonal.⁵

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

4.2. Estudo das Propriedades Luminescentes

A fim de se caracterizar as propriedades luminescentes dos compostos 34-41, das séries tiadiazólicas e tiazólicas, esses compostos tiveram seus espectros de absorção na região do UV-vis e fluorescência medidos em solução de clorofórmio, onde os dados obtidos são apresentados nas figuras 41 e 42 e, são resumidos na tabela 7.

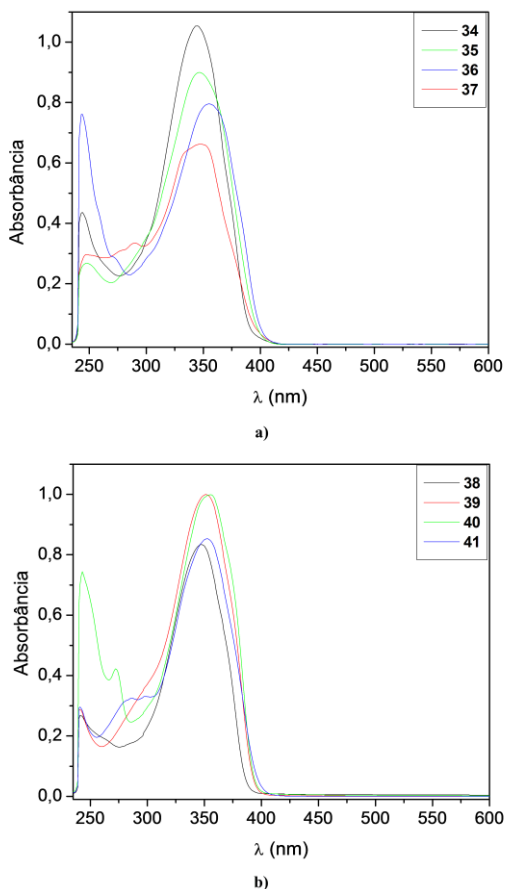
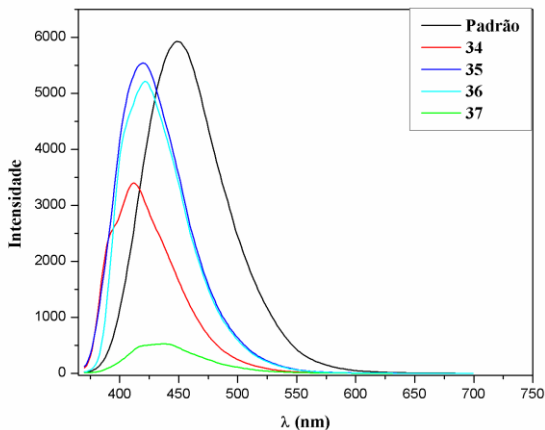
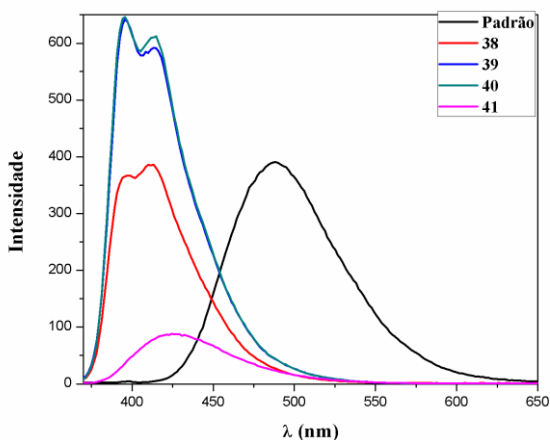


Figura 41. Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio (2.4×10^{-5} mol/L). a) Série do 1,3,4-tiadiazol. b) Série do 1,3-tiazol.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre



a)



b)

Figura 42. Espectro de emissão dos compostos **34 - 41** com excitação no comprimento de onda do máximo de absorção. Os espectros foram obtidos utilizando-se a mesma solução diluída empregada para as medidas de rendimento quântico. a) Série do 1,3,4-tiadiazol. b) 1,3-tiazol.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

Tabela 7. Propriedades fotofísicas em solução de clorofórmio dos compostos **34 - 41**, contendo os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol.

Composto	$\lambda_{\text{max. abs.}}$ / nm	$\lambda_{\text{max. em.}}$ / nm	Stokes / nm	Φ_F^a	ϵ (L/mol.cm)
34	345	412	67	0.209	4.4×10^4
35	347	419	72	0.367	3.8×10^4
36	355	421	66	0.332	3.3×10^4
37	349	436	87	0.0370	2.8×10^4
38	348	394 ^b e 406	58	0.330	3.5×10^4
39	351	395 e 414 ^b	44	0.520	4.2×10^4
40	356	395 e 414 ^b	39	0.529	4.2×10^4
41	353	427	74	0.0925	3.6×10^4

^a Rendimentos Quânticos de Fluorescência medidos em CHCl_3 (2.4×10^{-5} M) estimados utilizando-se sulfato de quinina como padrão ($\phi_F = 0.546$ em 1.0 M H_2SO_4). ^b Ombro.

De modo geral, de acordo com os dados observados nas figuras 41 e 42 e na tabela 7 é possível concluir que ambas as séries apresentam comportamento fotofísico semelhantes, onde os máximos das bandas de absorção encontram na região entre 345 – 356 nm e um deslocamento de Stokes entre 39 – 87 nm. Estes valores de deslocamento de Stokes aparecem devido a vários fatores, dentre eles por termalização do excesso de energia vibracional, efeitos de solventes, reações de estados excitados, formação de complexos e/ou transferência de energia.⁴³ As bandas de absorção apresentam elevados coeficientes molar de absorção (ϵ), em função das transições nas porções rígidas aromáticas e heteroaromáticas das moléculas ($2.8 - 4.4 \times 10^4$ L/mol.cm). Os compostos **34-41** exibem luminescência azul em solução, com máximos de emissão na região entre 394 – 436 nm.

O padrão para o estudo da emissão (sulfato de quinina 1.0 M em ácido sulfúrico) foi escolhido de acordo com a região de absorção máxima próxima a dos compostos em questão, para suas propriedades possam ser correlacionadas. Foram preparadas soluções com concentração igual a 2.4×10^{-5} mol/L, as quais foram diluídas de modo a

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

obterem absorvância igual a 0.500 ± 0.002 no comprimento de onda escolhido, de modo que esta absorvância seria a mesma do padrão neste mesmo comprimento de onda. Em seguida estas soluções foram diluídas dez vezes e foram utilizadas para os estudos de emissão e o cálculo de rendimento quântico¹⁰² (calculado através da equação 1, no capítulo 1). Idealmente os compostos deveriam apresentar uma absorvância aproximada de 0,04 a 0,05 para assim evitar desvios da lei de Lambert-Beer ou interferências de impurezas do próprio meio ou do próprio aparelho. Com exceção dos compostos com o substituinte acetilênico contendo o grupo éster (**37** e **41**), todos os demais compostos apresentaram bons rendimentos quânticos de fluorescência, com valores situados entre 21 – 37 % em relação ao padrão sulfato de quinina.

Quando comparados os compostos análogos em cada série, um padrão é observado. Para os derivados compostos contendo o grupamento éster (**37** e **41**) são os que apresentam o menor rendimento quântico de fluorescência das duas séries, sendo que o **37** é o que tem o menor rendimento para as duas séries. Acredita-se que este baixo rendimento quântico deve-se as transições $n-\pi^*$ do grupo carbonílico¹⁰³, que quebra a linearidade molecular e a diminui a efetividade da conjugação estendida (supressão da fluorescência), uma vez que possui efeito retirador de elétrons. Já os compostos com os substituintes bifenila e naftila são os que apresentam os maiores valores, ampliando a conjugação π .

Ainda a respeito das figuras 42 (a) e (b), é possível observar a influência da mudança de linearidade causada pelos heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, onde o primeiro causa um maior desvio, o que reflete nas propriedades luminescentes das duas séries. A série que contém o heterociclo 1,3,4-tiadiazol apresenta menor intensidade de emissão (menores rendimentos quânticos) enquanto que a série que apresenta o heterociclo 1,3-tiazol, mais linear, apresenta maior intensidade de emissão (maiores rendimentos quânticos).

O espectro de emissão para os compostos **34** e **38** foram medidos nas fases líquido-cristalinas e os resultados são apresentados na figura 43.

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

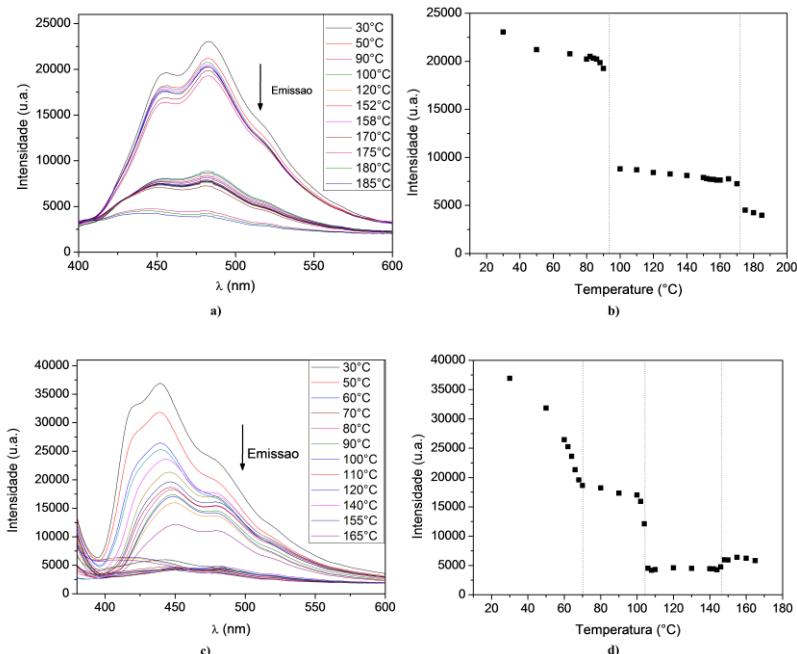


Figura 43. a) e c) Espectros de emissão medidos durante o aquecimento das amostras e b) e d) gráfico da intensidade de fluorescência do máximo comprimento de onda vs temperatura, para os compostos **34** e **38**, respectivamente. As linhas verticais nos gráficos indicam as transições de fase.

Em filme sólido, ambos os compostos exibiram bandas alargadas de emissão com ombros. Para o composto **34**, o comprimento de onda máximo é de 483 nm, com ombros localizados em 454 e 518 nm. Para o composto **38**, a emissão ocorre em 439 nm com ombros localizados em 420 e 478 nm. Este deslocamento da banda de emissão para a região do vermelho pode ser atribuído às interações eletrônicas intermoleculares da estrutura assim como a espessura do filme.¹⁰⁴ Através do aquecimento da amostra, os máximos das bandas de emissão não variaram significativamente, entretanto um pequeno deslocamento para a região do vermelho (~ 10 nm) do máximo de emissão é observado para o composto **38**, típico da formação de excímeros (referentes a transições $\pi-\pi^*$).¹⁰⁵ Para ambos os casos foi observado um decréscimo da intensidade de emissão em função de um aumento na temperatura. De fato, este comportamento é observado em estudos de emissão

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

dependente de temperatura em cristais líquidos, e isso acontece geralmente envolvendo fases colunares.^{104; 106; 107; 108; 109; 110} Há poucos exemplos na literatura envolvendo fases líquido-cristalinas calamíticas.^{85; 111}

O lado direito da figura 43 (b e d)), referentes aos compostos **34** e **38**, apresenta, respectivamente, os gráficos de emissão no máximo comprimento de onda de maior intensidade como função da temperatura. O decréscimo na intensidade da fluorescência deve-se ao grande número de agregados auto-supressores e processos térmicos não-radiativos que normalmente são esperados com o aumento da temperatura.^{106; 111} Em ambos os casos, as transições de fase são acompanhadas por uma drástica mudança na intensidade da fluorescência, devido ao rearranjo das moléculas dentro das fases. Para o composto **34**, um decréscimo significativo ocorre quando a amostra transita da fase cristal para a fase SmC, em aproximadamente 90 °C. Então, a intensidade permanece constante até que decai novamente acerca da transição da fase SmC para a fase N e da fase N para a fase líquido isotrópico em aproximadamente 165 °C.

Para o composto **38**, até uma transição cristal-cristal é evidente no gráfico. A intensidade da emissão cai acerca de 103 °C, onde ocorre a transição das fases Cr-Sm. A transição da fase Sm-SmC não é claramente observada no gráfico, provavelmente devido a similaridade das interações intermoleculares e proximidade das moléculas em ambas as fases. A evidência para este fato provém da baixa entalpia envolvida nesta transição (0.7 kJ/mol através de medidas de DSC). A transição SmC-N se apresenta no gráfico na região próxima a 145 °C, com um incremento da intensidade de emissão, que continua até a passagem para o estado líquido isotrópico. Uma explicação razoável para este fenômeno pode ser relacionada com as interações intermoleculares π -stacking, abundantemente presente nas fases esmétricas devido à forte interação intermolecular com a estrutura lamelar. Resultados similares foram obtidos para transições de fases hexagonal colunares para o líquido isotrópico.^{112; 113} Os dois resultados opostos encontrados para a transição SmC-N nas duas séries pode ser um indicativo da existência de fases hexáticas ordenadas presentes no composto **38**, o qual permite que as interações π -stacking ocorrem de forma mais efetiva que na série dos derivados do 1,3,4-tiadiazol, onde a mesofase SmC não é oriunda de uma mesofase esmétrica ordenada. É importante enfatizar que de acordo com o nosso conhecimento, é a primeira vez que este comportamento é

Capítulo 4: Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Fotofísicas de Heterociclos Contendo Enxofre

observado em transições de mesofases esmétricas em cristais líquidos calamíticos.

5. CONCLUSÃO

A caracterização das propriedades térmicas e luminescentes dos compostos **34** – **41** foram realizadas através das análises de MOLP, DSC, TGA, XRD, absorção no UV-vis e emissão fluorescente. Todos os compostos exibiram comportamento líquido-cristalino, com predominância de mesofases esmétricas C. A extensão do núcleo aromático pelos substituintes acetilênicos favoreceu a estabilidade de mesofases esmétricas, aparecendo inclusive mesofases esmétricas abaixo da mesofase SmC para a série dos compostos derivados do 1,3-tiazol. Os resultados obtidos não permitem que essas fases esmétricas sejam indexadas. Todos os compostos exibem luminescência azul em solução, no estado sólido e na amplitude da mesofase. Em solução, os compostos apresentam bons rendimentos quânticos, com valores entre 0.09 – 0.529. O experimento relacionando a emissão dependente da temperatura de cristais líquidos pode ser utilizado como uma ferramenta para o estudo das transições de fase devido ao rearranjo molecular da fase. A ampla faixa de mesofases organizadas, a luminescência e a boa estabilidade térmica destes compostos fazem com que esses sejam possíveis candidatos para aplicação em dispositivos emissores e uma alternativa para outros cristais líquidos calamíticos luminescentes.

**Capítulo 5: Compostos com
Propriedades Líquido-cristalinas
e/ou Luminescentes Derivados de
9,10-antraquinonas**

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

3. INTRODUÇÃO

A 9,10-antraquinona é uma molécula tricíclica que contém duas unidades de grupos carbonílicos retiradores de elétrons, fazendo deste centro uma molécula orgânica deficiente em elétrons com alta afinidade eletrônica e boa estabilidade térmica e eletroquímica.¹¹⁴ Ainda, sua estrutura permite inúmeras modificações covalentes⁵⁰, onde com a apropriada substituição/funcionalização do centro antraquinona algumas características ópticas podem ser moduladas, incluindo a fluorescência. Ainda apresentam alta atividade biológica e medicinal, onde algumas espécies funcionalizadas apresentam propriedades de comportamento alvo de DNA, anti-malária e anti-angiogênica.¹¹⁵

Antraquinonas de ocorrência natural apresentam múltiplas atividades biológicas e a ampla aplicação em indústrias farmacêuticas. Essas também são conhecidas como uma família de *photosensitizers*, que provavelmente são foto-geradores de espécies reativas de oxigênio.¹¹⁶

O centro 9,10-antraquinona tem se mostrado promissor como unidade geradora de materiais luminescentes, sendo também bastante empregada em corantes, degradação de materiais poliméricos, modelo para fotossíntese, intercalador do DNA, armazenamento e transmissão de dados, sondas biológicas e conversão de energia solar, a qual requer absorção e/ou emissão de luz de longo comprimento de onda, preferencialmente no infravermelho próximo, entre outros materiais orgânicos. Seus derivados apresentam ainda boa estabilidade química e térmica.^{49; 114; 117}

Moléculas orgânicas estendidas, intercalando um anel aromático e um alcino, têm sido foco de estudos, tanto na área científica quanto tecnológica, porque, devido ao seu sistema altamente conjugado, elas podem apresentar propriedades de semicondutores orgânicos e podem atuar como dispositivos emissores de luz, entre outras aplicações.¹¹⁸

Desta forma, as moléculas desta série foram planejadas para apresentar propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, a fim de se tornarem mais atrativas para aplicações tecnológicas. Para isto as moléculas apresentam como unidade central a 9,10-antraquinona, ligações triplas como grupos conectores, a fim de auxiliar também na conjugação efetiva e fluorescência¹¹⁹, e, cadeias laterais longas, de forma a promover um tamanho diferenciado da molécula, uma

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

modificação no momento dipolar da molécula e até mesmo o abaixamento do ponto de fusão.^{4; 120; 121} Estas moléculas são alongadas (figura 44) e possuem diferentes substituintes, de forma que o mesomorfismo e a luminescência se apresentem de forma diferenciada para cada caso.

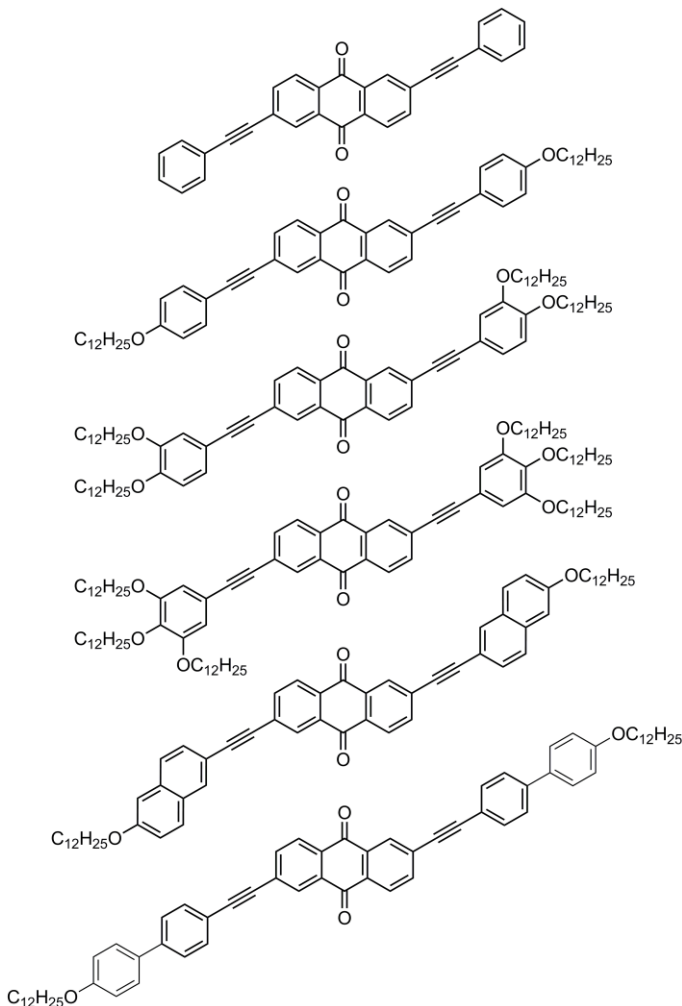


Figura 44. Moléculas-alvo derivadas da unidade central 9,10-antraquinona.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sínteses

Fazendo-se uma análise retrossintética das moléculas-alvo (figura 45) é possível observar que as mesmas serão sintetizadas na última etapa reacional através da reação de acoplamento cruzado de Sonogashira de um dihaleto de arila e grupos acetilênicos. Deste modo, a síntese das moléculas-alvo será realizada da seguinte forma: em uma primeira etapa serão sintetizados todos os acetilenos e a unidade central e a segunda etapa consiste no acoplamento destes intermediários a fim de se formarem os produtos finais.

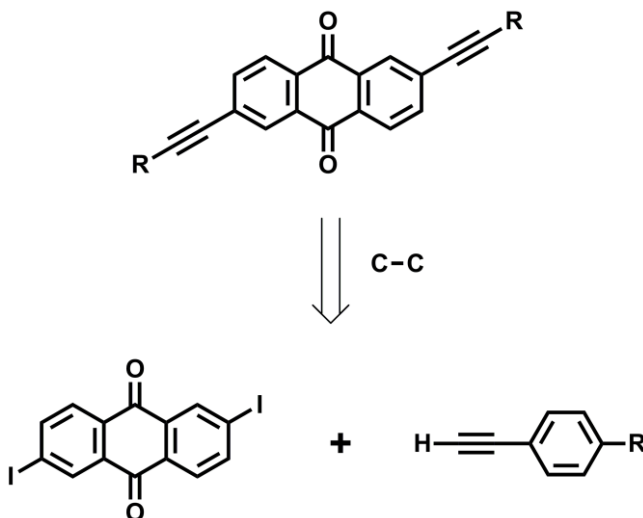


Figura 45. Análise retrossintética das moléculas-alvo contendo o centro 9,10-antraquinona como unidade central.

Os compostos-alvo foram planejados de modo a apresentarem estruturas alongadas, com anisometria do tipo calamítica, a qual pode levar a formação de mesofases do tipo esméticas ou nemáticas, típicas de cristais líquidos termotrópicos calamíticos. Ainda, a presença de

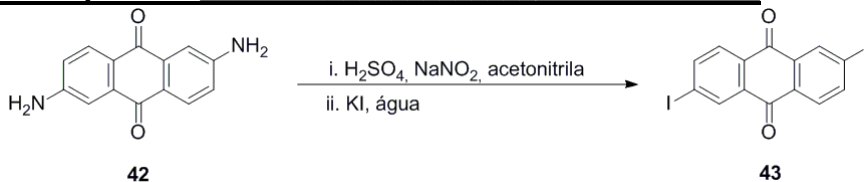
Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

grupos laterais variados se dá para o estudo e comparação destes substituintes e o seu efeito sobre o mesomorfismo e a luminescência. Sobre o mesomorfismo, a faixa de transição poderá ser alterada pela influência do grupo substituinte. Desta forma, poder-se-á verificar qual o melhor grupo para a formação de mesofases com faixas de transição mais amplas e pontos de fusão mais baixos, motivos pelos quais sua aplicação poderá ser facilitada. Sobre a luminescência, será possível observar qual grupo oferecerá uma conjugação mais estendida a estes sistemas, de forma a levar ao aumento do rendimento quântico, medida que expressa a eficiência da luminescência das moléculas estudadas.

A síntese inicia-se pela preparação da unidade central, derivada da 9,10-antraquinona. Uma vez que a unidade central desejada possui grupos nas posições 2,6- do centro 9,10-antraquinona, uma busca na literatura por metodologias que oferecessem essa substituição nestas posições desejadas foi iniciada. O trabalho de Murschell e Sutherland⁵⁰ e de Bisoyi e Kumar¹²², mostra a reação de formação do rufigalol, onde a partir do ácido gálico, em meio de ácido sulfúrico e microondas, através da reação de autocondensação do mesmo se obtém a unidade 9,10-antraquinona com seis grupos hidroxila livres. Desta forma, a primeira tentativa reacional foi realizar a autocondensação do ácido 4-bromobenzóico, em meio de ácido sulfúrico e microondas. Como o equipamento de microondas é do tipo sistema aberto, uma otimização seria necessária. Desta forma, vários experimentos foram conduzidos e em nenhum deles foi possível obter-se o composto desejado, mesmo operando-se em mais altas temperaturas e maior tempo de reação. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que o microondas não alcançou a mesma potência, uma vez que no trabalho dos autores supracitados o microondas utilizado é do tipo doméstico.

Então, a 2,6-diamino-9,10-antraquinona, adquirida comercialmente foi utilizada para o preparo da unidade central, de acordo com o esquema 8.^{123; 124}

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas



Esquema 8. Rota sintética para a preparação do composto **43** (2,6-diiodo-9,10-antraquinona).

O composto **43** foi sintetizado através da reação de diazotização do composto 2,6-diamino-9,10-antraquinona **42**, adquirida comercialmente, em meio de ácido sulfúrico e nitrito de sódio. O sal de diazônio aqui formado é então convertido no respectivo composto iodado **43** utilizando-se uma solução aquosa de iodeto potássio, com um rendimento de 50 %. O baixo rendimento dessa reação deve-se a baixa solubilidade do 2,6-diamino-9,10-antraquinona em acetonitrila. Outros solventes, como tetrahidrofurano e clorofórmio foram testados, porém não houve melhores rendimentos.

A caracterização do 2,6-diiodo-9,10-antraquinona foi realizada através de RMN-¹H, onde ampliação da área do seu espectro é apresentada na figura 46.

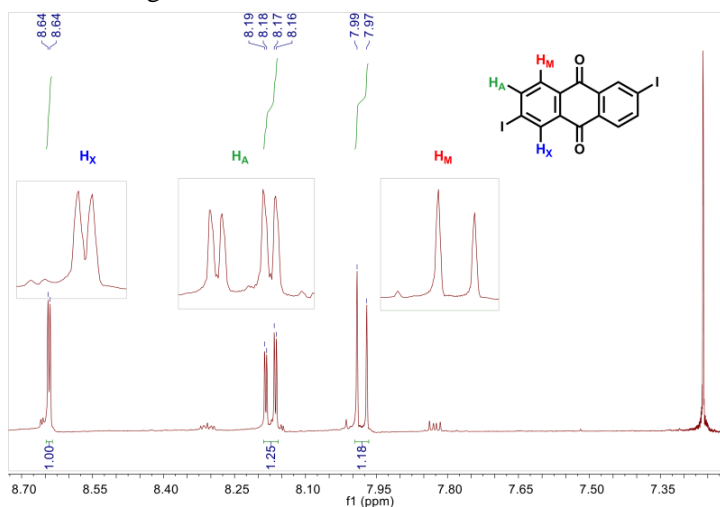


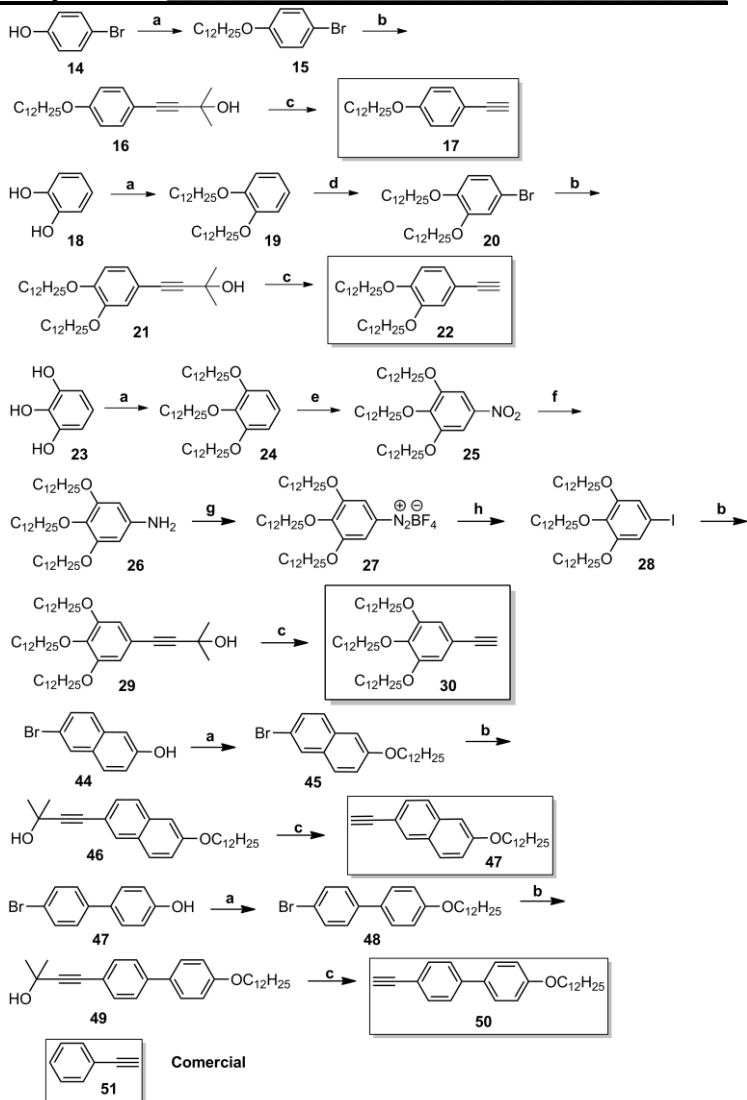
Figura 46. Ampliação da região aromática do espectro de RMN-¹H para o composto 2,6-diiodo-9,10-antraquinona (**43**), em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Observando-se a figura 46, é possível identificar três sinais na região aromática referentes aos hidrogênios da unidade antraquinona. O sistema de hidrogênios aromáticos apresentados pelo intermediário 2,6-diiodo-9,10-antraquinona (**43**) é do tipo AMX, onde os hidrogênios H_X apresentam-se na forma de um dubleto, com deslocamento químico em 8,64 ppm ($J_{XA} = 1.8$ Hz), os hidrogênios H_A apresentam-se na forma de um duplo dubleto com deslocamento químico igual a 8.18 ppm ($J_{AX} = 1.8$ Hz e $J_{AM} = 8.2$ Hz) e os hidrogênios H_M apresentam-se na forma de um dubleto, com deslocamento químico igual a 7.98 ppm ($J_{MA} = 8.2$ Hz). Ainda, nesta ampliação da região aromática é possível observar a presença de impurezas na amostra. Devido à baixa solubilidade, a purificação foi feita através de recristalização em tolueno, não sendo possível purificar o composto por coluna cromatográfica em sílica-gel para se obter melhores resultados. Entretanto, com a melhor solubilidade dos compostos finais, as impurezas presentes nesta etapa serão melhor purificadas na próxima etapa.

Uma vez preparado o intermediário **43** derivado da antraquinona, se faz necessário a síntese dos alcinos que serão acoplados a esse intermediário na última etapa reacional. O esquema 9 apresenta a síntese dos alcinos que serão utilizados nessa etapa.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas



Esquema 9. Rota sintética para a preparação dos alcinos terminais envolvidos na formação das moléculas-alvo, com exceção do alcino **50** (fenilacetileno), que é adquirido comercialmente. a) $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , butanona (ou DMF para os alcinos **22** e **30**); b) 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; c) $NaOH$, tolueno; d) NBS , sílica-gel, CH_2Cl_2 ; e) HNO_3 , $NaNO_2$, CH_2Cl_2 ; f) H_2 , Pd/C 10%, THF ; g) HBF_4 , $NaNO_2$, CH_2Cl_2 , THF , éter etílico; h) I_2 , 18-coroa-6, CH_3COOK , $CHCl_3$;

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

A síntese dos alcinos terminais, de modo geral, inicia-se pela reação de eterificação de Williamson, com a *O*-alquilação grupo -OH fenólico utilizando-se 1-bromododecano. Para os alcinos **22** e **30**, as etapas iniciais envolvem a introdução do grupamento haleto (bromo e iodo, respectivamente) na unidade fenólica, conforme já discutido anteriormente. Após a inserção dos haletos nas unidades **19** e **24**, as etapas reacionais seguintes envolvem o acoplamento de Sonogashira^{61; 89} dos haletos **15**, **20**, **28**, **45** e **48** com o álcool 2-metilbut-3-in-2-ol, reação catalisada por paládio(0) e Cu(I), cujo mecanismo já foi apresentado na figura 26. Uma vez preparados os intermediários **16**, **21**, **29**, **46** e **49**, os mesmos foram submetidos à reação de desproteção, em meio de hidróxido de sódio e tolueno, num sistema de microdestilação. O mecanismo de desproteção é apresentado de forma genérica na figura 46.

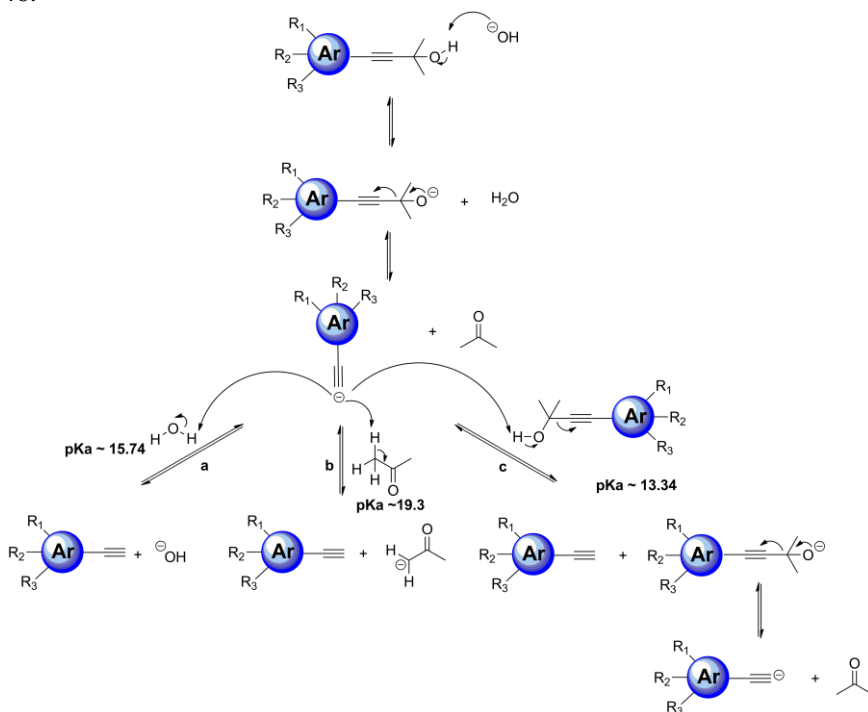


Figura 47. Proposta mecanística genérica para a desproteção do grupo acetilênico em meio de hidróxido de sódio e tolueno dos alquinois **16**, **21**, **29**, **46** e **49**.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

A etapa de eliminação do grupo protetor, a qual leva a formação dos acetilenos substituídos desejados, é iniciada pela ação do grupo hidróxido, deprotonando o grupo –OH dos respectivos alquinóis. Uma vez desprotonado, no meio reacional se formam água, acetona e os respectivos acetiletos. Estes íons acetiletos são capazes de atuar como uma base, retirando um próton de uma das três espécies: água (regenerando o catalisador inicial hidróxido), acetona e do próprio alquinol de origem (gerando um novo íon acetileto). Em vista a essas possibilidades, considerando-se os valores aproximados de pKa das espécies aniônicas presentes no meio, se pode supor que a deprotonação ocorre preferencialmente no alquinol, uma vez que este próton tem o caráter mais ácido. Ainda, para auxiliar a reação de eliminação, a acetona é removida do meio reacional através de um sistema de microdestilação.

A caracterização dos alcinos **17**, **22** e **30** já foi apresentada nas figuras 28, 29 e 30, respectivamente. Deste modo, as figuras 48 e 49 apresentam a caracterização por RMN-¹H dos alcinos **47** e **50**.

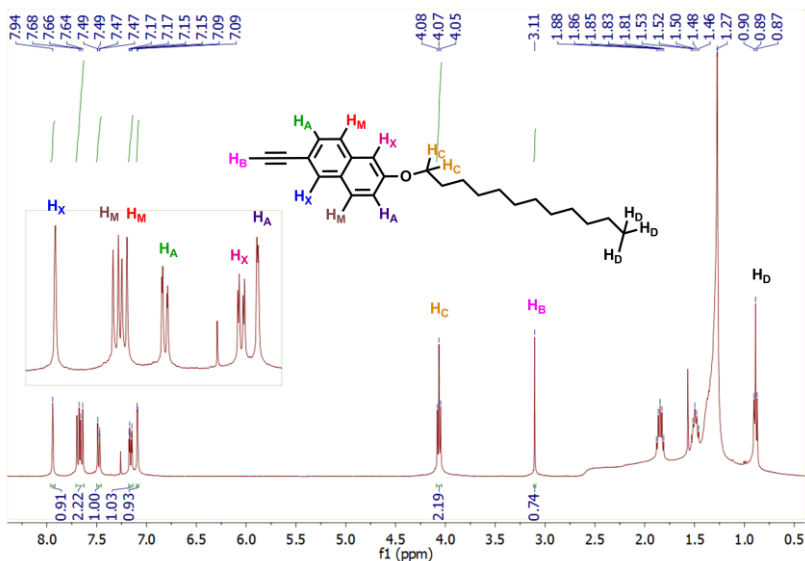


Figura 48. Espectro de RMN-¹H para o composto 2-dodeciloxi-6-etilinaftaleno (**47**) em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Na figura 48, onde é apresentado o espectro de RMN-¹H para o composto **47** (2-dodeciloxi-6-etilnaftaleno), é possível observar os sinais referentes aos hidrogênios desta molécula. Como a molécula não apresenta um eixo de simetria, os hidrogênios são vistos como um conjunto de seis sinais, onde temos dois sistemas do tipo AMX. Desta forma, em 7.94 ppm é possível observar o singlete referente ao hidrogênio do tipo **H_X** e em 7.67 e 7.65 ppm dois dubletos muito próximos, referentes aos hidrogênios do tipo **H_M** ($J_{MA} = 8.9$ Hz) e **H_M** ($J_{MA} = 8.4$ Hz). Já em 7.48 e 7.16 ppm, são observados dois duplos dubletos referentes aos hidrogênios do tipo **H_A** ($J_{AM} = 8.4$ Hz) e **H_X** ($J_{XA} = 2.5$ Hz), e em 7.09 ppm um dubleto referente ao hidrogênio do tipo **H_A** ($J_{AM} = 8.9$ Hz e $J_{AX} = 2.5$ Hz). Em 4.07 ppm é observado um tripleto referente aos hidrogênios **H_C** do tipo -OCH₂- da cadeia alquílica e, em 3.11 ppm é observado o singlete referente aos hidrogênios acetilênicos **H_B**. Entre 1.84 e 1.27 ppm são observados os demais hidrogênios metilênicos (-CH₂-) da cadeia alquílica, sendo que os hidrogênios **H_D** do grupamento metila no final da cadeia alquílica é observado como um tripleto em 0.88 ppm.

A figura 49 apresenta a caracterização do alcino **50**, o 4-dodeciloxi-4'-etil-1,1'-bifenila.

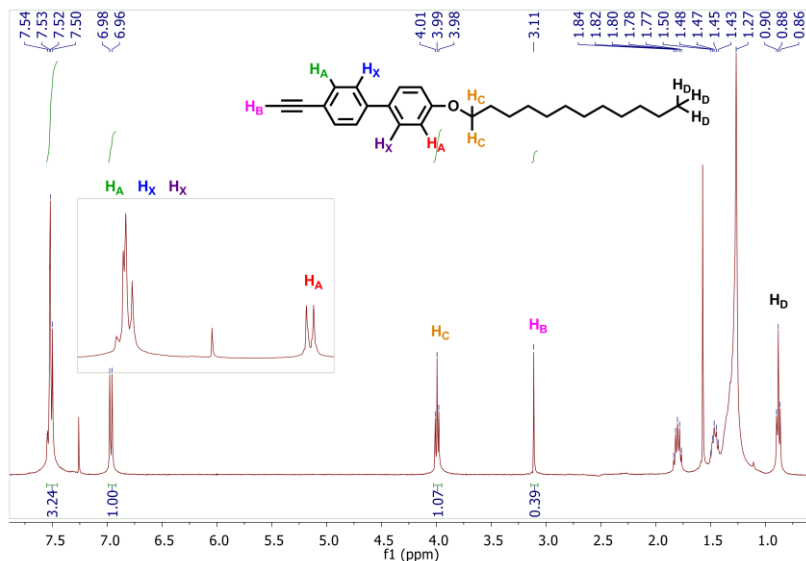
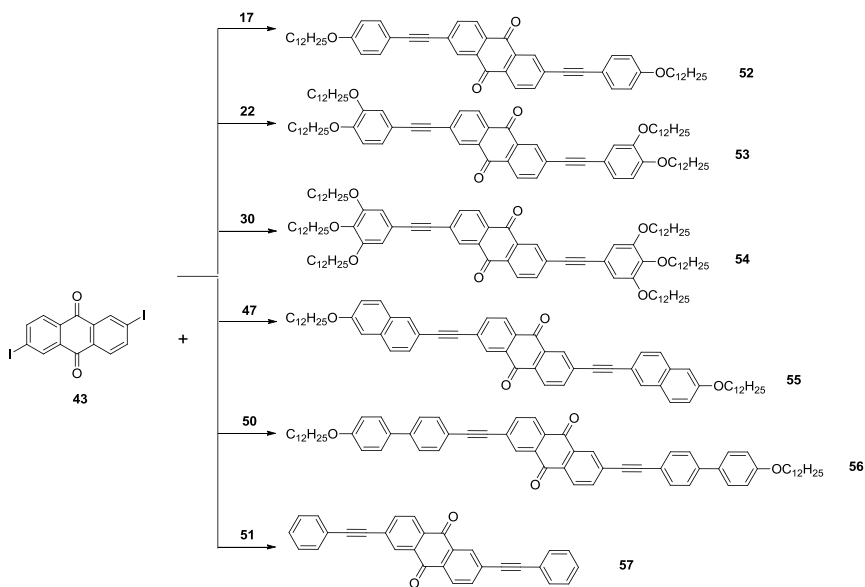


Figura 49. Espectro de RMN-¹H para o composto 4-dodeciloxi-4'-etil-1,1'-bifenila (**50**) em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Através da figura 49, na qual é apresentado o espectro de RMN- ^1H do alcino **50**, possível fazer a sua caracterização. Em 7.53 ppm é observado um multipletto, referente aos quatro hidrogênios aromáticos do anel benzênico que contém a tripla ligação, além dos dois hidrogênios aromáticos que estão mais afastados do grupamento alcóxi do outro anel benzênico (H_A , H_X , H_Y). Os dois hidrogênios aromáticos, mais próximos ao grupamento alcóxi (H_A), apresentam-se na forma de um dubleto com deslocamento químico igual a 6.98 ppm ($J_{AX} = 8.7$ Hz). Em 3.99 ppm é observado um tripleto referente aos hidrogênios do tipo $-\text{OCH}_2-$ (H_C) da cadeia alquílica e, em 3.11 ppm é observado o singletto referente aos hidrogênios acetilênicos H_B . Entre 1.84 e 1.27 ppm são observados os demais hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$) da cadeia alquílica, sendo que os hidrogênios do grupamento metila (H_D) no final da cadeia alquílica são observados como um tripleto em 0.88 ppm.

Uma vez sintetizados e caracterizados os intermediários chave para a formação dos compostos finais, a reação de acoplamento final pode ser realizada, conforme esquema 10.



Esquema 10. Rota sintética para a preparação dos compostos finais **52-57**. a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , Et_3N e THF.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

A síntese dos compostos finais **52-57** se dá através do acoplamento de Sonogashira, catalisado por Pd(0) e Cu(I)^{61; 89}, em meio de trietilamina e tetrahidrofurano. A reação é realizada sob atmosfera inerte de argônio e em refluxo por quarenta e oito horas. A essa reação foram acrescentados o tetrahidrofurano e utilizado um tempo maior de reação (quando comparado com as demais reações de acoplamento de Sonogashira) devido à baixa solubilidade do intermediário 2,6-diiodo-9,10-antraquinona. Após o término da reação, a mistura reacional é filtrada e lavada com tetrahidrofurano. Para os compostos contendo os substituintes naftil e bifenila (**47** e **50**, respectivamente), os compostos foram lavados com tetrahidrofurano quente, devido a sua baixa solubilidade.

A caracterização dos todos os compostos finais foi feita através de RMN-¹H e HRMS. O espectro de RMN-¹³C não foi obtido para a maior parte das amostras devido à baixa solubilidade das amostras.

Como os espectros de hidrogênio são similares para os compostos finais, diferindo apenas nos sinais dos hidrogênios referentes à porção aromática oriunda dos acetilenos terminais, serão apresentados e discutidos apenas os espectros de RMN-¹H para o composto **52** e o espectro de RMN-¹³C para o composto final **53**.

A figura 50 apresenta o espectro de RMN-¹H obtido para o composto final **52**.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

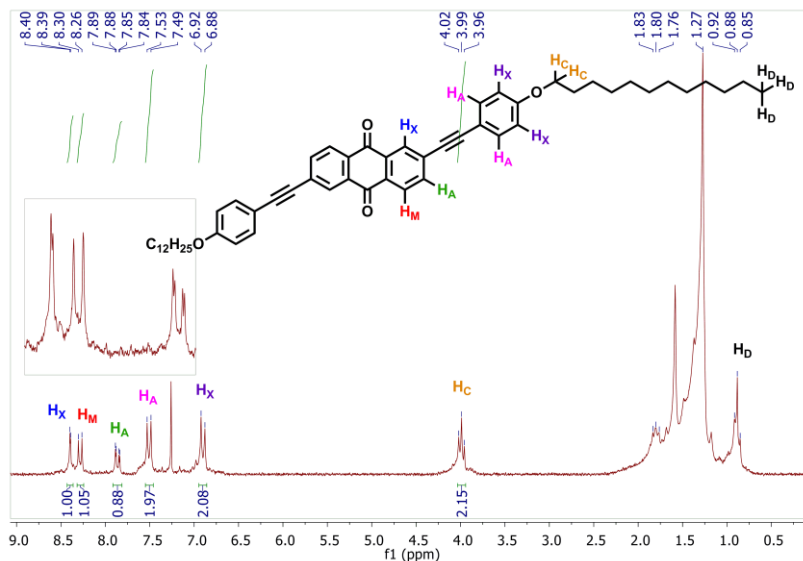


Figura 50. Espectro de RMN-¹H para o composto final 2,6-bis((4-(dodeciloxi)fenil)etiril)antraceno-9,10-diona (**52**) em clorofórmio deuterado (400 MHz).

A figura 50 apresenta o espectro de RMN-¹H para o composto final 2,6-bis((4-(dodeciloxi)fenil)etiril)antraceno-9,10-diona (**52**). Em 8,40 ppm é possível observar os sinais referentes aos hidrogênios do tipo **H_X** na forma de um dubleto ($J_{XA} = 1,5$ Hz), em 8,28 ppm um dubleto referente aos hidrogênios **H_M** ($J_{MA} = 8,0$ Hz) e em 7,88 ppm um duplo dubleto referente aos hidrogênios **H_A** ($J_{AM} = 8,0$ Hz e $J_{AX} = 1,5$ Hz), todos hidrogênios referentes ao sistema AMX da unidade central 9,10-antraquinona. Em 7,51 e 6,90 ppm são observados os sinais dos hidrogênios do sistema A₂X₂, referentes aos hidrogênios **H_A** ($J_{AX} = 8,7$ Hz) e **H_X** ($J_{XA} = 8,7$ Hz) do anel benzênico, oriundo do acetileno, na forma de dois dubletos. Em 3,99 ppm são observados os sinais referentes aos hidrogênios do tipo -OCH₂- (**H_C**), na forma de um tripleto. Entre 1,84 e 1,27 ppm são observados os demais hidrogênios metilênicos (-CH₂-) da cadeia alquílica, sendo que os hidrogênios do grupamento metila (**H_D**) no final da cadeia alquílica são observados como um tripleto em 0,88 ppm.

A figura 51 apresenta o espectro de RMN-¹³C para o composto **52**.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

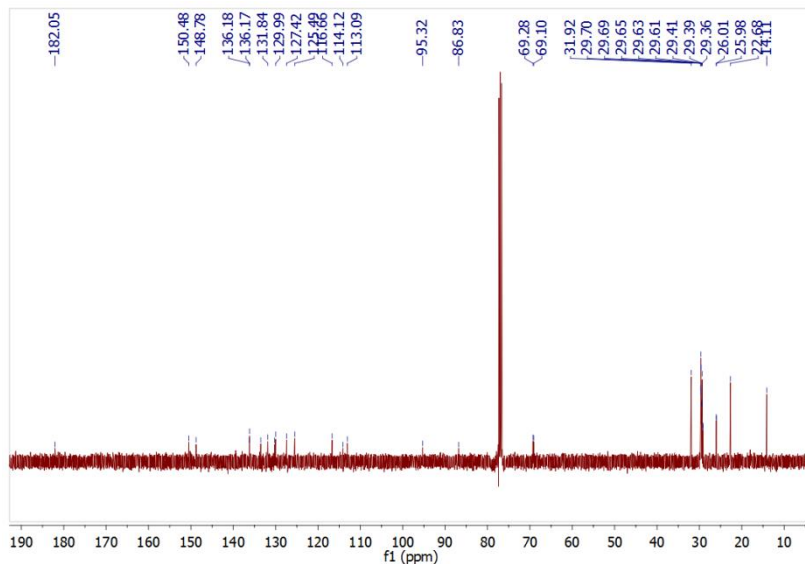


Figura 51. Espectro de RMN- ^{13}C para o composto final 2,6-*bis*((3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)etil)antraceno-9,10-diona (**53**) em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Analisando o espectro de RMN- ^{13}C apresentado na figura 51, são observados os sinais referentes aos treze tipos de carbono da porção aromática do composto final 2,6-*bis*((3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)etil)antraceno-9,10-diona, sendo que em 182.05 ppm destaca-se o sinal referente ao carbono carbonílico da unidade antraquinona e, entre 150.48 e 116.66 ppm encontram-se os outros doze carbonos aromáticos da molécula. Em 95.32 e 86.83 são observados os sinais referentes aos carbonos sp do grupo acetilênico enquanto que em 69.28 e 69.10 apresentam-se os sinais dos carbonos do tipo $-\text{OCH}_2-$. Entre 31.92 e 14.11 são apresentados os demais sinais dos carbonos da cadeia alquílica.

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos pela análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) para os compostos finais **52-55** e **57**. O composto **56**, contendo o grupo bifenila é muito pouco solúvel, não sendo possível caracterizá-lo por espectrometria de massas.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Tabela 8. Dados obtidos para a análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) para os compostos finais **52-55** e **57**.

Composto	Fórmula Molecular (M+H)	Massa_{Calc.} (M+H)	Massa_{Enc.} (M+H)
52	$C_{54}H_{64}O_4$	777.48774	777.48768
53	$C_{78}H_{112}O_6$	1145.8532	1145.8539
54	$C_{102}H_{160}O_8$	1514.2186	1514.2181
55	$C_{62}H_{68}O_4$	877.5190	877.5173
57	$C_{30}H_{16}O_2$	409.1223	409.1225

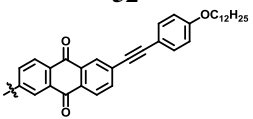
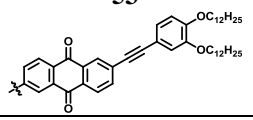
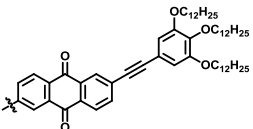
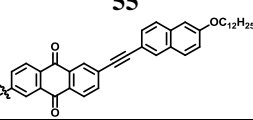
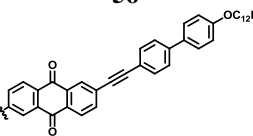
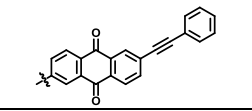
A análise de HRMS foi realizada a fim de se auxiliar na caracterização dos compostos, sendo que os dados obtidos são satisfatórios, uma vez que o erro para as medidas encontra-se abaixo de 2%.

4.2. Estudo das Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compostos **52 – 57** foram estudadas através das técnicas de MOLP, TGA, DSC e XRD e, os dados obtidos são apresentados na tabela 9 abaixo.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Tabela 9. Temperaturas de transição de fase, entalpias e estabilidade térmica dos compostos **52 - 57**.

Composto	Transições de Fase - T [ΔH] ^a	T_{dec} ^b
52 	Cr 154.40 [46.0] SmC 215.28 [2.6] N 252.69 [1.7] I I 248.83 [1.4] N 210.49 [2.9] SmC 141.53 [47.5] Cr	361 326 ^c
53 	142.5 – 143.8	361
54 	91.7 – 92.3	347
55 	Cr 234.84 [41.3] SmC 268.72 [2.0] N – I (com decomposição)	363 343 ^c
56 	Cr 229.37 [47.1] SmC 321.17 [2.5] N - I (com decomposição)	364 293 ^c
57 	299.5 – 300.9	284

^a Temperaturas de transição (°C) e entalpias de transição (kJ.mol⁻¹) determinadas por DSC (picos das temperaturas) durante os ciclos de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) (10 °C.min⁻¹). As transições Cr–Cr foram omitidas para melhor visualização. Cr = cristal; SmC = esmética C; N = fase nemática; I = líquido isotrópico. ^b Temperaturas (°C) determinadas por TGA, no início da decomposição sob atmosfera de nitrogênio (10 °C.min⁻¹). ^c Temperaturas (°C) determinadas por TGA, no início da decomposição sob atmosfera de ar sintético (10 °C/min).

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Através da análise dos dados obtidos através das medidas de MOLP, DSC e TGA apresentados na tabela 8, é possível observar que apenas os compostos **52**, **55** e **56** apresentaram comportamento mesomórfico enantiotrópico, com predomínio da mesofase esméctica C, aparecendo também a mesofase nemática. O composto **52** apresentou a maior faixa de mesomorfismo quando comparado aos compostos **55** e **56**, uma vez que os mesmos apresentam decomposição térmica, a qual pode ser observada desde o aquecimento.

A ausência de mesomorfismo dos compostos contendo nenhuma, duas ou três cadeias alcóxi (**53**, **54** e **57**, respectivamente) deve-se, provavelmente, a impossibilidade de estabilizar possíveis mesofases devido ao volume das cadeias alcóxi, as quais não permitem um empacotamento organizado das moléculas numa mesofase, nem mesmo em mesofases do tipo catenar, dado que apenas os compostos que possuem apenas uma cadeia alcóxi apresentaram mesomorfismo.

A substituição do tipo 2,6- na unidade 9,10-antraquinona estabiliza a mesofase SmC a temperaturas mais elevadas com o auxílio das cadeias alcóxi, favorecendo o arranjo mais inclinado das moléculas na fase líquido-cristalino.

De modo geral, as moléculas apresentaram pontos de fusão elevados, o que representa que as fortes interações laterais estão presentes, uma vez que a massa molecular é bastante variada e mesmo para a molécula de menor massa molecular (**57**), o ponto de fusão é elevado. Os pontos de clareamento para as moléculas **55** e **56** não puderam ser observados devido à decomposição térmica das moléculas, porém pode-se afirmar que se encontram em temperaturas maiores que 320 °C.

Os substituintes acetilênicos naftil e bifenila elevam os pontos de fusão e de clareamento das moléculas **55** e **56**, quando comparadas com a molécula **52**, porém com menor estabilidade térmica.

As moléculas tiveram sua estabilidade térmica estudada através da análise de TGA, a qual revelou que, em atmosfera de nitrogênio, as moléculas apresentam boa estabilidade térmica, com temperaturas de início de decomposição 284 – 364 °C. As moléculas que apresentaram mesomorfismo (**52**, **55** e **56**) ainda tiveram suas estabilidades térmicas estudadas em ar sintético, onde foi possível observar a redução da estabilidade térmica, com temperaturas de início de decomposição entre 293 – 343 °C.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

A figura 52 apresenta algumas texturas observadas para as transições de fase das moléculas **52**, **55** e **56**.

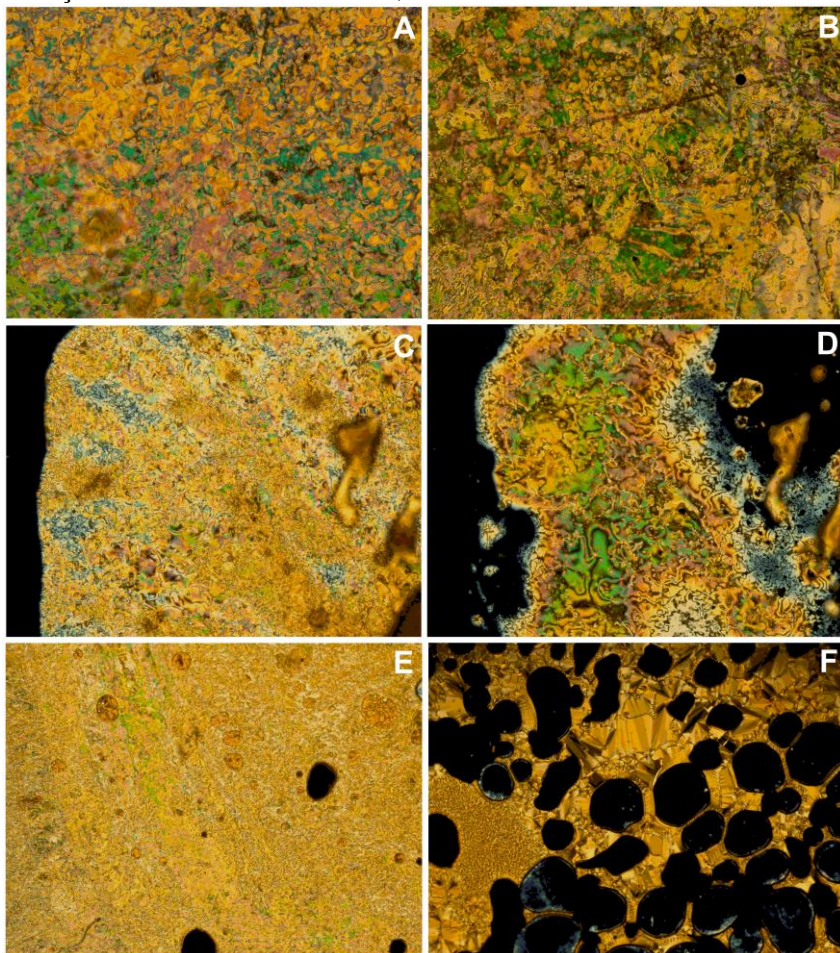


Figura 52. Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP (100x) obtidas no ciclo de resfriamento das amostras: (a) textura *mármore* da mesofase SmC do composto **52** a 206.5 °C; (b) textura *mármore* da mesofase nemática a 247.7 °C do composto **52**; (c) textura *Schlieren* da mesofase SmC a 240.7 °C do composto **55**; (d) textura *Schlieren* da mesofase nemática a 287.9 °C do composto **55**; (e) textura *mármore* da mesofase SmC a 297.6 °C do composto **56**; (f) textura *broken fan shaped* da mesofase SmC a 338.9 °C do composto **56**.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

As mesofases apresentadas pelas moléculas são características de cristais líquidos calamíticos, do tipo esmética C e nemática, com texturas típicas, do tipo *schlieren*, *broken fan shaped* e *mármore*.

O composto **52** também foi estudado por XRD, a fim de se confirmar a sua mesofase esmética C. O difratograma deste composto é apresentado na figura 53.

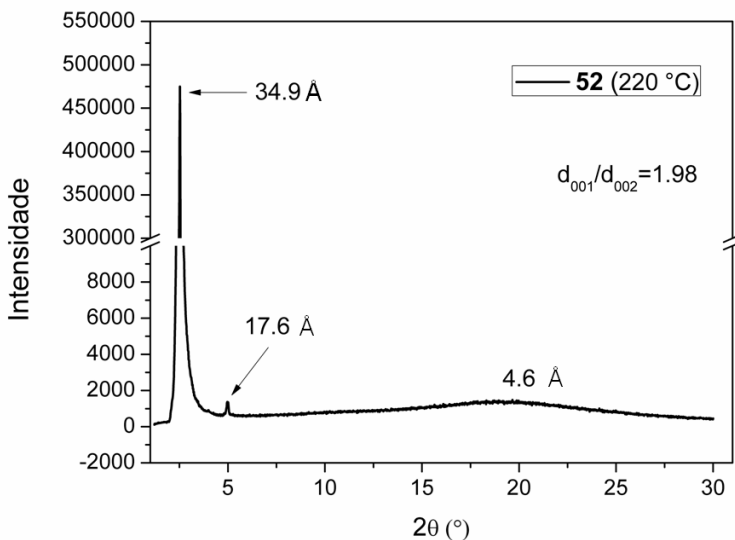


Figura 53. Difratograma obtido para o composto **52** a 220 °C na fase SmC.

O difratograma do composto **52** apresenta um padrão característico de mesofases do tipo esmética, onde os picos de reflexão na região de baixo ângulo são atribuídos como (001) ($d = 34.9 \text{ \AA}$) e (002) ($d = 17.6 \text{ \AA}$), com uma razão entre os picos de aproximadamente dois.⁷ Além disso, é possível observar a reflexão atribuída ao espaçamento periódico entre as cadeias alcóxi flexíveis, a qual aparece aproximadamente em $4,6 \text{ \AA}$.

Com o auxílio do ChemBio3D Ultra 12.0[®], minimizando as energias do composto **52** (método MM2), foi estimado o comprimento molecular na sua conformação mais estendida, o qual é de aproximadamente 52.2 \AA . Aplicando-se a Lei de Bragg (equação 2) para o primeiro máximo, foi observado que a distância entre camadas (d)

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

obtida é de 34,9 Å. A partir dos dados do difratograma também foi possível calcular o ângulo de inclinação das moléculas na mesofase, resultando num ângulo de $\theta = 42,0^\circ$.

Uma vez que há diferenças entre o comprimento molecular estimado e a distância entre as camadas (a qual deveria ser o comprimento da molécula) se pode concluir que as moléculas não se encontram na sua conformação mais estendida na mesofase, podendo estar inclinadas em relação à normal e/ou, ainda, que as suas cadeias alquílicas se encontram interdigitadas.⁷

4.3. Estudo das Propriedades Luminescentes

A fim de se estudar as propriedades luminescentes dos compostos **52-57**, esses compostos tiveram seus espectros de absorção na região do UV-vis e emissão fluorescente obtidos em solução de clorofórmio. As figuras 54 e 55 apresentam o espectro de absorção no UV-vis e de emissão fluorescente, respectivamente, para os compostos **52-57**, sendo seus dados apresentados de forma resumida na tabela 10.

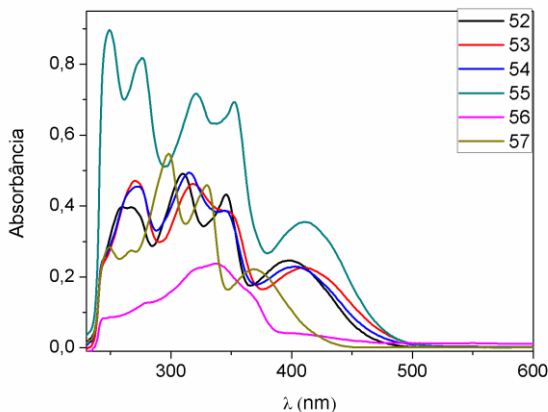


Figura 54. Espectros de absorção no UV-vis em solução de clorofórmio (concentrações iguais a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L para os compostos **52-54** e **57**. Os compostos **56** e **57** não apresentam concentração conhecida devido à baixa solubilidade).

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

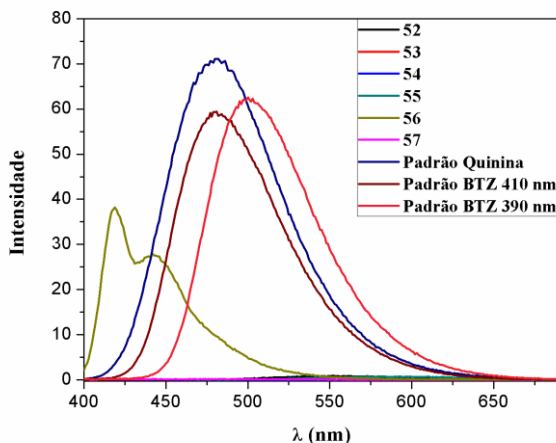


Figura 55. Espectros de emissão fluorescente obtidos em solução de clorofórmio, com excitação em 410 nm para os compostos **52-55**, em 390 nm para o composto **57** e, em 360 nm para o composto **56**.

Para a realização das análises de absorção de UV-vis e emissão fluorescente, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio, de modo a obter-se uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, sendo então diluídas a uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L.

De acordo com os dados observados nas figuras 54 e 55 é possível concluir que as moléculas apresentam comportamento fotofísico semelhantes, onde os máximos das bandas de absorção encontram na região entre 365 – 411 nm. Apenas a molécula contendo o substituinte bifenila (**56**) apresenta uma banda de emissão considerável e um deslocamento de Stokes igual a 54 nm. Este valor de deslocamento de Stokes aparece devido a alguns fatores, dentre eles por termalização do excesso de energia vibracional, efeitos de solventes, reações de estados excitados, formação de complexos e/ou transferência de energia.⁴³ As bandas de absorção apresentam elevados coeficientes molar de absorção (ϵ), em função das transições nas porções rígidas aromáticas e heteroaromáticas das moléculas (2.2 a 2.5×10^4 L/mol.cm).

Tabela 10. Propriedades espectroscópicas de absorção no UV-vis e emissão fluorescente dos compostos **52 - 57** obtidos em solução de clorofórmio.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

Composto	$\lambda_{\text{max. abs.}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max. em.}} / \text{nm}$	Stokes / nm	Φ_F^a	$\epsilon (10^4 \text{ L/mol.cm})$
52	397	-	-	-	2.5
53	410	-	-	-	2.3
54	403	-	-	-	2.3
55	411	-	-	-	-
56	365	419	54	0.10	-
57	368	-	-	-	2.2

^a Rendimentos Quânticos de Fluorescência medidos em CHCl_3 ($2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$) estimados utilizando-se sulfato de quinina como padrão ($\phi_F = 0.546$ em $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

O padrão para o estudo da emissão (sulfato de quinina 1.0 M em ácido sulfúrico) foi escolhido de acordo com a região de absorção máxima próxima a do composto **56**, para que suas propriedades possam ser correlacionadas. Para os demais compostos foi escolhido o padrão 4,7-bis(feniletinil)-1,2,5-benzotiadiazol. Foram preparadas soluções com concentração igual a $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (exceto para os compostos **55** e **56** devido a sua baixa solubilidade), as quais foram diluídas de modo a obterem absorvância igual a 0.500 ± 0.002 no comprimento de onda escolhido para a excitação (360 nm para o composto **56**, 390 nm para o composto **57** e 410 nm para os demais compostos), de modo que esta absorvância seria a mesma do padrão neste mesmo comprimento de onda. Em seguida estas soluções foram diluídas dez vezes e foram utilizadas para os estudos de emissão e o cálculo de rendimento quântico¹⁰² (calculado através da equação 1, no capítulo 1). Idealmente os compostos deveriam apresentar uma absorvância aproximada de 0,04 a 0,05 para assim evitar desvios da lei de Lambert-Beer ou interferências de impurezas do próprio meio ou do próprio aparelho. O rendimento quântico obtido para o composto **56** revela a pobre emissão fluorescente do composto. Estudos de rendimento quântico absoluto ainda serão realizados a fim de se determinar e caracterizar melhor a luminescência destes compostos, uma vez que para alguns compostos da série é observada luminescência laranja em solução.

Capítulo 5: Compostos com Propriedades Líquido-cristalinas e/ou Luminescentes Derivados de 9,10-antraquinonas

O baixo rendimento quântico das espécies se deve, possivelmente, as transições $n-\pi^*$ do grupo carbonílico¹⁰³, diminuindo a efetividade da conjugação estendida (supressão da fluorescência), uma vez que possui efeito retirador de elétrons. Nem mesmo as cadeias alcóxi e muito menos a maior extensão da porção aromática foram fatores que auxiliaram na conjugação efetiva, fazendo com que os rendimentos quânticos obtidos fossem mais pronunciados.

5. CONCLUSÃO

Uma nova série de compostos contendo a 9,10-antraquinona como unidade central foi sintetizada e caracterizada por RMN-¹H e RMN-¹³C e espectrometria de massas de alta resolução (de acordo com a solubilidade dos compostos). Suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram investigadas através das análises de MOLP, DSC e TGA e XRD. As propriedades luminescentes foram investigadas através absorção no UV-vis e emissão fluorescente. Foi possível observar que os produtos apresentaram solubilidades distintas dentro da série, sendo os compostos **55** e **56** destacados como os de mais baixa solubilidade. Apenas três compostos da série (**52**, **55** e **56**) apresentaram propriedades líquido-cristalinas, exibindo as mesofases esméctica C e nemática em elevadas temperaturas. O único composto que apresentou emissão fluorescente foi o composto **56** ($\Phi_F = 0.10$), através da excitação em 360 nm, utilizando-se como padrão o sulfato de quinina em solução de ácido sulfúrico 1.0 M. A unidade 9,10-antraquinona se mostrou capaz de gerar compostos com propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, porém, com baixos rendimentos quânticos.

Capítulo 6: Conclusões Gerais

6. CONCLUSÕES GERAIS

- Foram sintetizados e caracterizados novos compostos contendo as unidades [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina e 9,10-antraquinona. Ainda foi realizado um estudo sobre as propriedades térmicas e fotofísicas de compostos contendo os heterociclos 1,2,5-tiadiazol e 1,3-tiazol.
- Dois complexos, um de paládio(II) e outro de platina(II) foram sintetizados com bons rendimentos, porém com baixa solubilidade, o que limitou sua aplicabilidade em reações de acoplamento de Sonogashira. Uma metodologia para a síntese destes complexos foi aprimorada, sendo obtidos bons rendimentos. Os complexos não apresentam propriedades líquido-cristalinas e nem luminescentes.
- A unidade 1,10-fenantrolina não apresenta natureza emissora de fluorescência, porém, quando utilizada na forma não-complexada com metais, a unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina mostrou-se eficiente na síntese de novas moléculas fluorescentes, entretanto com rendimentos quânticos baixos. O padrão de substituição 3,8- apresentou-se como uma interessante forma de funcionalização desta molécula, contribuindo com a extensão da conjugação π . Estudos de rendimento quântico absoluto serão realizados a fim de se caracterizar de forma mais apropriada à emissão fluorescente dessas moléculas para a publicação. A anisometria dos compostos finais **31-33**, sintetizados contendo a unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina com grupos substituintes acetilênicos, não foi suficiente para gerar compostos com propriedades líquido-cristalinas. Entretanto, uma vez que são descritos na literatura derivados líquido-cristalinos da 1,10-fenantrolina, há a necessidade de modificações estruturais a fim de se obter as propriedades desejadas. Os compostos finais **31-33**, contendo a unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, podem ainda ser complexados com metais, tais como lantanídeos (Eu, Tb, Tm) e até mesmo com o ferro, cobre, zinco, paládio e a platina, dada a fácil complexação da unidade 1,10-fenantrolina com estes metais.
- Os heterociclos 1,3,4-tiadiazol e 1,3-tiazol, quando substituídos com grupos acetilênicos, são capazes de gerar compostos com propriedades líquido-cristalinas esmélicas e nemáticas, com maior ocorrência para a mesofase esmélica C, além de mesofases mais

Capítulo 6: Conclusões Gerais

organizadas, abaixo da esmética C no resfriamento, as quais não puderam ser indexadas. Neste mesmo padrão de substituição, ambos os compostos apresentaram luminescência azul em solução, sendo que a série do heterociclo 1,3-tiazol apresentou os maiores rendimentos quânticos.

- A unidade 9,10-antraquinona é capaz de gerar moléculas com propriedades líquido-cristalinas, com predominância de mesofases esmética C, porém com pobre luminescência. Os compostos finais **52 – 57** ainda podem ser derivatizados através de modificações do grupo carbonílico, a fim de se diminuir as interações laterais e auxiliar na estabilidade térmica, formação de mesofases e aumento de propriedades fluorescentes.
- A reação de Sonogashira mostrou-se bastante eficiente para a síntese dos compostos finais, tanto com a unidade central [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina quanto a unidade central 9,10-antraquinona, apresentando menor rendimento reacional para os acoplamentos com o haleto 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina. A introdução de grupos acetilênicos através desta reação auxilia na maior linearidade das moléculas, conferindo-lhes assim uma maior anisometria, a qual pode favorecer a formação de mesofases no caso da unidade 9,10-antraquinona.
- De forma geral, os compostos sintetizados apresentaram boa estabilidade térmica em atmosfera de nitrogênio, entretanto, apresentaram baixa solubilidade, o que limita sua aplicabilidade. Ainda, apresentam elevados coeficientes de absorvidade molar e baixa luminescência, o que os torna bons candidatos para aplicações como corantes. Mais estudos serão realizados a fim de se caracterizar e estudar a aplicação destes materiais.
- Para as duas séries contendo a unidade [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina e 9,10-antraquinona foram observadas bandas de absorção no UV-vis deslocadas para regiões com comprimentos de onda próximos a 400 nm e emissão também deslocada para regiões com comprimentos de onda próximos a 550 nm, de forma geral.

Capítulo 7: Seção Experimental

7. Seção Experimental

Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz, Jeol ECX400 and Jeol ECS400 ambos com Delta (400 MHz ¹H; 100 MHz ¹³C) ou Bruker 200 MHz, usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi clorofórmio deuterado (CDCl₃), DMSO-d₆, acetona-d₆, tolueno-d₈ ou ácido trifluoracético deuterado.

As análises elementares tiveram seus resultados obtidos em um analisador elementar Exeter Analytical Inc., CE-440. A calibração é realizada com o padrão acetanilida e conferida pelo uso do cloreto de *S*-benziltiourônio como padrão interno (ambos em grau analítico, fornecido pela Exeter Analytical). O gás de arraste é grau CP Hélio e o gás comburente é grau N5.5 Oxigênio, ambos da BOC.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo 283 e, em um espectrômetro Bruker, modelo Alpha Transmittance FT-IR com módulo universal de amostras, em pastilhas de KBr.

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90. As microfotografias foram obtidas utilizando uma câmara Olympus PM 30 acoplada ao microscópio.

As temperaturas de transição e os valores de ΔH foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura DSC-Q 2000. A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se um analisador Shimadzu com o módulo TGA-50.

Espectros de absorção e fluorescência foram tomados em HP UV-Vis modelo 8453 e em um Hitachi-F-4500, respectivamente a 25 °C. O experimento de difração de raio-X (XRD) foi conduzido em um difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) utilizando um feixe monocromático Cu K α beam ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), com uma potência aplicada de 1.2 kVA. A amostra 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 então colocado no difratômetro sobre uma placa com temperatura controlada. As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases.

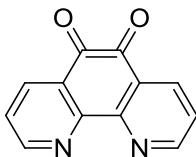
Um espectrofotômetro Spectro Vision Double Beam model DB-1880S UV-vis foi utilizado para realizar as análises de absorção no UV-vis em solução.

As análises de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foram realizadas em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI, sendo as amostras injetadas com o auxílio de uma seringa Hamilton 500 µL modelo 1750 RN SYR).

Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e foram utilizados sem purificações prévias. Os solventes utilizados foram empregados sem nenhuma purificação, exceto para reações que necessitaram de solventes secos. THF foi seco por destilação sob sódio metálico, mediante secagem prévia em cloreto de cálcio. Et₃N foi seca por destilação na presença de KOH. Alguns compostos finais e intermediários foram purificados através de coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230 mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) ou recristalizados em solventes de grau comercial P.A.

7.1. Sínteses

1,10-fenantrolina-5,6-diona (2)



Para um balão de fundo redondo de 500 mL foram transferidos, sob banho de gelo, foram transferidos ácido nítrico (20 mL) e ácido sulfúrico (40 mL). À esta mistura foram adicionados a 1,10-fenantrolina monohidratada (4.0 g, 20.20 mmol) e KBr (4.0 g, 33.61 mmol). A mistura foi aquecida e refluxada por três horas e meia, sendo vertida ainda quente numa mistura de água e gelo. A solução tem o seu pH ajustado a 6, onde uma pequena quantidade de um sólido amarelo precipita. A mistura é extraída com clorofórmio, lavada com água e a

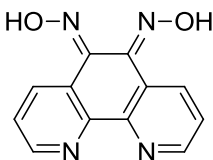
fase orgânica é seca com sulfato de sódio e o solvente é removido em rotaevaporador.

Rendimento: 87 %

Ponto de Fusão: 254.7 – 257.1 °C (Literatura⁵¹: 255.3 – 258.2 °C)

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 9.12 (*dd*, 2 H, *J* = 4.7 e 1.8 Hz, Ar-H), 8.51 (*dd*, 2 H, *J* = 7.9 e 1.8 Hz, Ar-H), 7.59 (*dd*, 2 H, *J* = 7.9 e 4.7 Hz Ar-H).

1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (3)

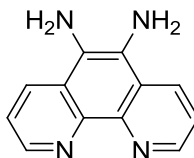


Para um balão de fundo redondo de 500 mL, sob agitação, foram transferidos etanol (200 mL), a 1,10-fenantrolina-5,6-diona (3.5 g, 16.65 mmol), cloridrato de hidroxilamina (4.05 g, 58.28 mmol) e carbonato de bário (4.923 g, 24.95 mmol). A mistura foi refluxada por dezesseis horas, onde então o solvente é removido e, ao sólido resultante, são adicionadas 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 0.2 M. A mistura é agitada por cerca de dez minutos e então filtrada em um funil de Buchner. O filtrado tem o seu pH ajustada a 5, pH no qual é observada a formação de um precipitado verde amarelado. Este precipitado é então filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico.

Rendimento: 86 %

Ponto de Fusão: ~ 240 °C com decomposição (Literatura^{51; 125}: 230 °C decompõe)

1,10-fenantrolina-5,6-diamina (4)



Para um balão de fundo redondo de 500 mL foram transferidos etanol (150 mL), 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (3.0 g, 12.49 mmol) e Pd/C 5 % (0.700 g). A mistura foi aquecida até refluxo, onde uma mistura de

hidrazina (8.01 g, 249.80 mmol, 7.85 mL) em etanol (20 mL) foi adicionada gota a gota, lentamente. Essa mistura foi então refluxada e agitada por cerca de vinte e duas horas e filtrada em celite enquanto ainda estava quente. O solvente do filtrado é removido e o sólido restante é macerado em água e levado a geladeira por oito horas, sendo posteriormente filtrado, lavado com água e seco ao ar.

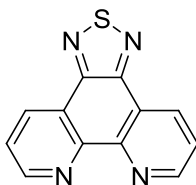
Rendimento: 48 %

Ponto de Fusão: >300 °C (Literatura¹²⁵: > 350 °C)

RMN-¹H δ_H , ppm (400 MHz, DMSO-d₆): 8.73 (*dd*, 2 H, *J* = 4.2 e 1.5 Hz, Ar-**H**), 8.44 (*dd*, 2 H, *J* = 8.4 e 1.5 Hz, Ar-**H**), 7.57 (*dd*, 2 H, *J* = 8.4 e 4.2 Hz Ar-**H**).

IV (KBr, cm⁻¹): 3371, 3261, 3200, 1654, 1605, 1589, 1566, 1483, 1434, 1411, 1389, 1303, 800, 732.

[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (5)



Para um balão de fundo redondo de 250 mL foram transferidos a 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, trietilamina (2.485 g, 24.56 mmol, 3.423 mL) e diclorometano (70 mL). A mistura foi agitada de levemente aquecida a fim de se solubilizar a diamina. Em seguida, cloreto de tionila (1.46 g, 12.28 mmol, 0.89 mL) foi adicionado, gota a gota, lentamente, e a mistura foi refluxada por cerca de cinco horas. O solvente é removido em rotaevaporado, além do cloreto de tionila, e água é adicionada a mistura. O pH da solução é ajustado a 2 com HCl concentrado. A mistura é então extraída com clorofórmio (o sólido é mais solúvel em clorofórmio que em diclorometano), sendo a fase orgânica lavada com água, seca com sulfato de sódio e concentrada até a remoção do solvente. O sólido é purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel, utilizando como eluente uma mistura de acetato de etila/clorofórmio 8:2.

Rendimento: 55 %

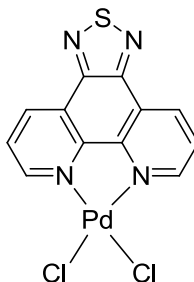
Ponto de Fusão: 230.5 – 231.9 °C (Literatura⁵¹: 230.8 – 231.9 °C)

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 9.25 (*dd*, 2 H, *J* = 4.5 e 1.8 Hz, Ar-**H**), 9.04 (*dd*, 2 H, *J* = 8.0 e 1.8 Hz, Ar-**H**), 7.59 (*dd*, 2 H, *J* = 8.0 e 4.5 Hz Ar-**H**).

RMN-¹³C δ_{C} ppm (400 MHz, CDCl₃): 152.2, 151.66, 147.63, 133.63, 124.42, 123.31.

IV (KBr, cm⁻¹): 3424, 3047, 1636, 1591, 1552, 1485, 1399, 1081, 808, 740.

***cis*-cloreto-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolinapaládio(II) (6)**



Para um balão de fundo redondo de 50 mL foram transferidos a [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (0.370 g, 1.55 mmol) e clorofórmio (10 mL). Paralelamente, o complexo PdCl₂(NCPPh)₂ é dissolvido em acetona e filtrado em celite a fim de se remover resíduos de paládio. Após a solubilização do derivado da fenantrolina e da filtração do complexo de paládio, as duas soluções são combinadas através do gotejamento da solução de paládio sobre o derivado da fenantrolina. A mistura é agitada por vinte e quatro horas, onde então é filtrada em celite, e o sólido resultante é lavado com clorofórmio (para retirar o excesso do derivado da fenantrolina) e acetona (para retirar o excesso do complexo de paládio). O sólido é insolúvel em quase todos os solventes de uso comum no laboratório.

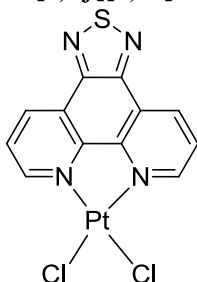
Rendimento: 85 %

Ponto de Fusão: > 300 °C

IV (KBr, cm⁻¹): 3433, 3072, 2921, 2851, 2360, 2341, 1601, 1566, 1450, 1405, 1095, 813, 722.

CHN: Calculado para C₁₂H₆Cl₂N₄PdS: C 34.68, H 1.46, N 13.48. Encontrado: C 34.88, H 1.46, N 13.05.

cis-cloreto-[1,2,5]tiadiazol[3,4,*f*][1,10]fenantrolinaplatina(II) (7)



Para um balão de fundo redondo de 250 mL, sob fluxo de nitrogênio, foram transferidos a [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (0.500 g, 2.1 mmol), ácido acético (100 mL) e K_2PtCl_4 (0.87 g, 2.1 mmol). A mistura foi então refluxada por vinte e quatro horas, filtrada em funil de placa porosa, sendo o sólido lavado com clorofórmio para remover o ácido acético residual.

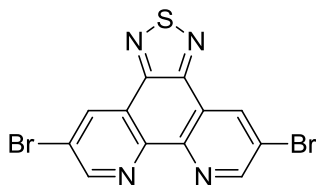
Rendimento: 95 %

Ponto de Fusão: > 300 °C.

IV (KBr, cm^{-1}): 3439, 3080, 2923, 2851, 2360, 2341, 1577, 1448, 1403, 1369, 816, 722.

CHN: Calculado para $C_{12}H_6Cl_2N_4PtS + K_2PtCl_4$: C 15.68, H 0.66, N 6.09. Encontrado: C 16.71, H 0.66, N 6.07.

5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4,*f*]1,10-fenantrolina (13)



Para um balão de fundo redondo com três bocas de 125 mL, foram transferidos bromobenzeno (10 mL) e a [1,2,5]tiadiazol[3,4,*f*]1,10-fenantrolina (0.250 g, 1.05 mmol). A mistura foi aquecida até 130 °C, sendo então adicionado lentamente cloreto de tionila (1.0 mL) com o auxílio de um funil de adição. Em seguida, também através do funil de adição, foi adicionada uma mistura de Br_2 (0.15 mL) dissolvido em bromobenzeno (2.0 mL). Após a segunda etapa de adição, a mistura foi aquecida e mantida por dezesseis horas a temperatura de 145 °C. Novamente são adicionados cloreto de tionila (1.0mL) e uma mistura de

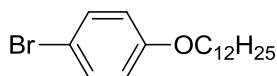
Br₂ (0.15 mL) dissolvido em bromobenzeno (2.0 mL), da mesma forma feita anteriormente. Após esta etapa de adição, a mistura é mantida a 145 °C por mais vinte e seis horas, sendo resfriada a temperatura ambiente e o sólido filtrado em funil de Buchner. O sólido é lavado com hexano, transferido para um béquer de 250 mL, onde 100 mL de água foram adicionados. À esta mistura é adicionada uma solução de hidróxido de amônio 10% e esta é mantida sob agitação por vinte minutos. O sólido é novamente filtrado, lavado com água e recristalizado em DMF.

Rendimento: 70 %

Ponto de Fusão: > 280 °C (Literatura¹²⁶: > 295 °C)

RMN-¹H δ_H ppm (200 MHz, ácido acético-d₄): 9.76 (*d*, 2 H, *J* = 2.0 Hz, Ar-**H**), 9.40 (*d*, 2 H, *J* = 2.0 Hz, Ar-**H**).

1-bromo-4-dodeciloxibenzeno (15)



Para um balão de fundo redondo de 250 mL foram transferidos 4-bromofenol (5.0 g, 14.65 mmol), butanona (80 mL), carbonato de potássio (4.04 g, 29.30 mmol) e 1-bromododecano (3.65 g, 3.52 mL, 14.65 mmol). Esta mistura foi refluxada durante dezoito horas e, então, o carbonato de potássio foi removido por filtração. O filtrado teve o solvente removido, sendo que o sólido resultante foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 88 %

Ponto de Fusão: 38.0 – 39.8 °C (Literatura¹²⁷: 38 °C).

IV (KBr, cm⁻¹): 3094, 3072, 2955, 2919, 2864, 2849, 1591, 1577, 1491, 1473, 1393, 1283, 1240, 1171, 1034, 820.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.54 (*dt*, 2 H, Ar-**I**, *J* = 8.8, 3.3 e 2.0 Hz), 6.67 (*dt*, 2 H, Ar-**O**, *J* = 8.8, 3.3 e 2.0 Hz), 3.91 (*t*, 2 H, O-**CH**₂, 6.6 Hz), 1.76 (*q*, 2 H, O-**CH**₂-**CH**₂-), 1.43 (*q*, 2 H, -**CH**₂-), 1.26 (*s largo*, 16 H, -**CH**₂-), 0.88 (*t*, 3 H, -**CH**₃).

RMN-¹³C δ_C ppm (400 MHz, CDCl₃): 159.16, 138.28, 117.08, 82.52, 68.28, 32.07, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.51, 29.50, 29.29, 26.13, 22.84, 14.27.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.33 (dt, 2 H, Ar-C≡C-, J = 8.8, 2.8 e 2.0 Hz), 6.81 (dt, 2 H, Ar-O, J = 8.8, 2.8 e 2.0 Hz), 3.94 (t, 2 H, O-CH₂, 6.6 Hz), 2.03 (s, 1 H, -C-OH), 1.77 (q, 2 H, O-CH₂-CH₂-), 1.60 (s, 6 H, (CH₃)₂-C-) 1.44 (q, 2 H, -CH₂-), 1.26 (s largo, 16 H, -CH₂-), 0.88 (t, 3 H, -CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3361, 3282, 2919, 2851, 2231, 1607, 1509, 1473, 1375, 1246, 1161, 836.

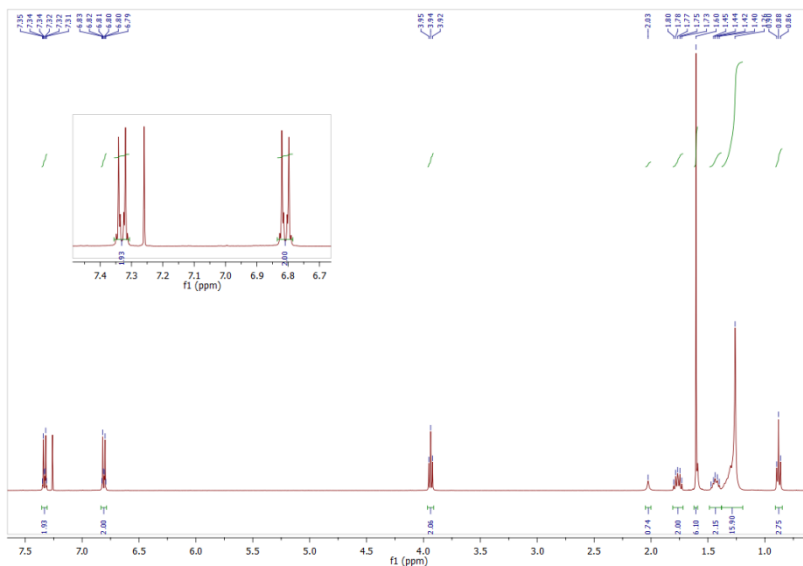
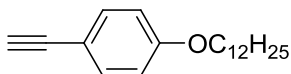


Figura 57. Espectro de RMN-¹H para o composto **16**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

1-(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno (17)



Para um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(4-dodeciloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (3.222 g, 9.35 mmol), tolueno (30 mL) e NaOH (0.374 g, 9.35 mmol). Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida e uma mistura de 5 mL de acetona/tolueno foi destilada durante 4h. A solução é resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5).

Rendimento: 95 %

Ponto de Fusão: encontra-se na forma líquida a 35 °C

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.42 (dt, 2 H, Ar-C≡C-, J = 8.8, 2.7 e 2.0 Hz), 6.83 (dt, 2 H, Ar-O, J = 8.8, 2.7 e 2.0 Hz), 3.95 (t, 2 H, O-CH₂, 6.6 Hz), 3.00 (s, 1 H, -C≡C-H), 1.78 (q, 2 H, O-CH₂-CH₂-), 1.44 (q, 2 H, -CH₂-), 1.26 (s largo, 16 H, -CH₂-), 0.88 (t, 3 H, -CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3092, 3043, 2919, 2849, 2111, 1607, 1509, 1475, 1291, 1250, 1173, 1024, 838.

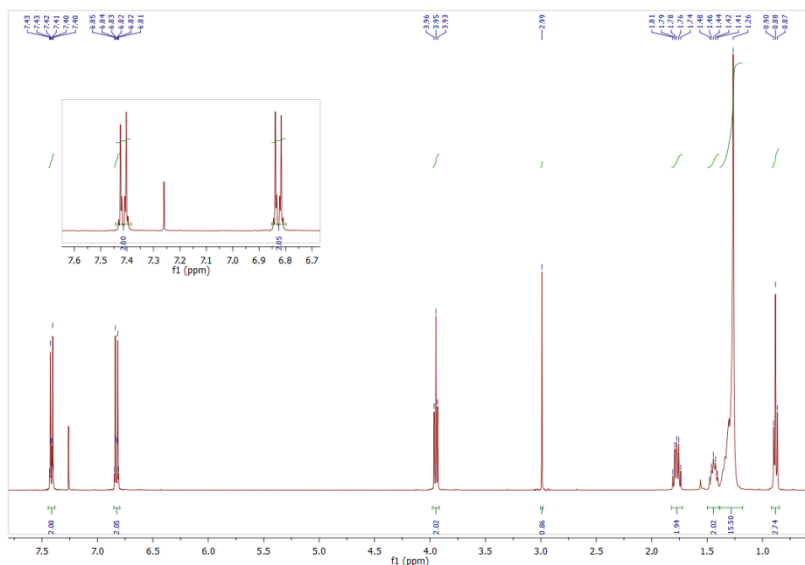
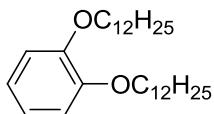


Figura 58. Espectro de RMN-¹H para o composto 17, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (19)



Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, (Ar), foram transferidos o DMF (80 mL), catecol (5.0 g, 45.41 mmol), K₂CO₃ (25.10 g, 181.64 mmol), KI (0.377 g, 2.27 mmol) e 1-bromododecano (22.63 g, 21.8 mL, 90.81 mmol). A suspensão foi aquecida até aproximadamente 90°C e mantida sob agitação por 14 h. A mistura reacional foi resfriada

a temperatura ambiente e vertida em uma mistura de gelo e água (800 mL). O precipitado foi coletado em funil de Büchner e recristalizado em etanol.

Rendimento: 52 %

Ponto de Fusão: 47.5 – 49.5 °C (Literatura¹⁰⁴: 47-49 °C)

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 6.88 (s, 4 H, Ar-H), 3.99 (t, 4 H, O-CH₂, 6.7 Hz), 1.81 (q, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.47 (q, 4 H, -CH₂-), 1.26 (s largo, 32 H, -CH₂-), 0.88 (t, 6 H, -CH₃).

RMN-¹³C δ_{C} ppm (400 MHz, CDCl₃): 149.40, 121.14, 114.27, 69.43, 32.08, 29.96, 29.82, 29.80, 29.60, 29.52, 29.51, 26.21, 22.85, 14.27.

IV (KBr, cm⁻¹): 3063, 2955, 2921, 2849, 1467, 1258, 1222, 1122, 732.

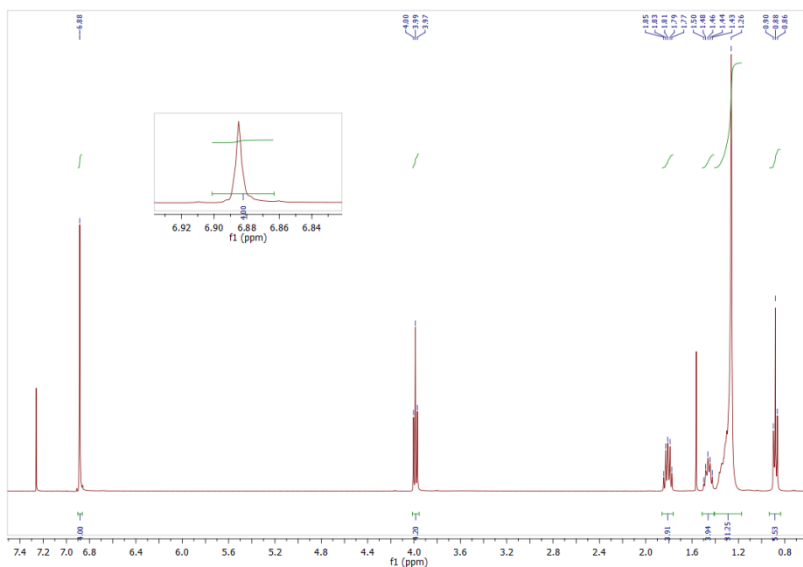
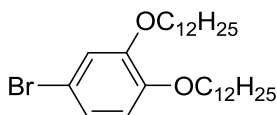


Figura 59. Espectro de RMN-¹H para o composto **19**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

4-bromo-1,2-bis(dodeciloxibenzeno) (**20**)



Para um balão de 250 mL foram transferidos o 1,2-bis-dodeciloxibenzeno (5.0 g, 11.21 mmol), diclorometano (100 mL), NBS (2.013 g, 11.31 mmol) e sílica-gel (5.0 g). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por vinte horas e filtrada. O filtrado foi extraído com diclorometano e lavado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A fase orgânica é seca com Na_2SO_4 e concentrada no rotaevaporador. O sólido é recristalizado em etanol.

Rendimento: 93%

Ponto de Fusão: 50.2 – 52.0 °C.

RMN- ^1H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl_3): 6.98 (*m*, 2 H, Ar-**H**), 6.73 (*dd*, 1 H, Ar-**H**), 3.95 (*dt*, 4 H, O-**CH₂**), 1.81 (*m*, 4 H, O-**CH₂-CH₂**-), 1.45 (*q*, 4 H, -**CH₂**-), 1.26 (*s largo*, 32 H, -**CH₂**-), 0.88 (*t*, 6 H, -**CH₃**).

RMN- ^{13}C δ_{C} ppm (400 MHz, CDCl_3): 150.19, 148.52, 123.58, 117.09, 115.32, 112.94, 69.69, 69.53, 32.08, 29.85, 29.81, 29.77, 29.55, 29.52, 29.37, 29.29, 26.13, 22.85, 14.27.

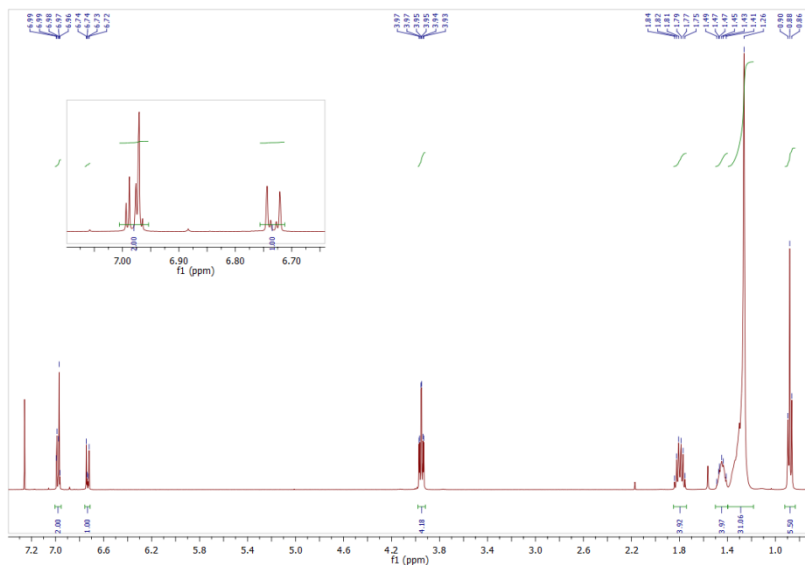
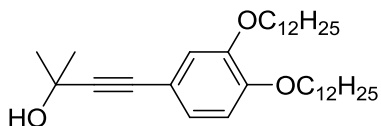


Figura 60. Espectro de RMN- ^1H para o composto **20**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

4-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (21)



Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás argônio, foram transferidos o 4-bromo-1,2-bis-dodeciloxi-benzeno (4.0 g, 7.61 mmol), Et₃N/THF 1:1 (100 mL), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.266 g, 0.38 mmol) e trifenilfosfina (0.100 g, 0.38 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0.0364 g, 0.19 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol (0.96 g, 1.10 mL, 11.41 mmol) dissolvido em Et₃N/THF 1:1 (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila 9:1.

Rendimento: 63 %

Ponto de Fusão: 64.6 – 67.6 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 6.97 (*dd*, 1 H, Ar-**H**, *J* = 8.3 e 1.9 Hz), 6.92 (*d*, 1 H, Ar-**H**, *J* = 1.9 Hz), 6.77 (*d*, 1 H, Ar-**H**, *J* = 8.3 Hz), 3.97 (*dt*, 4 H, O-CH₂), 1.99 (*s*, 1 H, -C-OH), 1.80 (*q*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.61 (*s*, 6 H, (CH₂)₂-C-), 1.45 (*q*, 4 H, -CH₂-), 1.26 (*s largo*, 32 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 6 H, -CH₃).

RMN-¹³C δ_C ppm (400 MHz, CDCl₃): 149.76, 148.80, 125.05, 116.89, 114.89, 113.32, 92.16, 82.46, 69.37, 69.8, 65.81, 49.53, 48.99, 32.07, 31.73, 29.84, 29.81, 29.78, 29.76, 29.56, 29.52, 29.36, 26.15, 26.14, 22.84, 15.36, 14.27.

IV (KBr, cm⁻¹): 3282, 3204, 2919, 2849, 2225, 1599, 1577, 1515, 1468, 1246, 1130, 1063, 855, 816.

3.98 (*q*, 2 H, O-CH₂), 2.98 (*s*, 1 H, -C≡C-H), 1.81 (*q*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.45 (*q*, 4 H, -CH₂-), 1.26 (*s largo*, 32 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 6 H, -CH₃).
 IV (KBr, cm⁻¹): 3084, 3051, 2953, 2917, 2849, 2101, 1597, 1513, 1466, 1265, 1238, 1136, 846.

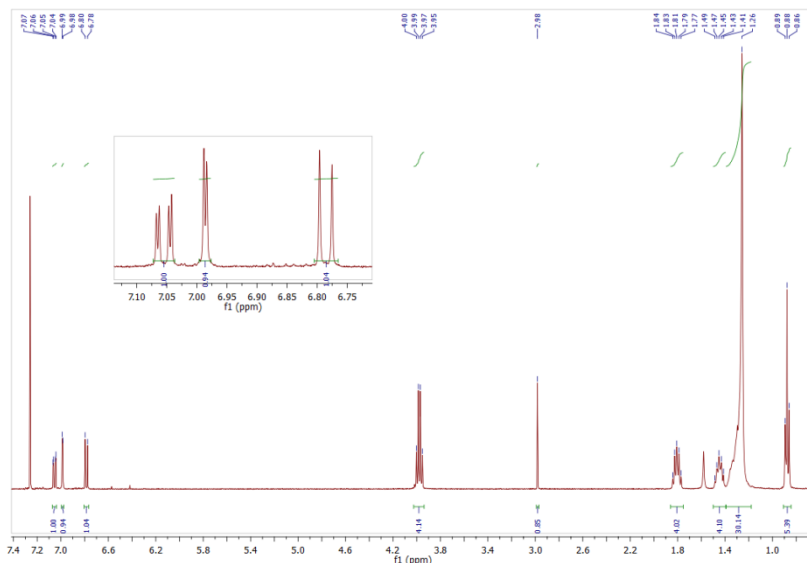
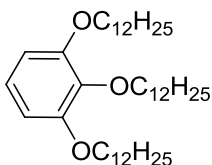


Figura 62. Espectro de RMN-¹H para o composto **21**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

1,2,3-tris(dodeciloxi)benzeno (24)



Para um balão de três bocas de 1 L, foram transferidos sob fluxo de gás inerte, DMF (300 mL) e pirogalol (2.5 g, 19.8 mmol). A mistura foi purgada com gás inerte (argônio) por cerca de trinta minutos. Então, K₂CO₃ (16.43 g, 118.88 mmol) foi adicionado. A mistura é novamente purgada com gás inerte por cerca de trinta minutos. Finalmente, 1-bromododecano (15.0 g, 14.23 mL, 60.2 mmol) também é adicionado a mistura, a qual é agitada sob fluxo de argônio por dezesseis horas,

resfriada e filtrada. O filtrado é vertido em água e gelo, extraído com diclorometano, seco com sulfato de sódio e concentrado no rotaevaporador. O produto resultante é um óleo, o qual se solidifica a temperatura ambiente, sendo então macerado em metanol e filtrado. O sólido é purificado através de recristalização em isopropanol.

Rendimento: 80 %

Ponto de Fusão: 36.0 – 38.0 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 6.90 (*t*, 1 H, Ar-**H**), 6.54 (*d*, 2 H, Ar-**H**), 3.96 (*q*, 6 H, O-CH₂), 1.78 (*m*, 6 H, O-CH₂-CH₂-), 1.46 (*m*, 6 H, -CH₂-), 1.26 (*s largo*, 48 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 9 H, -CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3086, 3025, 2915, 2849, 1615, 1501, 1471, 1391, 1256, 1116, 1095, 771.

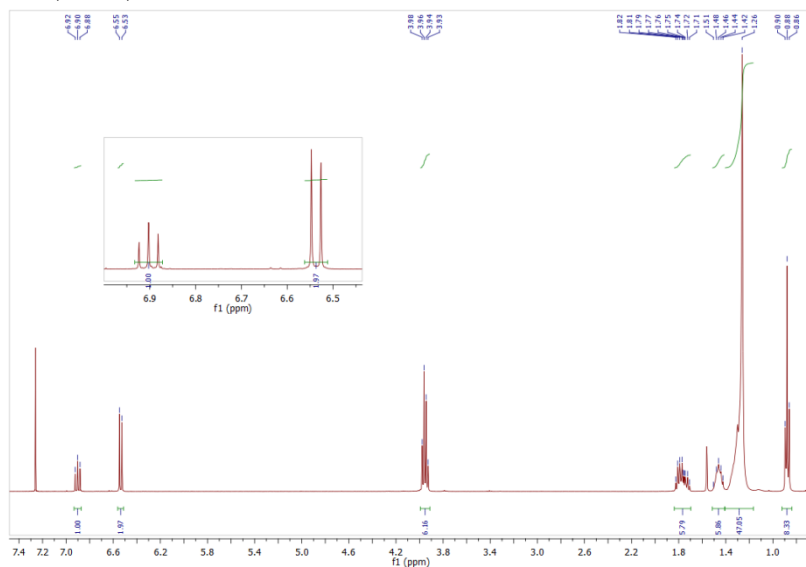
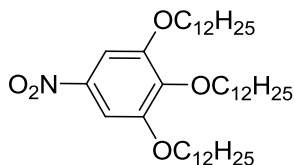


Figura 63. Espectro de RMN-¹H para o composto **24**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

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



Para um balão de 100 mL foram transferidos o 1,2,3-*tris*(dodeciloxi)benzeno (5.0 g, 7.92 mmol), diclorometano (21 mL) e NaNO₂ (2.76 g, 40.0 mmol) dissolvido em água (2 mL). A mistura é agitada por alguns minutos, onde então HNO₃ (2.2 mL) são adicionados gota a gota lentamente. A mistura é então agitada por cerca de cinco horas. Água foi adicionada a mistura, sendo as fases separadas. A fase orgânica foi lavada com água e solução saturada de NaCl, seca com Na₂SO₄ e concentrada em rotaevaporador. Então, diclorometano (20 mL) foi acrescentado e a mistura foi vertida e agitada em metanol gelado, sendo filtrada e seca no dessecador.

Rendimento: 60 %

Ponto de Fusão: 54.3-55.1 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.46 (*s*, 2 H, Ar-**H**), 4.04 (*m*, 6 H, O-**CH**₂), 1.83 (*q*, 4 H, O-**CH**₂-**CH**₂-), 1.74 (*q*, 2 H, O-**CH**₂-**CH**₂-), 1.47 (*m*, 6 H, -**CH**₂-), 1.26 (*s largo*, 48 H, -**CH**₂-), 0.88 (*t*, 9 H, -**CH**₃).

RMN-¹³C δ_C ppm (400 MHz, CDCl₃): 154.77, 148.74, 141.26, 117.74, 111.11, 108.13, 69.55, 69.50, 32.00, 29.77, 29.73, 29.66, 29.44, 29.40, 29.02, 28.99, 26.02, 25.99, 22.77, 14.19.

IV (KBr, cm⁻¹): 3186, 3104, 2955, 2919, 2849, 1615, 1511, 1468, 1348, 1214, 1122, 848.

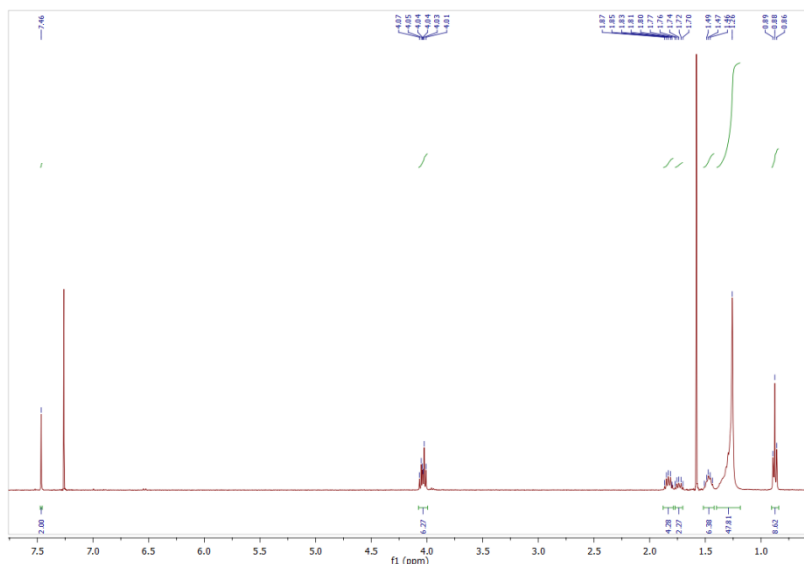
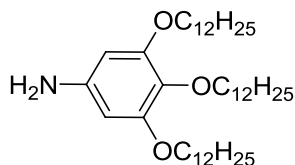


Figura 64. Espectro de RMN-¹H para o composto **25**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (26)



O composto 3,4,5-tris(dodeciloxi)-1-nitrobenzeno (5.46 g, 9.23 mmol) foi dissolvido em THF (30 mL). Então, Pd/C 10 % foi adicionado e a mistura é reduzida cataliticamente em um hidrogenador.

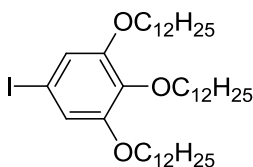
Rendimento: 90 %

Ponto de Fusão: 70.7-72.1 °C.

RMN-¹H δ_H 172PM (400 MHz, CDCl₃): 5,92 (s, 2 H, Ar-H), 3,91 (t, 4 H, J = 8 Hz, O-CH₂), 3,85 (t, 2 H, J = 8 Hz, O-CH₂), 3,46 (s, 2H, Ar-NH₂), 1,76 (m, 6 H, O-CH₂-CH₂-), 1,44 (m, 6 H, -CH₂-), 1,27 (s largo, 48 H, -CH₂-), 0,89 (t, 9 H, -CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3414, 3335, 3212, 2919, 2851, 1599, 1460, 1240, 1114.

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno (28)



i) (27) Para um béquer de 100 mL foram transferidos a 3,4,5-tris(dodeciloxi)anilina (10.39 g, 16.08 mmol), diclorometano (180 mL) e THF (87 mL). Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, HBF₄ (14 mL) é adicionado lentamente. A mistura é agitada por cerca de dez minutos e resfriada em banho de gelo (10 – 15 °C). O NaNO₂ (1.70 g, 32.08 mmol) é dissolvido em um mínimo de água e adicionado lentamente a solução, a qual é agitada por mais vinte minutos e resfriada a 5 °C. Éter etílico (13.4 mL) é adicionado. Forma-se um precipitado, o qual é filtrado e lavado com uma mistura de metanol/éter 1:1 gelado (40 mL) e seco ao ar, com um rendimento de 87 %.

ii) (28) Para um balão de 100 mL foram transferidos, sob fluxo de argônio, o sal de diazônio (0.853 g, 1.29 mmol) e clorofórmio (13 mL).

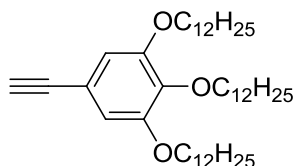
Em seguida, foi adicionado I₂ (1.30 g, 5.11 mmol), o éter coroa 18-coroa-6 (0.017 g, 0.0645 mmol) e CH₃COONa (2.12 g, 25.8 mmol). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por cerca de seis horas, filtrada e lavada com clorofórmio. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de NaHSO₃ (2 x 50 mL), seca com Na₂SO₄ e concentrada em rotaevaporador, fornecendo um óleo que solidifica lentamente a temperatura ambiente. O sólido foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel em hexano/acetato de etila 90:10.

Rendimento: 78 %

Ponto de Fusão: 40.8 – 43.1 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 6.84 (*s*, Ar-**H**, 2 H), 3,91 (*m*, 6 H, *J* = 8 Hz, O-**CH**₂), 1,74 (*m*, 6 H, O-**CH**₂-**CH**₂-), 1,45 (*m*, 6 H, -**CH**₂-), 1,27 (*s* largo, 48 H, -**CH**₂-), 0,89 (*t*, 9 H, -**CH**₃).

1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (30)



i) **(29)** Para um balão de fundo redondo com três bocas de 500 mL, sob fluxo de argônio, foram transferidos Et₃N seca (200 mL), 1,2,3-tris(dodeciloxi)-5-iodobenzeno (12.52 g, 16.56 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.115 g, 0.165 mmol), CuI (15.60 mg, 0.082 mmol) e trifetilfosfina (43.0 mg, 0.165 mmol). A mistura foi agitada e aquecida até atingir a temperatura de 55 °C. Então, com o auxílio de um funil de adição, foi adicionado 2-metilbut-3-in-2-ol (2.09g, 2.42 mL, 24.84 mmol) dissolvido em 5 mL de Et₃N. A mistura é então refluxada por cerca de quatro horas, resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite. O solvente é evaporado em rotaevaporador e, o sólido resultante é purificado em coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (90:10).

ii) **(30)** Para um balão de 100 mL foram transferidos o tolueno (60 mL) e 4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (4.0 g, 5.61 mmol). Sob agitação, foi transferido NaOH (0.224 g, 5.61 mmol). Um aparelho

de microdestilação foi adaptado ao balão. A mistura foi lentamente aquecida e, uma mistura de tolueno e acetona foi coletada durante três horas e meia. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante é purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5), com um rendimento de 85%.

Rendimento: 85 %

Ponto de Fusão: 48.1 – 49.7 °C

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 6.69 (*s*, Ar-**H**, 2 H), 3,94 (*m*, 6 H, *J* = 8 Hz, O-CH₂), 2,99 (*s*, 2 H, , -C≡C-**H**), 1,75 (*m*, 6 H, O-CH₂-CH₂-), 1,44 (*m*, 6 H, -CH₂-), 1,26 (*s largo*, 48 H, -CH₂-), 0,88 (*t*, 9 H, -CH₃).

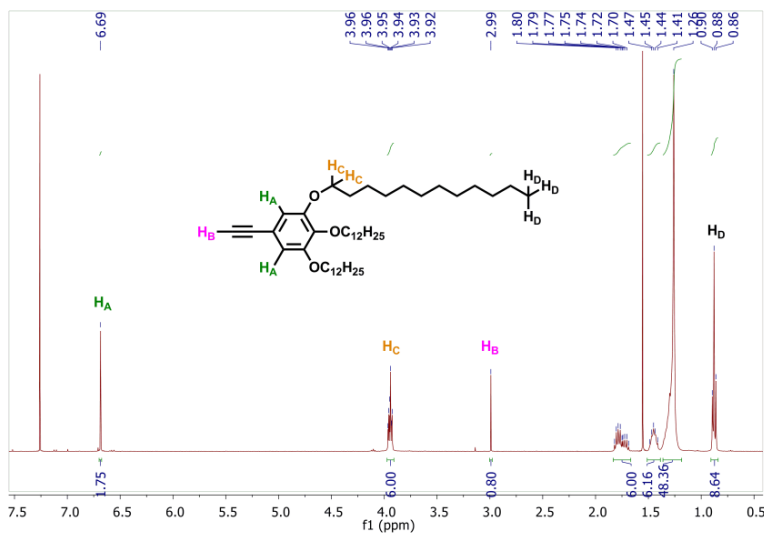


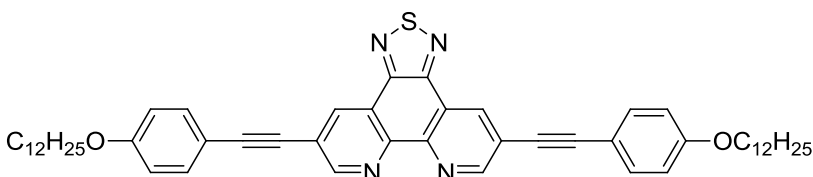
Figura 65. Espectro de RMN-¹H para o composto **30**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Procedimento para a síntese dos compostos finais 31-33:

Para um balão de fundo redondo com três bocas de 125 mL foram transferidos, sob fluxo de argônio, o intermediário 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4,f]1,10-fenantrolina (0.150 g, 0.38 mmol), trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (80 mL), o catalisador de paládio PdCl₂(PPh₃)₂ (0.027 g, 0.023 mmol) e trifenilfosfina (6.03 mg, 0.023 mmol). A mistura foi aquecida a 60 °C, temperatura na qual foi adicionado o CuI (2.3 mg, 0.012 mmol). A mistura foi aquecida e

agitada por cinco minutos, sendo então adicionado lentamente o respectivo acetileno (3 equivalentes) dissolvido em trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (20 mL), através de um funil de adição. A mistura foi mantida nesta temperatura, sob atmosfera inerte, por seis dias, quando então foi resfriada, filtrada em celite e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica em sílica-gel com hexano como eluente.

5,10-bis((4-(dodeciloxi)fenil)etnil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina



Rendimento: 0.119 g (39 %)

Ponto de Fusão: Fusão larga, iniciada em 185.9 °C. Em 250 °C a amostra já se encontrava totalmente decomposta.

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 9.30 (*d*, 2 H, *J* = 2.2 Hz, Ar-**H**), 9.09 (*d*, 2 H, *J* = 2.2 Hz, Ar-**H**), 7.14 (*d*, 2 H, *J* = 8.3 Hz Ar-**H**), 6.89 (*d*, 2 H, *J* = 8.3 Hz Ar-**H**), 4.05 (*m*, 4 H), 1.86 ppm (*m*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.26 (*s largo*, -CH₂-), 0.88 (*m*, -CH₃). A partir de 1.86 ppm os sinais se confundem com sinais residuais de solventes, não sendo possível a integração correta para os mesmos.

HRMS: Calculado para C₅₂H₆₂N₄O₂S: 807.4656. Encontrado: 807.4663
IV (KBr, cm⁻¹): 3043, 3010, 2849, 2209, 1728, 1603, 1597, 1509, 1466, 1287, 1248, 1122, 1073, 830, 740.

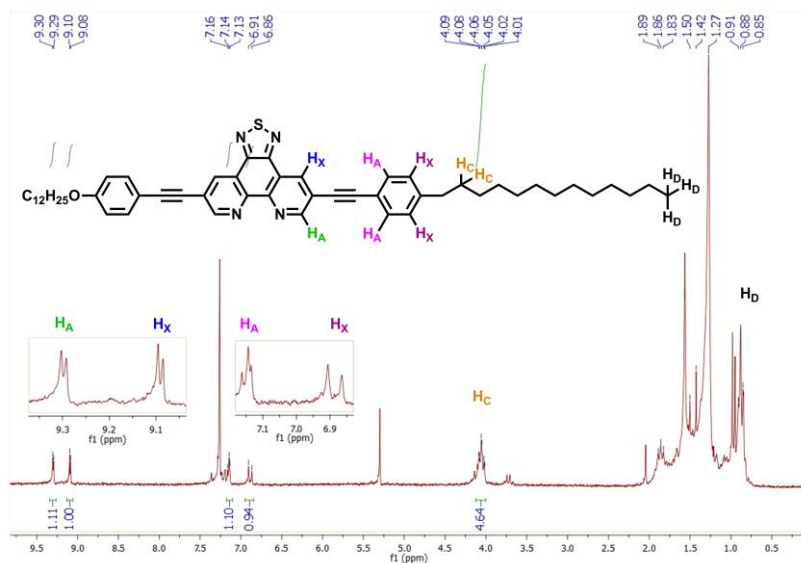
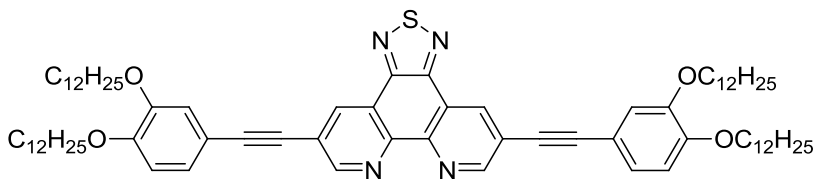


Figura 66. Espectro de RMN-¹H para o composto 31, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

5,10-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etnil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (32)



Rendimento: 82 mg (18 %)

Ponto de Fusão: 147.9 – 150.9 °C

RMN-¹H δ_H, ppm (400 MHz, CDCl₃): 9.28 (*d*, 2 H, *J* = 2.1 Hz, Ar-**H**), 9.07 (*d*, 2 H, *J* = 2.1 Hz, Ar-**H**), 7.20 (*dd*, 2 H, *J* = 8.3 e 1.9 Hz, Ar-**H**), 7.12 (*d*, 2 H, *J* = 1.9 Hz, Ar-**H**), 6.87 (*d*, 2 H, *J* = 8.3 Hz, Ar-**H**), 4.05 (*m*, 8 H), 1.86 ppm (*m*, 8 H, O-CH₂-CH₂-), 1.26 (*s largo*, -CH₂-), 0.88 (*m*, -CH₃). A partir de 1.86 ppm os sinais se confundem com sinais residuais de solventes, não sendo possível a integração correta para os mesmos.

RMN-¹³C δ_C ppm (400 MHz, CDCl₃): 154.10, 151.64, 150.68, 148.97, 145.48, 135.20, 125.65, 122.72, 121.69, 116.76, 114.14, 113.24, 96.19, 84.66, 69.46, 69.27, 32.09, 29.87, 29.86, 29.83, 29.80, 29.78, 29.58, 29.57, 29.53, 29.37, 29.31, 26.19, 26.18, 26.16, 22.85, 14.28.

HRMS: Calculado para C₇₆H₁₁₀N₄O₄S: 1175.8321. Encontrado: 1175.8308

IV (KBr, cm⁻¹): 3084, 3055, 3012, 2949, 2921, 2849, 2205, 1593, 1515, 1466, 1271, 1252, 1222, 1126, 848.

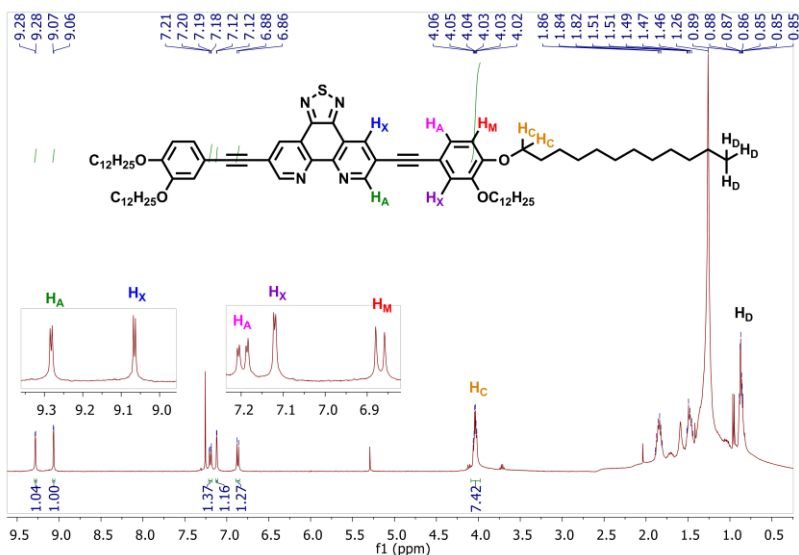
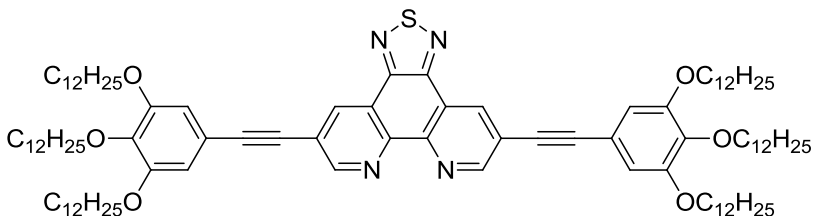


Figura 67. Espectro de RMN-¹H para o composto **32**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

5,10-bis((3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)etnil)-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (33**)**



Rendimento: 0.060 g (10 %)

Ponto de Fusão: Fusão com decomposição a partir de 204.7 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (200 MHz, CDCl₃): 9.17 (s, 2 H, Ar-**H**), 9.11 (s, 2 H, Ar-**H**), 6.84 (s, 2 H, Ar-**H**), 4.02 (t, 12 H, O-CH₂-). A partir de 1.86 ppm os sinais se confundem com sinais residuais de solventes, não sendo possível a integração correta para os mesmos.

HRMS: Calculado para C₁₀₀H₁₅₈N₄O₆S: 1544.1975. Encontrado: 1544.1970.

IV (KBr, cm⁻¹): 3059, 2955, 2921, 2849, 2205, 1732, 1575, 1503, 1466, 1356, 1236, 1122, 824.

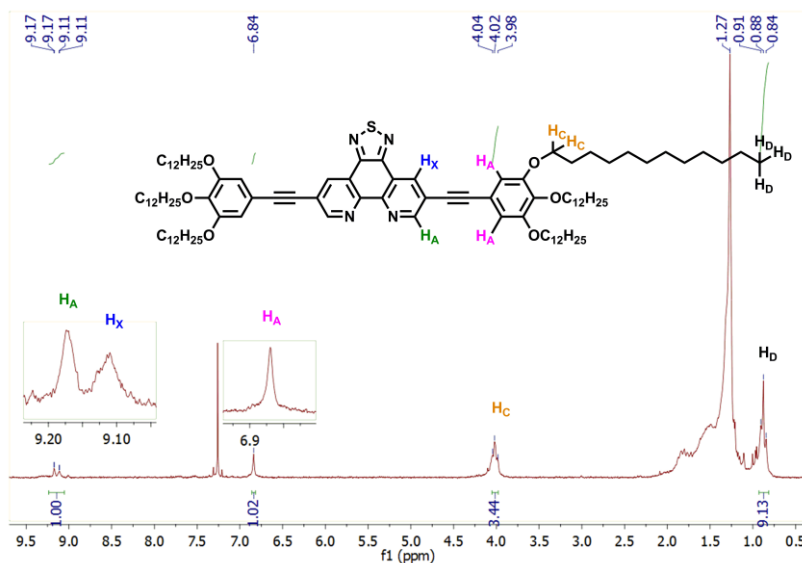
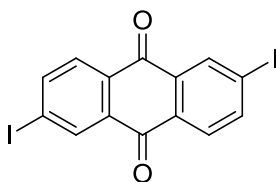


Figura 68. Espectro de RMN-¹H para o composto 33, em clorofórmio deuterado (200 MHz).

2,6-diiodo-9,10-antraquinona (43)



Para um béquer de 600 mL foram transferidos a 2,6-diamino-9,10-antraquinona (10.0 g, 42.00 mmol) e acetonitrila (20 mL), a fim de dissolvê-la, e, em seguida, ácido sulfúrico concentrado (11 mL). A mistura foi resfriada a 0 °C, sendo que a diamina não se encontra solubilizada. Uma solução de nitrito de sódio (5.81 g, 84.11 mmol) em água (15 mL), previamente resfriada a 0 °C, foi adicionada lentamente a mistura inicial. Essa nova mistura foi agitada a 0 °C por trinta minutos, quando então foi vertida em um balão contendo uma solução de iodeto de potássio (20.01 g, 120.51 mmol) em água (50 mL), também resfriada a 0 °C. A solução é agitada por cerca de uma hora, sem ser resfriada. O sólido foi filtrado e lavado com água em abundância, seco em vácuo e recristalizado em tolueno.

Rendimento: 50 %

Ponto de Fusão: 282.3 – 282.7 °C (Literatura: 282 – 284).¹²³

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 8.64 (*d*, *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-**H**), 8.17 (*dd*, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 2H, Ar-**H**), 7.98 (*d*, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-**H**).

IV (KBr, cm⁻¹): 2919, 2849, 1679, 1573, 1307, 1161, 1099, 952, 910, 840, 724.

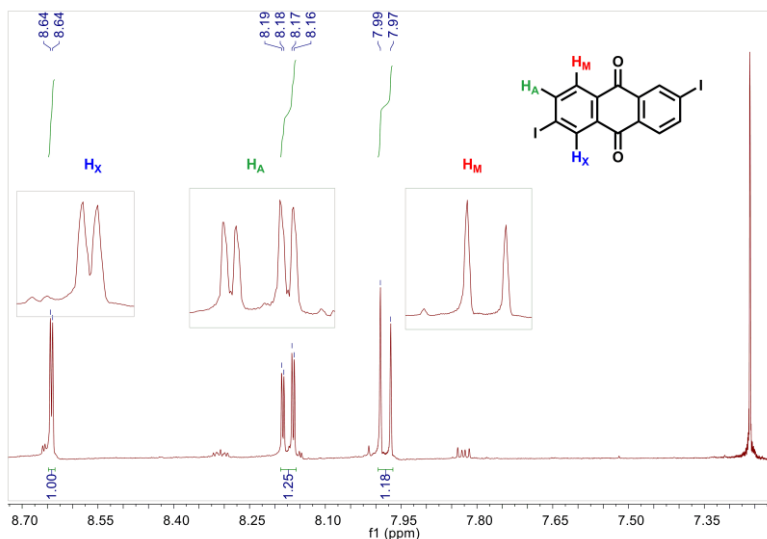
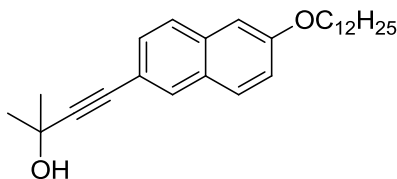


Figura 69. Espectro de RMN-¹H para o composto **43**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

4-(6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)-2-metilbut-3-in-2-ol (46)

i) 2-bromo-6-dodeciloxinaftaleno (45) Para um balão de 250 mL foram transferidos o 6-bromo-2-naftol (5.0 g, 22.42 mmol), K_2CO_3 (9.28 g, 67.26 mmol), 1-bromododecano (6.15 g, 5.9 mL, 24.66 mmol) e butanona (80 mL). A mistura foi refluxada por vinte e quatro horas, sendo filtrada e o solvente rotaevaporado. O sólido resultante foi recristalizado em etanol, obtendo-se um rendimento de 75 %. (Ponto de Fusão: 55.0 – 56.3 °C).

ii) 4-(6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)-2-metilbut-3-in-2-ol (46) Para um balão de fundo redondo com três bocas de 125 mL, sob fluxo de argônio, foram transferidos o 2-bromo-6-dodeciloxinaftaleno (2.0 g, 5.11 mmol) trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (60 mL), o catalisador de paládio $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.182 g, 0.26 mmol) e trifetilfosfina (0.07 g, 0.26 mmol). A mistura foi aquecida a 60 °C, temperatura na qual foi adicionado o CuI (0.025 g, 0.13 mmol). A mistura foi aquecida e agitada por cinco minutos, sendo então adicionado lentamente o álcool 2-metilbut-3-in-2-ol (0.86 g, 1.0 mL, 10.22 mmol) dissolvido em trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (20 mL), através de um funil de adição. A mistura foi mantida nesta temperatura, sob atmosfera inerte, por vinte horas, quando então foi resfriada, filtrada em celite e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica em sílica-gel com hexano como eluente.

Rendimento: 51 %

RMN- 1H δ_H ppm (400 MHz, $CDCl_3$): 7.85 (*s*, 1 H, Ar-**H**), 7.67 (*d*, 1 H, $J = 9.0$ Hz, Ar-**H**), 7.63 (*d*, 1 H, $J = 8.6$ Hz, Ar-**H**), 7.42 (*dd*, 1 H, $J = 8.6$ e 1.6 Hz Ar-**H**), 7.15 (*dd*, 1 H, $J = 9.0$ e 2.5 Hz Ar-**H**), 7.08 (*d*, 1 H, $J = 2.5$ Hz), 4.06 (*t*, 2 H, O-**CH₂-**), 2.09 (*s*, 1 H, C-**OH**), 1.84 (*q*, 2 H, O-**CH₂-CH₂-**), 1.47 (*m*, 2 H, -**CH₂-**), 1.26 (*s largo*, 16 H, -**CH₂-**), 0.88 (*t*, 3 H, -**CH₃**).

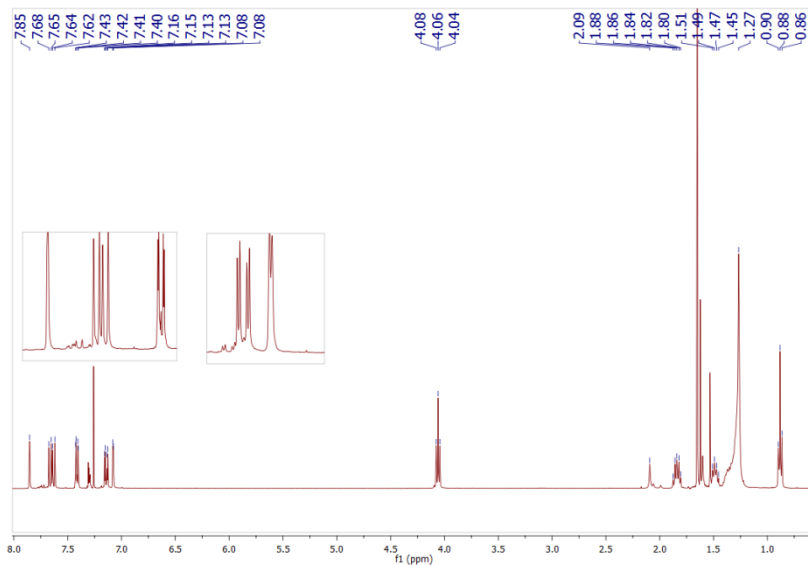
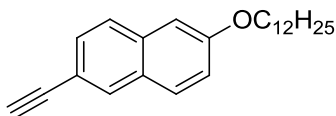


Figura 70. Espectro de RMN-¹H do composto **46**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

2-dodeciloxi-6-etinilnaftaleno



Para um balão de 100 mL foram transferidos o tolueno (60 mL) e 4-(6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)-2-metilbut-3-in-2-ol (1.5 g, 3.801 mmol). Sob agitação, foi transferido KOH (0.213 g, 3.801 mmol). Um aparelho de microdestilação foi adaptado ao balão. A mistura foi lentamente aquecida e, uma mistura de tolueno e acetona foi coletada durante seis horas e meia. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante é purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5).

Rendimento: 48 %

Ponto de Fusão: 56.0 – 58.2 °C.

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.94 (*s*, 1 H, Ar-**H**), 7.67 (*d*, 1 H, *J* = 8.9 Hz, Ar-**H**), 7.65 (*d*, 1 H, *J* = 8.4 Hz, Ar-**H**), 7.48 (*dd*, 1 H, *J* =

8.4 e 1.5 Hz Ar-**H**), 7.16 (*dd*, 1 H, $J = 8.9$ e 2.5 Hz Ar-**H**), 7.08 (*d*, 1 H, $J = 2.5$ Hz), 4.06 (*t*, 2 H, O-CH₂-), 3.11 (*s*, 1 H, C-OH), 1.84 (*q*, 2 H, O-CH₂-CH₂-), 1.47 (*m*, 2 H, -CH₂-), 1.26 (*s largo*, 16 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 3 H, -CH₃).

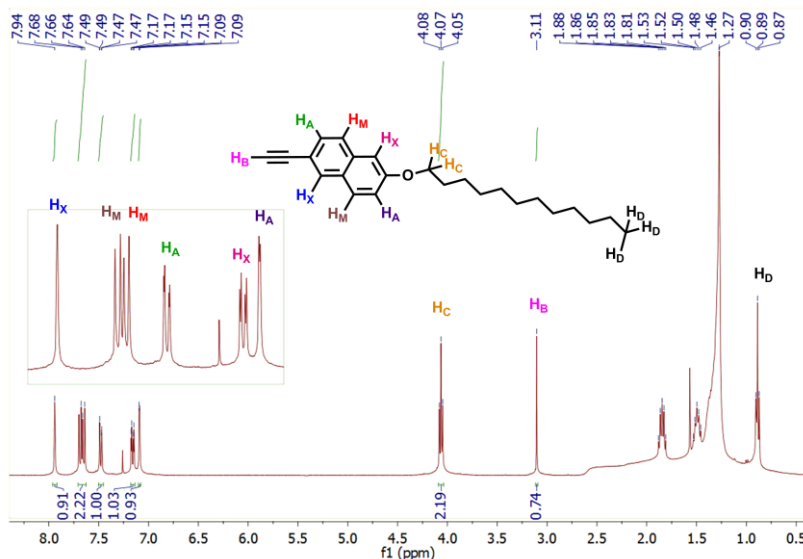
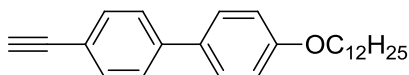


Figura 71. Espectro de RMN-¹H do composto **47**, em solução de clorofórmio (400 MHz).

Os intermediários **48**, **49** e **50** já se encontravam disponíveis no laboratório e foram preparados de acordo com a metodologia descrita na literatura.¹²⁸

4-(dodeciloxi)-4'-etnil-1,1'-bifenil (**50**)



Ponto de Fusão: 99.9 – 100.9 °C.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 7.53 (*m*, 4 H, Ar-**H**), 6.98 (*d*, 2 H, $J = 8.7$ Hz, Ar-**H**), 3.99 (*t*, 2 H, -OCH₂-), 3.11 (*s*, 1 H, C≡C-**H**), 1.80 (*q*, 2 H, O-CH₂-CH₂-), 1.47 (*q*, 2 H, -CH₂-), 1.27 (*s*, 16 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 3 H, -CH₃).

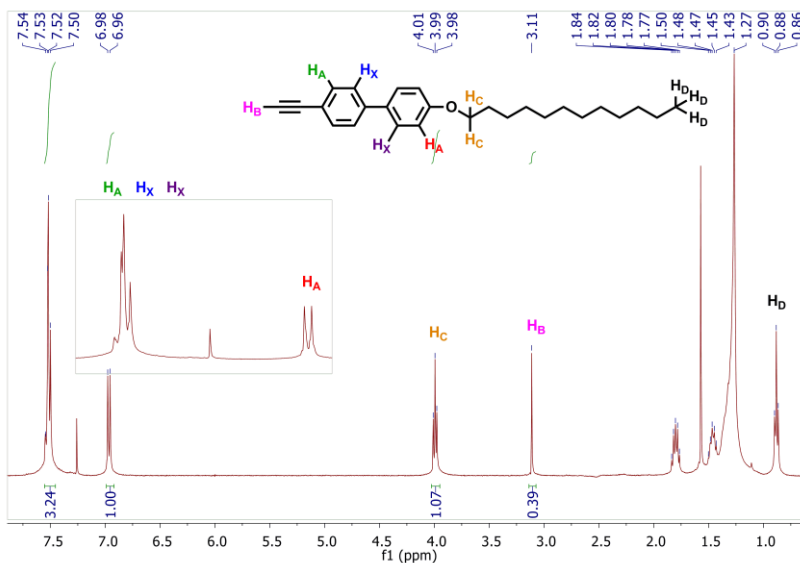
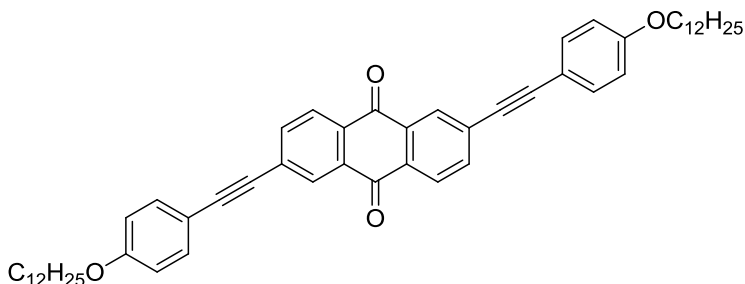


Figura 72. Espectro de RMN- ^1H para o composto **50**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Procedimento geral para a síntese dos compostos finais 52-57:

Para um balão de fundo redondo com três bocas de 125 mL foram transferidos, sob fluxo de argônio, o intermediário 2,6-diiodo-9,10-antraquinona (0.500 g, 1.09 mmol), trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (80 mL), o catalisador de paládio $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.040 g, 0.055 mmol) e trifetilfosfina (0.014 g, 0.055 mmol). A mistura foi aquecida a 60 °C, temperatura na qual foi adicionado o CuI (0.0053g, 0.028 mmol). A mistura foi aquecida e agitada por cinco minutos, sendo então adicionado lentamente o respectivo acetileno (3 equivalentes) dissolvido em trietilamina/tetrahidrofurano 1:1 (20 mL), através de um funil de adição. A mistura foi mantida nesta temperatura, sob atmosfera inerte, por vinte e oito horas, quando então foi resfriada, filtrada em celite e o solvente evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica em sílica-gel com hexano/acetato de etila 9:1 como eluente para os casos dos compostos finais **52**, **53**, **54** e **57**. Para os compostos finais **55** e **56** (com os substituintes naftaleno e bifenila) a purificação é feita pela lavagem em tetrahidrofurano quente.

2,6-bis((4-(dodeciloxi)fenil)etnil)antraceno-9,10-diona (**52**)



Rendimento: 53 %

Ponto de Fusão: 154.4 °C – SmC – 215.3 °C – N – 252.7 °C – I.

RMN-¹H δ_H ppm (400 MHz, CDCl₃): 8.40 (*d*, 2 H, *J* = 1.5 Hz, Ar-**H**), 8.28 (*d*, 2 H, *J* = 8.0 Hz, Ar-**H**), 7.88 (*dd*, 2 H, *J* = 8.0 e 1.5 Hz Ar-**H**), 7.51 (*d*, 2 H, *J* = 8.7 Hz Ar-**H**), 6.90 (*d*, 2 H, *J* = 8.7 Hz Ar-**H**), 3.99 (*t*, 4 H, -OCH₂-), 1.80 (*q*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.27 (*s largo*, 36 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 6 H, -CH₃).

HRMS: Calculado para C₅₄H₆₄O₄: 777.48774. Encontrado: 777.48768.

IV (KBr, cm⁻¹): 3065, 3037, 2955, 2919, 2849, 2207, 1679, 1591, 1511, 1475, 1305, 1291, 1248, 836.

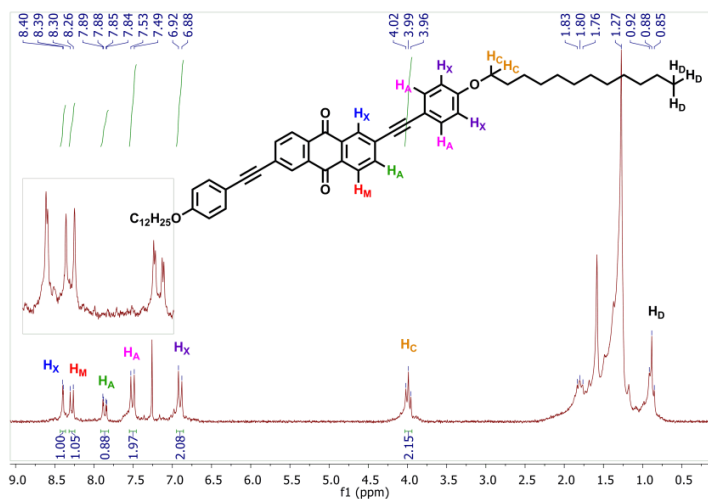
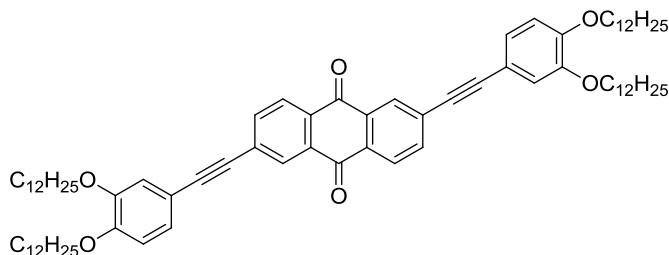


Figura 73. Espectro de RMN-¹H para o composto **52**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

2,6-bis((3,4-bis(dodeciloxi)fenil)etinil)antraceno-9,10-diona (53)

Rendimento: 37 %.

Ponto de Fusão: 142.5 – 143.8 °C

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 8.41 (*d*, 2 H, *J* = 1.7 Hz, Ar-**H**), 8.28 (*d*, 2 H, *J* = 8.1 Hz, Ar-**H**), 7.87 (*dd*, 2 H, *J* = 8.1 e 1.7 Hz Ar-**H**), 7.15 (*dd*, 2 H, *J* = 8.4 e 1.8 Hz Ar-**H**), 7.08 (*d*, 2 H, *J* = 8.4 Hz Ar-**H**), 6.86 (*d*, 2 H, *J* = 1.5 Hz, Ar-**H**), 4.03 (*t*, 4 H, -OCH₂-), 1.85 (*q*, 4 H, O-CH₂-CH₂-), 1.47 (*q*, 4 H, O-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.26 (*s*, 36 H, -CH₂-), 0.88 (*t*, 6 H, -CH₃).

RMN-¹³C δ_{C} ppm (400 MHz, CDCl₃): 182.05, 150.48, 148.78, 136.18, 136.17, 131.84, 129.99, 127.42, 125.49, 116.66, 114.12, 113.09, 95.32, 86.83, 69.28, 69.10, 31.92, 29.70, 29.69, 29.65, 29.63, 29.61, 29.41, 29.39, 29.36, 26.01, 25.98, 22.68, 14.11.

HRMS: Calculado para C₇₈H₁₁₂O₆: 1145.8532. Encontrado: 1145.8539.

IV (KBr, cm⁻¹): 3059, 2953, 2921, 2849, 2205, 1672, 1589, 1515, 1466, 1393, 1318, 1303, 1287, 1273, 1256, 1224, 1140, 1126, 1073, 871, 850, 795.

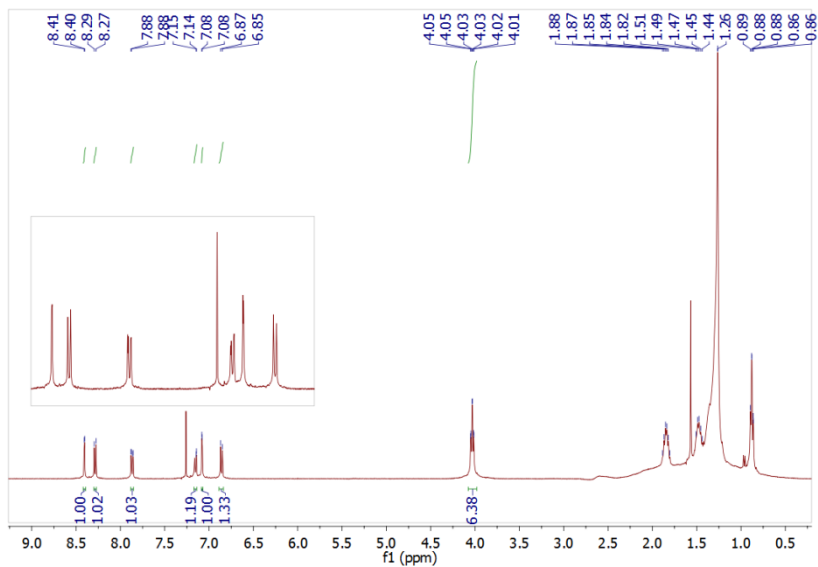


Figura 74. Espectro de RMN-¹H para o composto **53**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

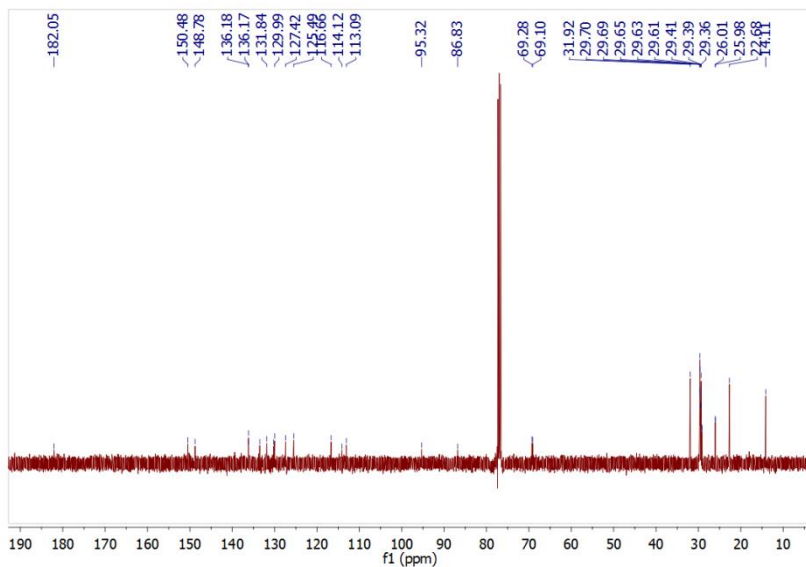
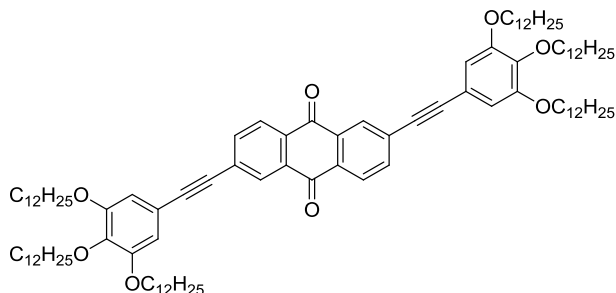


Figura 75. Espectro de RMN-¹³C para o composto **53**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

2,6-bis((3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)etnil)antraceno-9,10-diona (54)



Rendimento: 8 %.

Ponto de Fusão: 91.7 – 93.2 °C.

RMN-¹H δ_{H} ppm (400 MHz, CDCl₃): 8.35 (*d*, 2 H, *J* = 1.5 Hz, Ar-**H**), 8.21 (*d*, 2 H, *J* = 8.1, Ar-**H**), 7.80 (*dd*, 2 H, *J* = 8.1 e 1.5 Hz, Ar-**H**), 3.99 (*t*, 2 H, -OCH₂-).

HRMS: Calculado para C₁₀₂H₁₁₂O₆: 1514.2186. Encontrado: 1514.2181.

IV (KBr, cm⁻¹): 3063, 2919, 2849, 2205, 1670, 1595, 1575, 1503, 1466, 1424, 1309, 1295, 1234, 1134, 1124, 826.

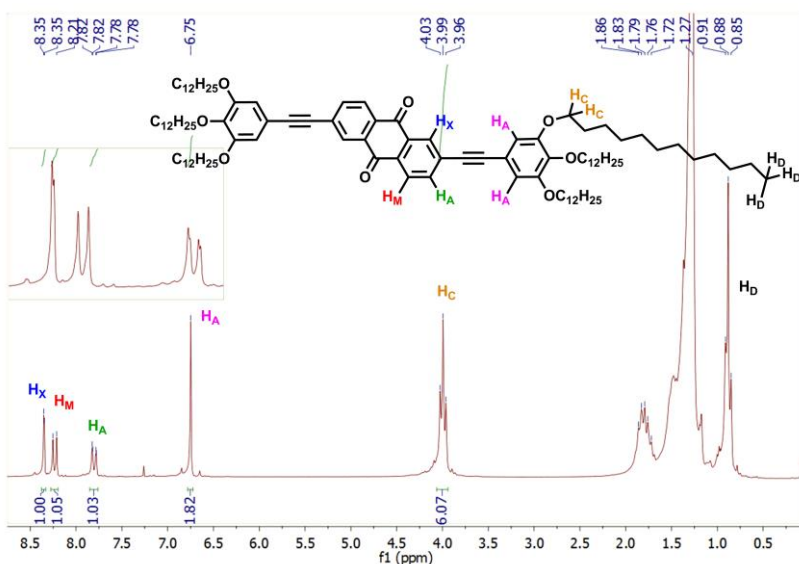
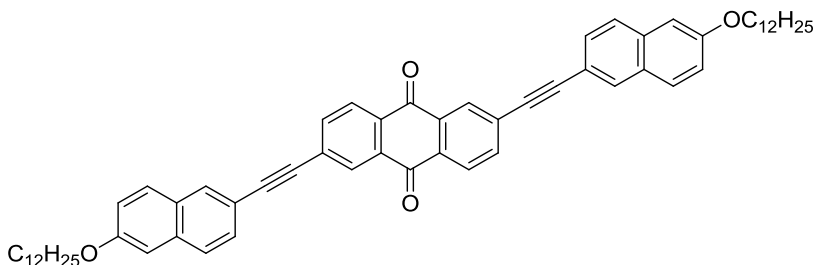


Figura 76. Espectro de RMN-¹H para o composto **54**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Os compostos finais 55 e 56 não foram solúveis o suficiente para se obter espectros de RMN-¹H, sendo apenas caracterizados por IV, ponto de fusão. Para o composto 55 ainda foi possível realizar a análise de HRMS.

2,6-bis((6-(dodeciloxi)naftalen-2-il)etiniz)antraceno-9,10-diona (55)



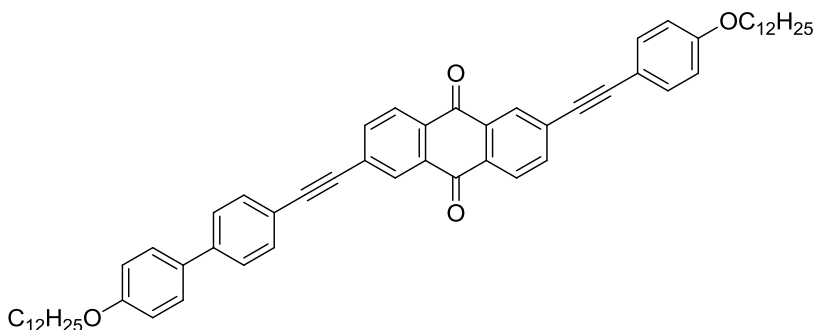
Rendimento: 74 %.

Ponto de Fusão: 234.8 °C – SmC – 268.7 °C – N-I (com decomposição).

IV (KBr, cm⁻¹): 3063, 2919, 2849, 2205, 1670, 1595, 1575, 1503, 1466, 1424, 1309, 1295, 1234, 1134, 1124, 826.

HRMS: Calculado para C₆₂H₆₈O₄: 877.5190. Encontrado: 877.5173.

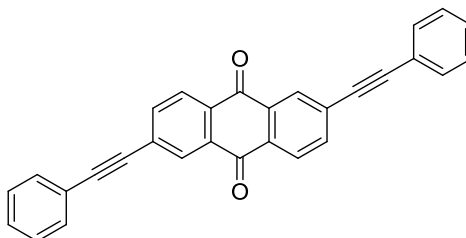
2,6-bis((4'-(dodeciloxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)etiniz)antraceno-9,10-diona (56)



Rendimento: 50 %.

Ponto de Fusão: 229.4 °C – SmC – 321.2 °C – N-I (com decomposição).

IV (KBr, cm⁻¹): 3037, 2955, 2919, 2849, 2207, 1681, 1605, 1591, 1497, 1475, 1393, 1338, 1289, 1252, 1203, 1179, 1028, 826.

2,6-bis(feniletinil)antraceno-9,10-diona (57)

Rendimento: 51 %

Ponto de Fusão: 299.5 – 300.9 °C.

RMN-¹H δ_{H} ppm (200 MHz, CDCl₃): 8.46 (s, 2 H, Ar-**H**), 8.33 (d, 2 H, *J* = 7.6 Hz, Ar-**H**), 7.93 (d, 2 H, *J* = 5.8 Hz Ar-**H**), 7.60 (d, 2 H, *J* = 3.2 Hz Ar-**H**), 7.42 (m, 4 H, *J* = 5.8 Hz Ar-**H**).

IV (KBr, cm⁻¹): 3063, 3033, 3025, 2921, 2851, 2209, 1672, 1595, 1589, 1491, 1477, 1441, 1401, 1326, 1275, 1246, 1171, 985, 881, 850, 761.

HRMS: Calculado para C₃₀H₁₆O₂: 409.1223. Encontrado: 409.1225.

Capítulo 8: Referências Bibliográficas

- 1 GEELHAAR, T.; GRIESAR, K.; RECKMANN, B.,. 125 Years of Liquid Crystals—A Scientific Revolution in the Home. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 34, p. 8798-8809, 2013. ISSN 1521-3773. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201301457> >.
- 2 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEALD, M. An introduction to Materials Discussion No 4: Molecular Topology in Liquid Crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 2631 - 2636, 2001.
- 3 CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. Second UK: Press Syndicate of the University of Cambridge
1992.
- 4 HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 3, p. 861 - 885, 1993.
- 5 DIERKING, I. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- 6 SINGH, S. **Liquid Crystals Fundamentals**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002.
- 7 DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. -W.; VILL, V. . **Handbook of Liquid Crystals** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH., 1998.
- 8 MCCUBBIN, J. A.; TONG, X.; WANG, R.; ZHAO, Y.; SNIIECKUS, V.; LEMIEUX, R. P. . Directed Metalation Route to Ferroelectric Liquid Crystals with a Chiral Fluorene Core: The Effect of Restricted Rotation on Polar Order. . **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 1161 - 1167, 2004.
- 9 PALFFY-MUHORAY, P. Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals. **Electronic-Liquid Crystals Communications**, 2007.
- 10 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Discotic Nematic Liquid Crystals: Science and Technology. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 264 - 265, 2010.

- 11 FULLER, S.; SHINDE, N. N.; TIDDY, G. J. T.; ATTARD, G. S.; HOWELL, O. . Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Amphitropic Diammonium Surfactants. **Langmuir**, v. 12, n. 5, p. 1117 - 1123, 1996.
- 12 BORISCH, K.; TSCHERSKE, C.; GÖRING, P.; DIELE, S. . Molecular design of thermotropic liquid crystalline polyhydroxy amphiphiles exhibiting columnar and cubic mesophases of the normal type. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2711 - 2712, 1998.
- 13 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. Liquid Crystals. **Annual Reviews Science**, v. 10, p. 133 -155, 1980.
- 14 TSCHERSKE, C. Non-conventional Liquid Crystals - The importance of Micro-segregation for self-organisation. . **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 1485 - 1508, 1998.
- 15 LI, D.; FUJIKAWA, D.; YOSHIMURA, T.; UOTA, M.; SAKAI, G.; KIJIMA, T. . Additive-stabilized Hexagonally Ordered Mixed Lyotropic Liquid Crystal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 138, p. 113 - 119, 2008.
- 16 MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R. . Cristais Líquidos Ferroelétricos – Uma Abordagem Sintética. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 354 - 362, 2001.
- 17 KROWCZYNSKI, A.; TRCINSKA, K.; GOREKA, E.; POCIECHA, D. . How Simple Can a Thermotropic Mesogenic Molecule be? Supramolecular layers Through a Network of Hydrogen Bonds. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 2, p. 143 - 147, 2008.
- 18 COLLINGS, P. J.; PATEL, J. S. . **Handbook of Liquid Crystal Research**. New York: Oxford University Press, 1997.
- 19 MEIER, G.; SACKMANN, E.; GRABMAIER, J. G. **Applications of Liquid Crystals**. New York: Springer-Verlag, 1975.
- 20 BUSHBY, R. J.; LOZMAN, O. R. Discotic liquid crystals 25 years on. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 5, p. 343 - 354, 2002.

- 21 MURTHY, N. S.; DANTAS, S. O.; IQBAL, Z.; BAUGHMAN, R.H. . X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. **Carbon**, v. 39, n. 809 - 813, 2001.
- 22 ZHENG, H.; XU, B.; SWAGER, T. M. . Stabilization of Nondiscoid Columnar Liquid Crystals: Studies of Unsymmetrical Copper Bis-B-diketonates. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 4, p. 907 - 911, 1996.
- 23 MEYER, R. B.; LIÉBERT, L.; STRZELECKI, L.; KELLER, P. Ferroelectric Liquid Crystals. **Journal of Physique Letters**, v. 36, n. 3, p. 69 - 71, 1975.
- 24 NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H. . Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1231 - 1233, 1996.
- 25 ETXEBARRIA, J.; ROS, M. B. . Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2919 - 2926, 2008.
- 26 DINGEMANS, T. J.; MURTHY, N. S.; SAMULSKI, E. T. . Javelin-, Hockey Stick-, and Boomerang-Shaped Liquid Crystals. Structural Variations on *p*-Quinquephenyl. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8845 - 8860, 2001.
- 27 CRISTIANO, R.; WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. . Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. **Tetrahedron**, v. 63, p. 2851 - 2858, 2007.
- 28 HEGMANN, T.; NEUMANN, B.; KAIN, J.; DIELE, S.; TSCHIERSCHE, C. Butterfly-mesogens: *para*-cyclophane Based Macrocyclic Metallomesogens Forming Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2244 - 2248, 2000.
- 29 MALLIA, V. A.; GEORGE, M.; DAS, S. . Photochemical Phase Transition in Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 2, p. 207 - 208, 1999.

- 30 STEVENS, F.; DYER, D. J.; MÜLLER, U.; WALBA, D. M. Scanning Tunneling Microscopy Images of a Novel Dimeric Liquid Crystal on Graphite. **Langmuir**, v. 12, n. 23, p. 5625 - 5629, 1996.
- 31 VORLÄNDER, D. Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 43, n. 3, p. 3120 - 3135, 1910.
- 32 VORLÄNDER, D. **Z. Phys., Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.**, v. 105, p. 211, 1923.
- 33 NEVE, F.; GHEDINI, M.; MUNNO, G. DE; LEVELUT, A. Ionic Amphiphilic Metallomesogens. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 4, p. 688 - 693, 1995.
- 34 YANG, Y.; DAS, K.; NOCKEMANN, P.; HECKE, K. V.; MEERVELT, L. V.; BINNEMANS, K. . Lanthanide-Containing Metallomesogens with Low Transition Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3698 - 3704, 2006.
- 35 CARDINAELS, T.; DRIESEN, K.; PARAC-VOGT, T. N.; HEINRICH, B.; BOURGOGNE, C.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K. . Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups: Nematic and Lamello-Columnar Mesophases. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6589 - 6598, 2005.
- 36 CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; NOCKEMANN, P.; DRIESEN, K.; HECKE, K. V.; MEERVELT, L. V.; LEI, S.; FEYTER, S. DE; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K. . Imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthrolines: Versatile Ligands for the Design of Metallomesogens. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p. 1278 - 1291, 2008.
- 37 DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. -W.; VILL, V. . **Handbook of Liquid Crystals - Low Molecular Weight Liquid Crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 901 - 928
- 38 CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; HECKE, K. V.; MEERVELT, L. V.; GODERIS, B.; BINNEMANS, K. . Thermotropic Ruthenium(II)-

- Containing Metallomesogens Based on Substituted 1,10-Phenanthroline Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 2490 - 2499, 2009.
- 39 ZIESEL, R.; PICKAERT, G.; CAMEREL, F.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; CESARIO, M.; PRANGÉ, T. Tuning Organogels and Mesophases with Phenanthroline Ligands and Their Copper Complexes by Inter- to Intramolecular Hydrogen Bonds. **Journal of Physique Letters**, v. 126, n. 39, p. 12403 - 12413, 2004.
- 40 SANTORO, A.; PROKHOROV, A. M.; KOZHEVNIKOV, V. N.; WHITWOOD, A. C.; DONNIO, B.; WILLIAMS, J. A. G.; BRUCE, D. W. . Emissive Metallomesogens Based on 2-Phenylpyridine Complexes of Iridium(III). . **Journal of American Chemical Society**, v. 133, p. 5248 - 5251, 2011.
- 41 BARBERÁ, J.; ELDUQUE, A.; GIMÉNEZ, R.; LAHOZ, F. J.; LÓPEZ, J. A.; ORO, L. A.; SERRANO, J. L.; VILLACAMPA, B.; VILLALBA, J. Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing B-Diketonate or Pyrazole Ligands. Liquid Crystal and Nonlinear Optical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 13, p. 3085 - 3092, 1999.
- 42 BINNEMANS, K. Luminescence of Metallomesogens in the Liquid Crystal State. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 448 - 453, 2009.
- 43 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third. New York: Springer, 2006.
- 44 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- 45 ZHANG, J.; LEE, J.-K.; WU, Y.; MURRAY, R. W.; Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 403 - 407, 2003.
- 46 OU, B. HAMPSCH-WOODWILL, M.; PRIOR, R. L. Development and Validation of an Improved Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay Using Fluorescein as the Fluorescent Probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 10, p. 4619 - 4626, 2001.

- 47 GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P.; BORTOLUZZI, A.; PERALTA, R. A.; NEVES, A. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of New tris-B-diketonate Eu(III) Complex with Thiadiazolophenanthroline Derivative Ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 1292 - 1296, 2008.
- 48 ZHENG, H.; LAI, C. K.; SWAGER, T. M. . Controlling Intermolecular Interactions between Metallomesogens: Side-Chain Effects in Discotic Copper, Palladium, and Vanadyl Bis(Beta-Diketonates). **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 11, p. 2067 - 2077, 1995.
- 49 YANG, J.; DAS, A.; RAWASHDEH, A.-M. M.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C.; PANZNER, M. J.; TYSON, D. S.; KINDER, J. D.; LEVENTIS, N. . Arylethynyl Substituted 9,10-Anthraquinones: Tunable Stokes Shifts by Substitution and Solvent Polarity. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 3457 - 3468, 2004.
- 50 MURSCHELL, A. E.; SUTHERLAND, T. C. . Anthraquinone-Based Discotic Liquid Crystals. **Langmuir**, v. 26, n. 15, p. 12859 - 12866, 2010.
- 51 GALLARDO, H.; CONTE, G.; BORTOLUZZI, A. J. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline as a Building Block for Organic Materials. **Synthesis**, v. 23, p. 3945 - 3947, 2006.
- 52 HALDER, S.; DREW, M. G. B.; BHATTACHARYA, S. Palladium and Platinum Complexes of 2-(2'-carboxyphenylazo)-4-methylphenol: Synthesis, Structure and Spectral Properties. **Journal of Chemical Sciences**, v. 120, n. 5, p. 441 - 446, 2008.
- 53 CHANDRA, S.; RAIZADA, S.; RANI, S. Structural and Spectral Studies of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Derived from *N,N,N,N*-tetradentate Macrocyclic Ligands. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 720 - 724, 2008.
- 54 SABOUNCHEI, S. J.; SHAHRIARY, P.; GHOLIEE, Y.; SALEHZADEH, S.; KHAVASI, H. R.; CHEHREGANI, A. Platinum and Palladium Complexes with 5-methyl-5-(2-pyridyl)-2,4-imidazolidinedione: Synthesis, Crystal and Molecular

- Structure, Theoretical Study, and Pharmacological Investigation. **Inorganica Chimica Acta**, v. 409, p. 265 - 275, 2014.
- 55 LARGY, E.; HAMON, F.; ROSU, F.; GABÉLICA, V.; PAUW, E.; GUÉDIN, A.; MERGNY, J.-L.; TEULADE-FICHO, M.-P. Tridentate *N*-Donor Palladium(II) Complexes as Efficient Coordinating Quadruplex DNA Binders. **Chemistry A European Journal**, v. 17, p. 13274 - 13283, 2011.
- 56 JIN, V. X.; RANFORD, J. D. Complexes of Platinum(II) or Palladium(II) with 1,10-phenanthroline and Amino Acids. **Inorganica Chimica Acta** v. 304, p. 38 - 44, 2000.
- 57 ELHUSSEINY, A. F.; HASSAN, H. H. A. M. Antimicrobial and Antitumor Activity of Platinum and Palladium Complexes of Novel Spherical Aramides Nanoparticles Containing Flexibilizing Linkages: Structure–property Relationship. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 103, p. 232 - 245, 2013.
- 58 CARREIRA, M., ; CALVO-SANJUÁN, R.; SANAÚ, M.; ZHAO, X.; MAGLIOZZO, R. S.; MARZO, I.; CONTEL, M. Cytotoxic Hydrophilic Iminophosphorane Coordination Compounds of d^8 Metals. Studies of Their Interactions with DNA and HSA. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 116, p. 204 - 214, 2012.
- 59 DAVIES, J. A.; HARTLEY, F. R. Complexes of the Platinum Metals Containing Weak Donor Ligands. **Chemical Reviews**, v. 81, p. 79 - 90, 1981.
- 60 MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds **Chemical Reviews**, v. 95, p. 2457 - 2483, 1995.
- 61 CHINCHILLA, R.; NÁJERA, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 874 - 922, 2007.
- 62 NEGISHI, E.-I. Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross Coupling. A New Selective Method for Carbon-Carbon Bond Formation. **Accounts of Chemical Research**, v. 15, n. 11, p. 340 - 348, 1982.

- 63 NEGISHI, E.-I. A., L. Palladium-Catalyzed Alkynylation. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 1979 - 2017, 2003.
- 64 STILLE, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)]. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 25, n. 6, p. 508 - 524, 1986.
- 65 ESPINET, P.; ECHAVARREN, A. M. The Mechanisms of the Stille Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 36, p. 4704 - 4734, 2004.
- 66 CHANG, K.-C.; LIN, J.-L.; SHEN, Y.-T.; HUNG, C.-Y.; CHEN, C.-Y.; SUN, S.-S. Synthesis and Photophysical Properties of Self-Assembled Metallogels of Platinum(II) Acetylide Complexes with Elaborate Long-Chain Pyridine-2,6-Dicarboxamides. **Chemistry A European Journal**, v. 18, p. 1312 - 1321, 2012.
- 67 HU, J.; LI, J.; GU, Y.; GUAN, Z.; MO, W.; NI, Y.; LI, T.; LI, G. Oxidative Carbonylation of Glycerol to Glycerol Carbonate Catalyzed by PdCl₂(phen)/KI. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, p. 188 - 193, 2010.
- 68 NI, J.; ZHANG, X.; QIU, N.; WU, Y.-H.; ZHANG, L.-Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.-N. Mechanochromic Luminescence Switch of Platinum(II) Complexes with 5-Trimethylsilylethynyl-2,20-bipyridine. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 9090 - 9096, 2011.
- 69 TAO, C.-H.; YAM, V. W.-W. Branched Carbon-rich Luminescent Multinuclear Platinum(II) and Palladium(II) Alkynyl Complexes with Phosphine Ligands. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 10, p. 130 - 140, 2009.
- 70 CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; NOCKEMANN, P.; DRIESEN, K.; HECKE, K. V.; MEERVELT, L. V.; WANG, G.; FEYTER, S. DE; IGLESIAS, E. F.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K.; BRUCE, D. W. Rigid Tetracatenar Liquid Crystals Derived from 1,10-phenanthroline. **Soft Matter**, v. 4, p. 2172 - 2185, 2008.

- 71 SAMMES, P. G.; YAHIOGLU, G. . 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. **Chemical Society Reviews**, v. 23, n. 5, p. 327 - 334, 1994.
- 72 GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P.; BORTOLUZZI, A. J.; PERALTA, R. A.; NEVES, A. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of New *tris*- β -diketonate Eu(III) Complex with Thiadiazolophenanthroline Derivative Ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 1292 - 1296, 2008.
- 73 GALLARDO, H.; CONTE, G.; BORTOLUZZI, A. J.; BECHTOLD, I. H.; PEREIRA, A.; QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; CREMONA, M. Synthesis, Structural Characterization, and Photo and Electroluminescence of a Novel Terbium(III) complex: {*tris*(acetylacetonate) [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline}terbium(III). **Inorganica Chimica Acta**, v. 365, p. 152 - 158, 2011.
- 74 BALCH, A. L. Dynamic Crystals: Visually Detected Mechanochemical Changes in the Luminescence of Gold and Other Transition-Metal Complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 15, p. 2641 - 2644, 2009.
- 75 TAKAGI, H. D.; NODA, K.; ITOH, S.; IWATSUKI, S., Piezochromism and Related Phenomena Exhibited by Palladium Complexes. **Platinum Metals Reviews**, v. 48, n. 3, p. 117 - 124, 2004.
- 76 SUN, W.; ZHANG, B.; LI, Y.; PRITCHETT, T. M.; LI, Z.; HALEY, J. E. Broadband Nonlinear Absorbing Platinum 2,20-Bipyridine Complex Bearing 2-(Benzothiazol-20-yl)-9,9-diethyl-7-ethynylfluorene Ligands. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 23, p. 6384 - 6392, 2010.
- 77 ACCORSI, G.; LISTORTI, A.; YOOSAF, K.; ARMAROLI, N. 1,10-Phenanthrolines: Versatile Building Blocks for Luminescent Molecules, Materials and Metal Complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1690 - 1700, 2009.
- 78 BOUSQUET, S. J. P.; BRUCE, D. W. . Liquid-crystalline phenanthrolines. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 1769 - 1771, 2001.

- 79 JOSHI, H. S.; JAMSHIDI, R.; TOR, Y. Conjugated 1,10-Phenanthrolines as Tunable Fluorophores. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 18, p. 2721 - 2725, 1999.
- 80 DATE, R. W.; IGLESIAS, E. F.; ROWE, K. E.; ELLIOT, J. M.; BRUCE, D. W. Metallomesogens by Ligand Design. **Dalton Transactions**, p. 1914 - 1931, 2003.
- 81 CONTE, G. **Síntese e Caracterização de Materiais Funcionais Contendo o Tiadiazol: Materiais Mesomórficos e Complexos de Lantanídeos**. 2009. (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 82 SAITOH, Y.; KOIZUMI, T.; OSAKADA, K.; YAMAMOTO, T. Preparation of Symmetric Dibromides of 1,10-Phenanthroline. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 75, p. 1336 - 1339, 1997.
- 83 DÉNES, V.; CHIRA, R. Polybromo 1,10-phenanthrolines. **Journal Fur Praktische Chemie**, v. 320, n. 1, p. 172 - 175, 1978.
- 84 TZALIS, D.; TOR, Y.; FAILLA, S.; SIEGEL, J. S. Simple One-Step Synthesis of 3-Bromo- and 3,8-Dibromo- 1,10-Phenanthroline: Fundamental Building Blocks in the Design of Metal Chelates. **Tetrahedron Letters**, v. 36, n. 20, p. 3489 - 3490, 1995.
- 85 GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P. A.; BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-benzothiadiazole and Bent Five-membered *N*-heterocyclic Cores. **Liquid Crystals**, v. 39, p. 1099 - 1111, 2012.
- 86 BOSNICH, B. The Application of Exciton Theory to the Determination of the Absolute Configurations of Inorganic Complexes **Accounts of Chemical Research**, v. 2, n. 9, p. 266 - 273, 1969.
- 87 SMITH, K.; JAMES, D. M.; MISTRY, A. G.; BYE, M. R.; FAULKNER, D. J. A New Method for Bromination of Carbazoles, β -carbazoles and Iminodibenzyls by use of *N*-bromosuccinimide and Silica Gel. **Tetrahedron**, v. 48, n. 36, p. 7479 - 7488, 1992.

- 88 PERCEC, V.; AQAD., E.; PETERCA, M.; RUDICK, J. G.; LEMON, L.; RONDA, J. C.; DE, B. B.; HEINEY, P. A.; MEIJER, E. W. Steric Communication of Chiral Information Observed in Dendronized Polyacetylenes. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p. 16365 - 16372, 2006.
- 89 CHINCHILLA, R.; NÁJERA, C.; Recent Advances in Sonogashira Reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 5084 - 5121, 2011.
- 90 TZALIS, D.; TOR, Y. Tuning the Electronic Properties of Phenanthroline Ligands: 3,8-Bis(arylethynyl)-1,10-Phenanthrolines and their Ru(II) Complexes **Tetrahedron Letters**, v. 36, n. 34, p. 6017 - 6020, 1995.
- 91 SELTMANN, J.; MARINI, A.; MENNUCCI, B.; DEY, S.; KUMAR, S.; LEHMANN, M. Nonsymmetric Bent-core Liquid Crystals Based on a 1,3,4-thiadiazole Core Unit and their Nematic Mesomorphism. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 2630 - 2636, 2011.
- 92 YEAP, G.-Y.; ALSHARGABI, A.; ITO, M. M.; MAHMOOD, W. A. K.; TAKEUCHI, D. Synthesis and Anisotropic Properties of Azo-Bridged Benzothiazole-Phenyl Esters. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 557, n. 1, p. 126 - 133, 2012.
- 93 MIKHAILENKO, V. V.; KRIVOSHEY, A. I.; VASHCHENKO, V. V.; PRODANOV, M. F.; GOROBETS, N. Y. Liquid Crystalline 4,4'-diaryl-2,2'-bithiazoles. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 542:1, p. 115/[637] - 122/[644], 2011.
- 94 KUO, H.-M.; LI, S.-Y.; SHEU, H.-S.; LAI, C. K. Symmetrical Mesogenic 2,5-bis(6-naphthalen-2-yl)-1,3,4-thiadiazoles. **Tetrahedron**, v. 68, p. 7331 - 7337, 2012.
- 95 TSAI, H.-H.; CHOU, L.-C.; LIN, S.-C.; SHEU, H.-S.; LAI, C. K. Heterocyclic Columnar Hexacatenar Bisthiazoles. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 1906 - 1910, 2009.
- 96 SEED, A. Synthesis of Self-organizing Mesogenic Materials Containing a Sulfur-based Five-membered Heterocyclic Core. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 2046 - 2069, 2007.

- 97 ALDRED, M. P.; VLACHOS, P.; DONG, D.; KITNEY, S. P.; TSOI, W. C.; O'NEILL, M.; KELLY, S. M. Heterocyclic Reactive Mesogens: Synthesis, Characterisation and Mesomorphic Behaviour. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 8, p. 951 - 965, 2005.
- 98 MERLO, A. A.; BRAUN, J. E.; VASCONCELOS, U.; ELY, F.; GALLARDO, H. Chiral Liquid Crystalline *m*-nitrotolans and Tolans: Synthesis and Mesomorphic Properties. **Liquid Crystals**, v. 27, n. 5, p. 657 - 663, 2000.
- 99 YAMANE, S.; SAGARA, Y.; MUTAI, T.; ARAKI, K.; KATO, T. Mechanochromic Luminescent Liquid Crystals Based on a Bianthryl Moiety. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 2648 - 2656, 2013.
- 100 YAKAZI, S.; FUNAHASHI, M.; KAGIMOTO, J.; OHNO, H.; KATO, T. Nanostructured Liquid Crystals Combining Ionic and Electronic Functions. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 7702 - 7708, 2010.
- 101 TUZIMOTO, P.; SANTOS, D. M. P. O.; MOREIRA, T. S.; CRISTIANO, R.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Luminescent Liquid Crystals Containing a Sulphur-based Heterocyclic Core. **Liquid Crystals**, v. 41, n. 8, p. 1097 - 1108, 2014.
- 102 FERY-FORGUES, S. L., D. Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 9, p. 1260 - 1264, 1999.
- 103 GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; NEVES FILHO, R. A. W.; SRIVASTAVA, R. M.; BECHTOLD, I. H. . Non-symmetrical Luminescent 1,2,4-oxadiazole-based Liquid Crystals. **Liquid Crystals**, v. 35, p. 857 - 863, 2008.
- 104 YELAMAGGAD, C. V.; ACHALKUMAR, A.S.; SHANKAR RAO, D. S.; PRASAD, S. K. Luminescent, Liquid Crystalline *tris*(*N*-salicylideneaniline)s: Synthesis and Characterization. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, p. 3168 - 3171, 2009.

- 105 JENEKHE, S. A.; OSAHANI, J. A.; Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers. **Science**, v. 265, p. 765 - 768, 1994.
- 106 CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N.; VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. . Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine. **Langmuir**, v. 28, p. 11590 - 11598, 2012.
- 107 LIAO, C. T.; CHEN, H. H.; HSU, H. F.; POLOEK, A.; YEH, H. H.; CHI, Y.; WANG, K. W.; LAI, C. H.; LEE, G. H.; SHIH, C. W.; CHOU, P. T. . Mesomorphism and Luminescence Properties of Platinum(II) Complexes with *tris*(alkoxy)phenyl-functionalized Pyridylpyrazolate Chelates. **Chemistry A European Journal**, v. 17, p. 546 - 556, 2011.
- 108 VENUTI, E.; VALLE, R. G. D.; BILOTTI, I.; BRILLANTE, A.; CAVALLINI, M.; CALO, A.; GEERTS, Y. H.;2011;115(24):12150-1215. Absorption, Photoluminescence, and Polarized Raman Spectra of a Fourfold Alkoxy-substituted Phthalocyanine Liquid Crystal. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 24, p. 12150 - 12157, 2011.
- 109 SASSON, R.; DRAITBART, O.; WEINREB, A. Luminescence and Phase Change in a Discotic Liquid Crystal. **Journal of Luminescence**, v. 40 - 41, p. 207 - 208, 1988.
- 110 WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. . Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. **Macromolecules**, v. 43, p. 1319 - 1328, 2010.
- 111 GIMÉNEZ, R.; PIÑOL, M.; SERRANO, J. L. Luminescent Liquid Crystals Derived from 9,10-*bis*(phenylethynyl)anthracene. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1377 - 1383, 2004.
- 112 ECCHER, J.; FARIA, G. C.; BOCK, H.; VON SEGGERN, H.; BECHTOLD, I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 11935 - 11943, 2013.
- 113 WESTPHAL, E.; PREHM, M.; BECHTOLD, I. H.; TSCHIERSCHE, C.; 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**, v. 1, p. 8011 - 8022, 2013.

114 LI, L.; CHOW, W.-C.; WONG, W.-Y.; CHUI, C.-H.; WONG, R. S.-M. Synthesis, Characterization and Photovoltaic Behavior of Platinum Acetylide Polymers with Electron-deficient 9,10-anthraquinone Moiety. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 696, p. 1189 - 1197, 2011.

115 JONES, J. E.; KARIUKI, B. M.; WARD, B. D.; POPE, S. J. A. Amino-anthraquinone Chromophores Functionalised with 3-picolyl Units: Structures, Luminescence, DFT and their Coordination Chemistry with Cationic Re(I) di-imine Complexes. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 3498 - 3509, 2011.

116 SHEN, L.; JI, H.-F.; ZHANG, H.-Y. Photophysical and Photochemical Properties of Anthraquinones: A DFT Study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 851, p. 220 - 224, 2008.

117 MARIAPPAN, K.; BASA, P. N.; BALASUBRAMANIAN, V.; FUOSS, S.; SYKES, A. G. Synthesis, Reactivity, Catenation and X-ray Crystallography of Ag⁺ and Cu⁺ Complexes of Anthraquinone-based Selenoethers: A Luminescent Chemodosimeter for Cu²⁺ and Fe³⁺. **Polyhedron**, v. 55, p. 144 - 154, 2013.

118 NALWA, H. S. **Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials**. San Diego, CA: Academic Press, 2001.

119 VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based Liquid Crystalline Compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, p. 364 - 371, 2008.

120 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. Light-emitting Bent-shape Liquid Crystals. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 1, p. 15-25, 2005.

121 PETROV, V. F.; SHIMIZU, Y. Nitro Substitution in Achiral Calamitic Liquid Crystals. **Liquid Crystals**, v. 28, n. 11, p. 1627 - 1647, 2001.

- 122 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Microwave-assisted Synthesis of Rufigallol and its Novel Room-temperature Liquid Crystalline Derivatives. **Tetrahedron Letters**, v. 48, p. 4399 - 4402, 2007.
- 123 LI, Z.; SIKLOS, M.; PUCHER, N.; CICHA, K.; AJAMI, A.; HUSINSKY, W.; ROSSPEINTNER, A.; VAUTHEY, E.; GESCHEIDT, G.; STAMPFL, R.; LISKA, R. Synthesis and Structure-Activity Relationship of Several Aromatic Ketone-Based Two-Photon Initiators. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 17, p. 3688 - 3699, 2011.
- 124 GOULOU MIS, A.; GONZALEZ.-RODRIGUEZ, D.; VAZQUEZ, P.; TORRES, T.; LIU, S.; ECHEGOYEN, L.; RAMEY, J.; HUG GORDON, L.; GULDI DIRK, M. . Control Over Charge Separation in Phthalocyanine-Anthraquinone Conjugates as a Function of the Aggregation Status. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, n. 39, 2006.
- 125 BODIGE, S.; MACDONNELL, F. M. Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino- 1,10-phenanthroline **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 47, p. 8159 - 8160, 1997.
- 126 SANTOS, D. M. P. O. **Estudos das Propriedades Mesomórficas de Heterociclos Derivados de Enxofre: Cristais Líquidos Contendo as Unidades imidazo[2,1-b][1,3,4]tiadiazol, tiazol e 1,3,4-tiadiazol**. . 2011. 137 (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.
- 127 CAMMIDGE, A. N.; GOPEE, H. Synthesis and Properties of Macrodiscotic Triphenyleno-phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 13, p. 235 - 246, 2009.
- 128 BEHRAMAND. **Synthesis and Characterization of Luminescent Compounds Containing 2,1,3-benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole and Thiophene Based Luminescent Liquid Crystals**. 2013. (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Capítulo 9: Anexos

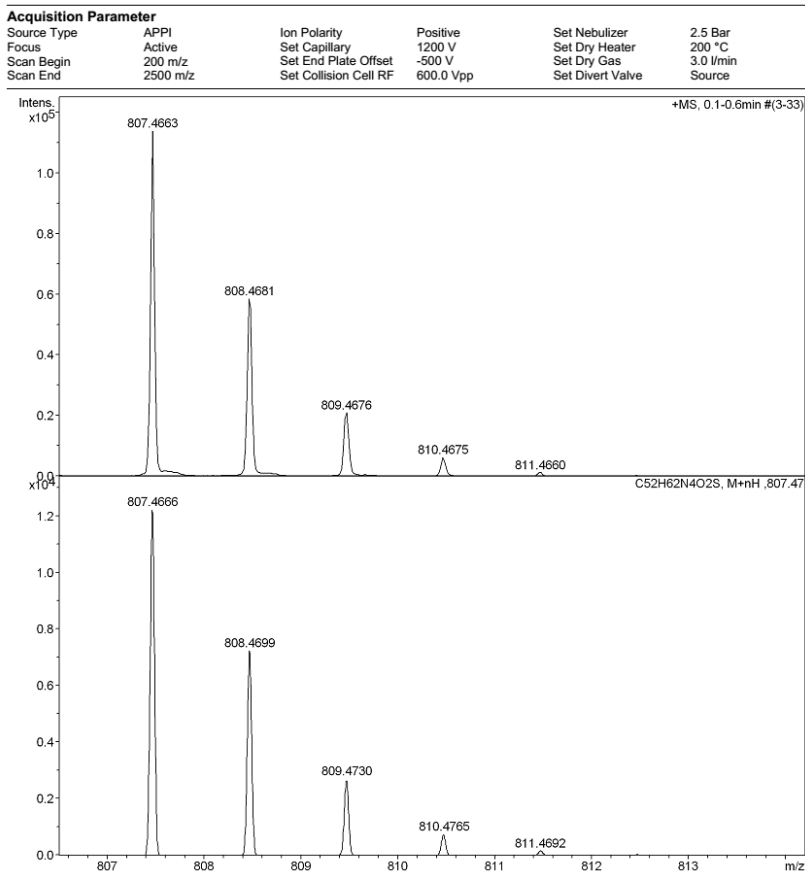


Figura 77. HRMS para o composto 31, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

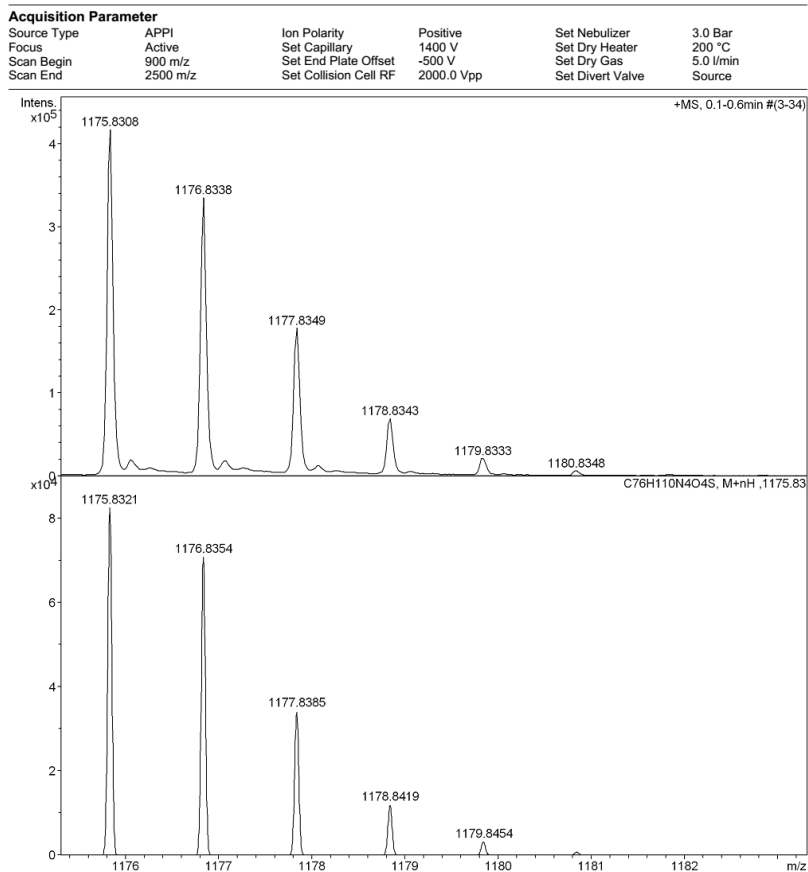


Figura 78. HRMS para o composto **32**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

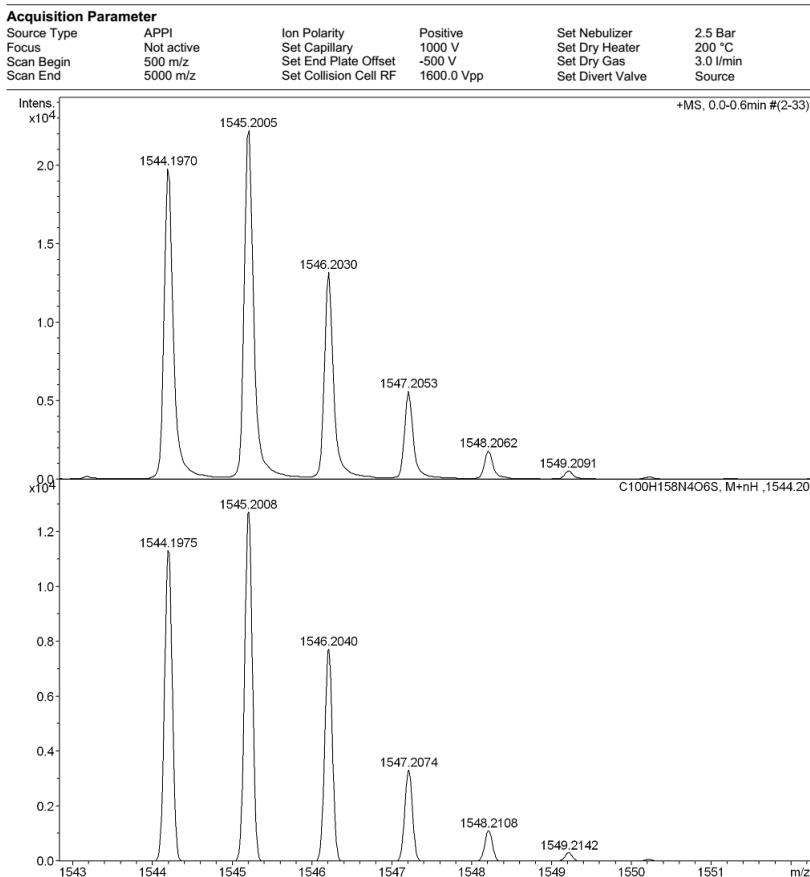


Figura 79. HRMS do composto **33**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

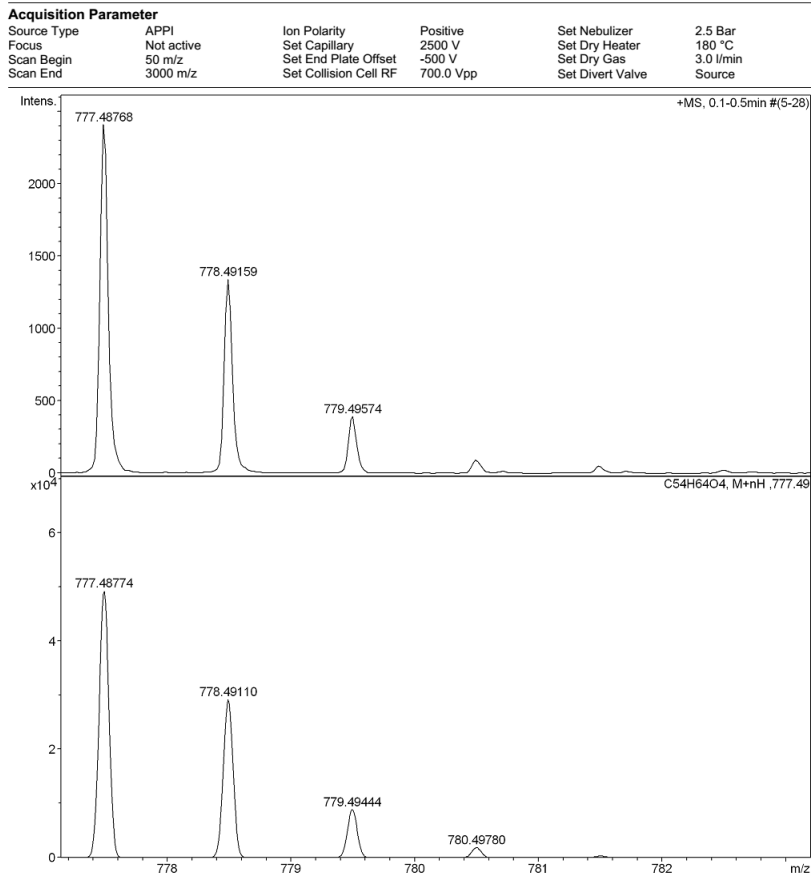


Figura 80. HRMS para o composto **52**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

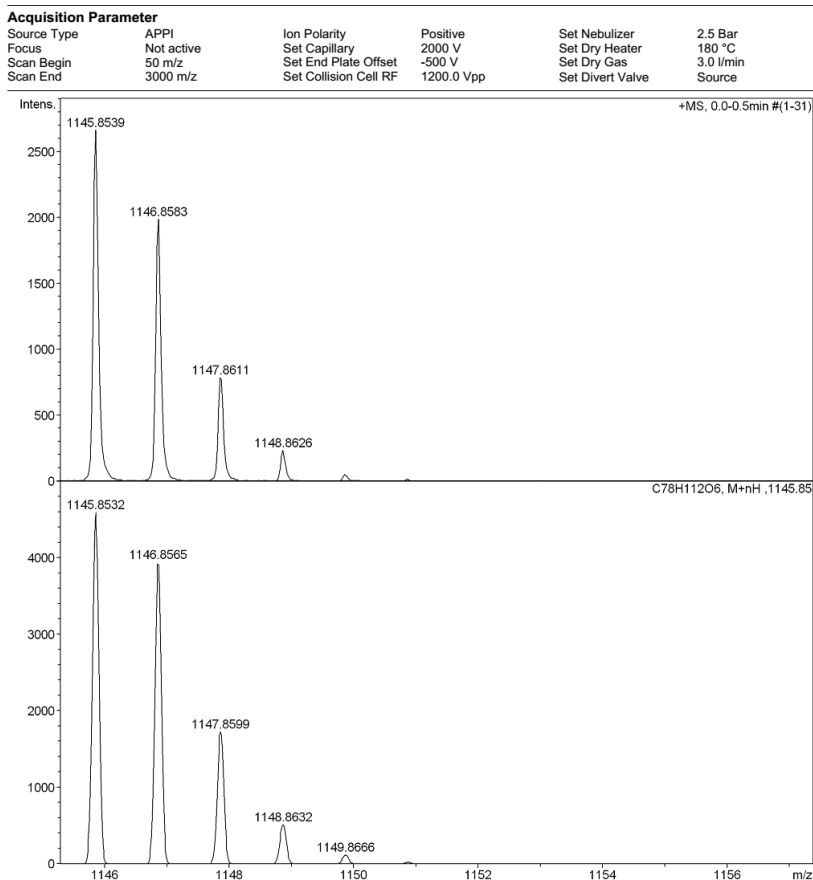


Figura 81. HRMS para o composto 53, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

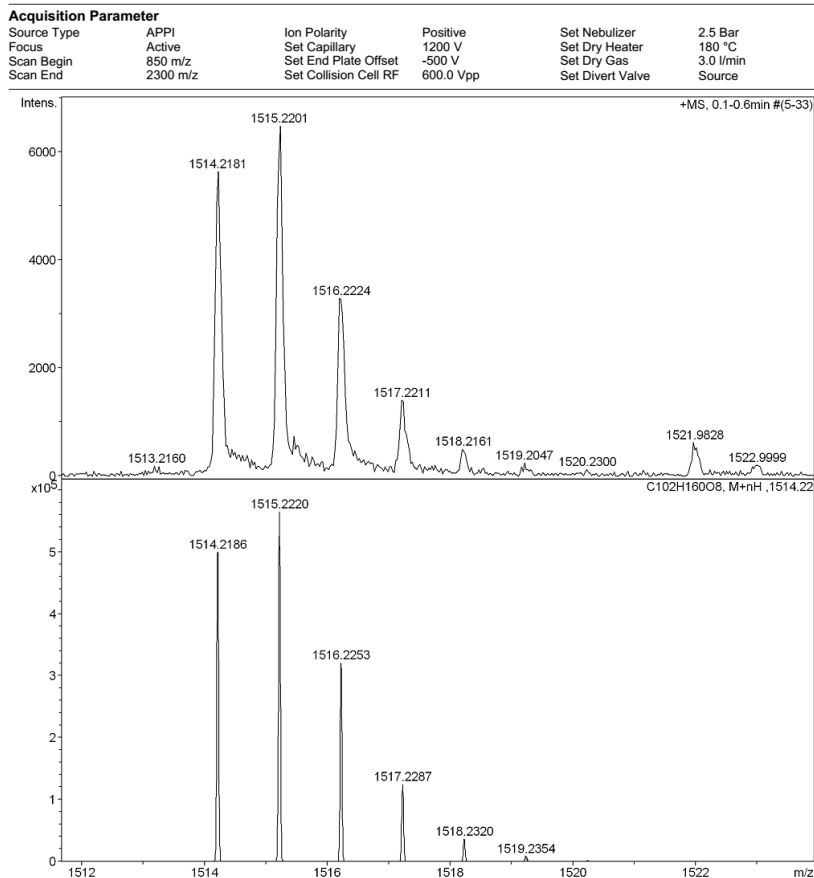


Figura 82. HRMS para o composto 54, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

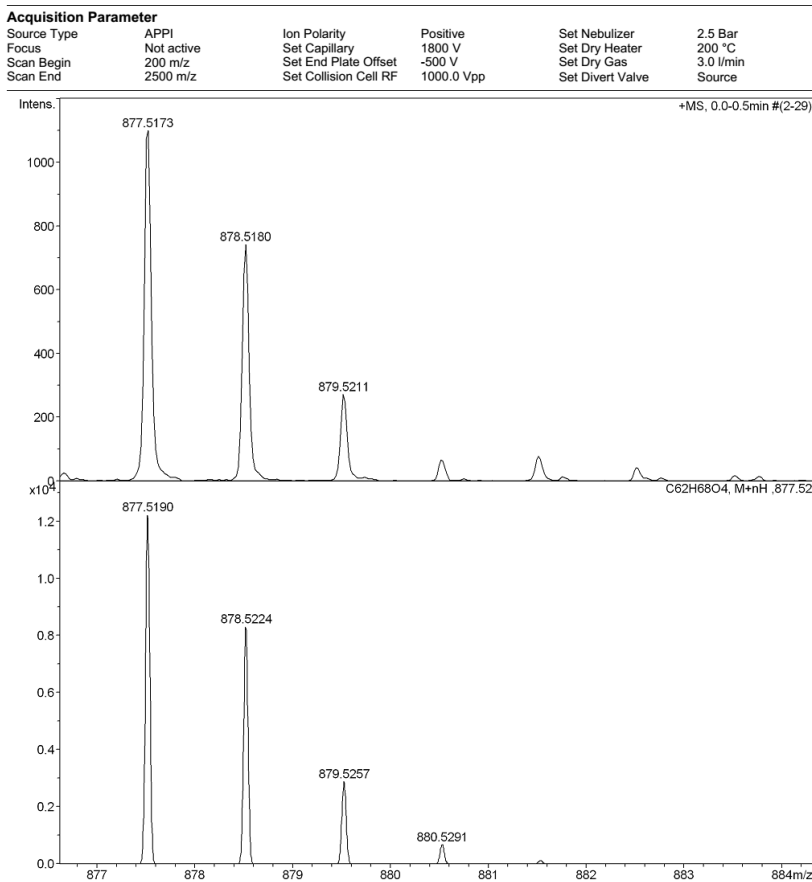


Figura 83. HRMS para o composto **55**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

Acquisition Parameter

Source Type	APPI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Active	Set Capillary	1200 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	200 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	3.0 l/min
Scan End	4000 m/z	Set Collision Cell RF	600.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

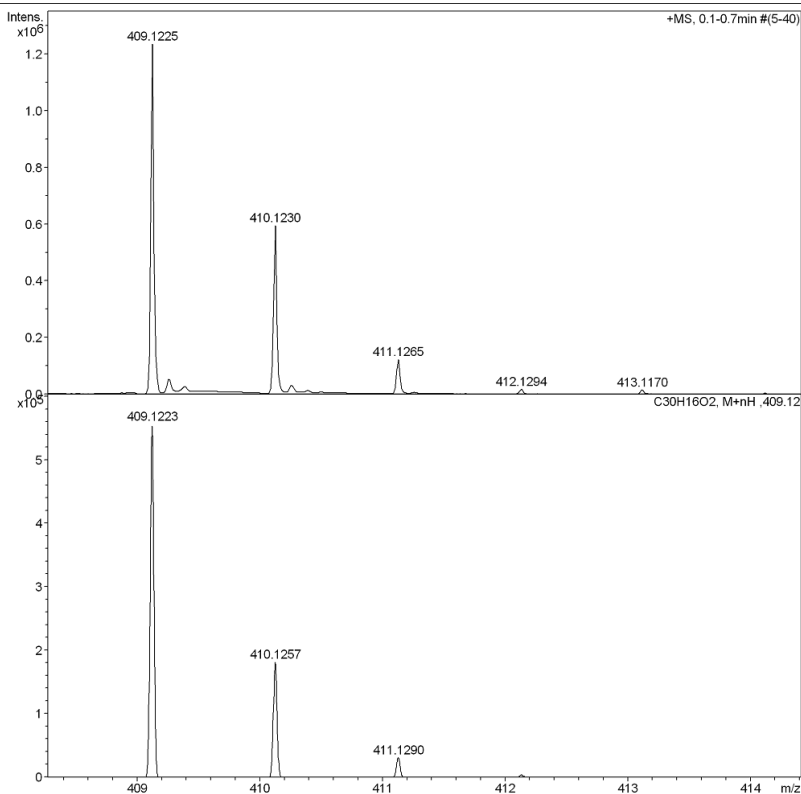


Figura 84. HRMS para o composto **57**, solubilizado em clorofórmio e diluído em metanol.

Publicações da Tese

Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core

Patricia Tuzimoto^a, Deise M.P.O. Santos^a, Thamires dos S. Moreira^b, Rodrigo Cristiano^b, Ivan H. Bechtold^c and Hugo Gallardo^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil; ^bDepartamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, Brazil; ^cDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil

(Received 28 January 2014; accepted 6 March 2014)

Two series of highly π -conjugated calamitic liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core, 1,3,4-thiadiazole or 1,3-thiazole ring, were synthesised and characterised. The part containing the heterocycle was linked to a π -extended mesogenic unit (phenyl, biphenyl, naphthyl and phenylbenzoate) through a carbon-carbon triple bond by Sonogashira's cross coupling, in order to exhibit the liquid crystalline and luminescent properties. These compounds exhibited liquid crystalline behaviour in a special SmC phase presented by all compounds, characterised by polarised optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. Some compounds in the thiazole series showed much higher ordered phases below the SmC phase characterised as tilted hexatic phases. All the compounds showed blue luminescence in the solution and a study regarding temperature-dependent emission was performed in their pure state. The phase transitions upon heating were followed by a significant decrease in the emission intensity due to an increase of self-quenching aggregates and also by non-radiative decaying processes that took place with increasing temperature. In the thiazole series, the entrance in the liquid phase was accompanied by a small increase in the luminescence, an indicator of better excimer formation in its molecular packing within the smectic phase that is lost when it enters the isotropic state.

Keywords: 1,3,4-thiadiazole; 1,3-thiazole; luminescence; liquid crystals

Introduction

Liquid crystals containing extended π -conjugated systems have attracted special attention owing to their ability to generate highly ordered structures presenting luminescence and conductivity properties in an anisotropic manner.[1–6] They comprise an interesting class of functional materials which are potential candidates for a variety of organic electronics and electro-optical devices.[7–10] The improvement in the device performance as well as the discoveries of new technological applications depend upon the development of new liquid crystalline materials and likewise the fundamental understanding of the basic relations among molecular structure, mesomorphic behaviour and other functional properties.

Efficiency of luminescence in the liquid crystalline phase is a challenge, since the ordered arrangement of molecules within the phase brings core to core interactions leading to a quenching in fluorescence through the formation of π - π stacking.[11]

Thus, the design of luminescent liquid crystal molecules will require proper selection of the π -conjugated core, linking groups and terminal functionality as well as a fine control of the self-assembly of the molecules.[12–14]

The incorporation of a heterocyclic ring in a liquid crystal molecule is of crucial importance in the design and synthesis of advanced functional materials, since phase structure, polarity, geometry, luminescence and many other molecular properties can be varied by the introduction of heteroatoms.[15,16] These functional properties arise specially from the heterocycle's ability to provide lateral and/or longitudinal dipoles depending on the molecular shape.[17] Incorporation of N -heterocycles into the rigid core of π -conjugated liquid crystals hold special scientific and technological interest, since their known electron deficiency can be used to generate intrinsically luminescent mesogens with high charge-carrier mobility.[18–20]

Sulphur-nitrogen heterocycles, such as thiadiazole and thiazole rings, has been investigated as cores in a variety of mesogenic structures.[17,21–29] These five-membered rings impart some favourable characteristics for applications in electro-optical devices, such as low viscosity, high birefringence and significant dipole moments (3.0 D for thiadiazole and 1.6 D for thiazole).[17] Besides, they also confer a curvature to the molecule, leading to bent-shaped liquid crystals.[30] Evidence of biaxiality in the thermotropic nematic phase of V-shaped molecules containing thiadiazole or thiazole units have been reported.[30–33]

*Corresponding author. Email: hugo.gallardo@ufsc.br

The broad range of the SmC phase exhibited by mesogens containing a 1,3,4-thiadiazole ring in combination with large dipole moment have been exploited in the synthesis of ferroelectric liquid crystals.[27,34–36] Mesogenic molecules bearing 5-alkoxy-1,3-thiazole moiety have been synthesised and their thermotropic behaviour characterised, exhibiting SmA and N phases.[28] To the best of our knowledge, there have been a few reports describing photoluminescence of liquid crystals containing 1,3,4-thiadiazole and 1,3-thiazole heterocycles, with no study at all in the mesophase range. As representative examples of studies involving photoluminescence in solution and in solid state, Sato and co-workers have described the photoluminescence of liquid crystalline block copolymers composed of 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole (DPTD) oligoester and poly(methyl methacrylate) (PMMA) segments,[37] and also of quaterphenyl analogues incorporating a thiadiazole moiety.[38] Shikuma and co-workers reported fluorescence in the solution of a series of 2,5-diarylthiazole liquid crystalline compounds.[39] As part of our continuing interest in the synthesis of new luminescent π -conjugated liquid crystals containing heterocyclic rings,[40–44] we report here the synthesis, thermal and optical properties of two series of liquid crystalline molecules containing 1,3,4-thiadiazole or 1,3-thiadiazole ring (Scheme 1). Our intention is to combine the unique electro- and photo-functions of a π -extended sulphur–nitrogen heterocyclic core with the anisotropic and dynamic properties of liquid crystals. All studied molecules exhibit stable liquid crystalline phases in special SmC phase with high thermal and chemical stability. They are also good blue emitters, and their luminescence was investigated in solution, solid state and in the mesophase range.

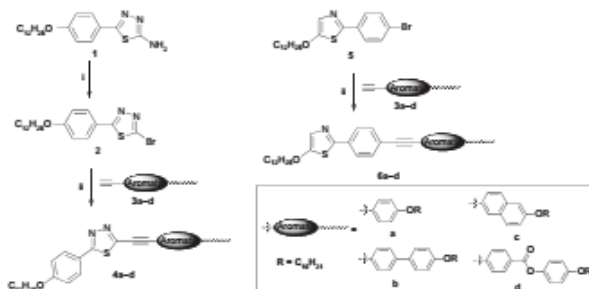
Results and discussion

Molecular design and synthesis

Two series of compounds, **4a–d** and **6a–d**, were designed with two non-symmetrical parts bonded to a sulphur-based heterocyclic core, 1,3,4-thiadiazole or 1,3-thiazole ring, respectively. The heterocycle-containing part is linked to a π -extended mesogenic unit through a carbon–carbon triple bond, in order to exhibit liquid crystalline and luminescent properties. The analogous compounds in each series have the same amount of rigid rings, differing only about the position of the five-membered heterocycle in the mesogenic core. In the series **4a–d**, the 1,3,4-thiadiazole unit is located between two rigid parts in a 2,5-disubstituted arrangement, giving the molecule a shape similar to a hockey stick.[40,41] The series **6a–d** is based on 2,5-disubstituted-1,3-thiazole derivatives. These compounds possess a less bent-rod shape, bearing an alkoxy substituent located at the end of the rigid core. The 5-alkoxy-1,3-thiazole unit has a substitution pattern that gives co-planarity between the heterocycle and the directly bonding phenyl group.[45]

Target molecules **4a–d** and **6a–d** were synthesised according to Scheme 1.

Bromothiadiazole **2** was prepared in an 87% yield via diazotisation of compound **1** using isoamyl nitrite, followed by the substitution by bromide ion via the S_NAr reaction. Thus, the arylbromides **2** and **5** were reacted with the terminal arylacetylenes **3a–d** via Sonogashira's cross coupling to afford **4a–d** and **6a–d**, respectively. All the final compounds were obtained in moderate to good yields (69–78%) after purification by recrystallisation, and no homocoupling by-product has been detected.



Scheme 1. Synthesis of target compounds **4a–d** and **6a–d**. Reagents and conditions: (i) amyl-nitrite, CuBr_2 , CH_3CN , 60°C ; (ii) arylacetylenes **3a–d**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , Et_3N -THF (3:2), reflux.

The structures of all synthesised compounds were fully characterised by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectra and high resolution mass spectrometry (HRMS).

Liquid crystalline properties

The thermotropic liquid crystalline properties of **4a–d** and **6a–d** are summarised in Table 1. All the final compounds exhibited liquid crystalline phases characterised by differential scanning calorimetry (DSC), polarised optical microscopy (POM) and X-ray diffraction (XRD). Both series showed a smectogenic profile in special SmC phase which was found to be present in all compounds (Figure 1). They also have good thermal stability with decomposition temperatures above 300°C measured by TGA. Several heating/cooling cycles up to the clearing temperature were performed for each compound with no observed changes in the liquid crystalline profile.

Representative textures of mesophases by POM shown by final compounds are presented in Figure 2. The majority of compounds in both series showed Nematic phase, except **4d**, mainly in a very narrow range of temperature as in **4a** (<1°C), this is when observed on DSC (on Table 1, a mixture of values from DSC and POM is presented). **6a** and **6b** also showed a narrow range of temperature (~7°C), identified from the observation of the characteristic Schlieren texture.[46] In most cases, on cooling, the N–SmC phase transition is observed by the rapid development of a Schlieren SmC texture, which for some compounds develops a fan-shaped texture or by the appearance of

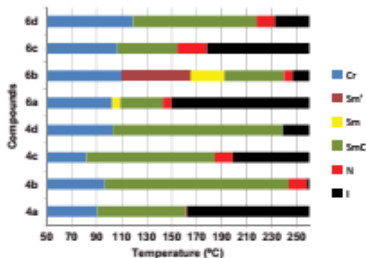


Figure 1. (colour online) Comparative mesomorphic profile of **4a–d** and **6a–d**.

the familiar fingerprint texture during the N–SmC transition.

The thiaziazole series **4a–d** showed lower melting points and a larger range of mesophase when compared to thiazole derivatives **6a–d**. The more bent molecular structure in the thiaziazole series **4a–d** is favouring the more tilted arrangement and stabilising the SmC phase to higher temperatures.

In all cases, an increase of the length in the aromatic core enhances the thermal stability of the mesophase. The biphenyl and phenylbenzoate units in **4b** and **4d**, respectively, have the largest range of SmC (~180°C of SmC range on cooling). When compared to the biphenyl, the naphthalenic unit extends the rigid core length but also increases the breadth by giving a stepped structure, and this leads

Table 1. Phase transition temperatures, enthalpies and thermal stability of compounds **4a–d** and **6a–d**.

Compound	Phase transition profile – T [ΔH] ^a	T _{dec} ^b
4a	Cr 90.4 [28.3] SmC 161.4 [7.1] N 167.7 ^d I	367
	I 162.1 ^d N 158.8 [7.0] ^c SmC 79.4 [25.9] Cr	
4b	Cr 96.6 [28.5] SmC 243.5 [3.7] N 258.2 [1.4] I	412
	I 251.1 [1.5] N 239.3 [2.7] SmC 60.1 [15.7] Cr	
4c	Cr 82.1 [24.1] SmC 185.0 [3.6] N 198.2 [1.6] ^d 199.4 ^d I	396
	I 196.5 ^d N 184.8 [6.9] SmC 63.5 [19.3] Cr	
4d	Cr 103.0 [42.2] SmC 238.6 [3.5] I	407
	I 223.3 [1.9] SmC 52.5 [23.7] Cr	
6a	Cr 102.5 [36.9] Sm 108.9 [0.3] SmC 143.2 [3.9] N 150.0 [2.6] I	315
	I 148.8 [2.9] N 141.7 [3.9] SmC 107.6 [1.5] Sm 83.9 [34.4] Cr	
6b	Cr 109.9 [13.9] Sm' 165.3 [0.9] Sm 192.2 [3.0] SmC 239.6 [3.9] N 246.8 [0.6] I	317
	I 240.2 [1.0] N 234.5 [3.3] SmC 189.3 [2.7] Sm 162.7 [0.9] Sm' 62.3 [21.4] Cr	
6c	Cr 106.9 [25.6] SmC 154.6 [1.8] N 178.5 [1.6] I	330
	I 177.0 [1.8] N 154.1 [1.8] SmC 97.4 [30.6] Cr	
6d	Cr 119.0 [42.4] SmC 217.6 [0.9] N 232.3 [0.6] I	306
	I 227.0 [0.6] N 215.6 [0.8] SmC 104.8 [3.5] (SmC) ^e 84.3 [28.6] Cr	

Note: ^aTransition temperatures (°C) and transition enthalpies (kJ.mol⁻¹) determined by DSC (peak temperatures) during heating (first line) and cooling (second line) cycles (10°C.min⁻¹, except for **4c** (5°C.min⁻¹); Cr–Cr transitions were omitted for better visualisation. Cr = crystal; Sm and Sm' = unidentified smectic phases; SmC = smectic C phase; N = nematic phase; I = isotropic liquid. ^bTemperatures (°C) determined by TGA, onset of decomposition under nitrogen atmosphere (10°C.min⁻¹). ^cEnthalpy value of overlapped SmC/N/I transitions. ^dObserved by POM. ^emonotropic phase.

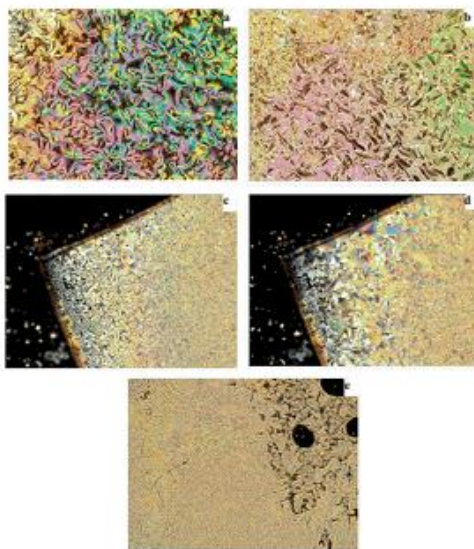


Figure 2. (colour online) Polarised optical photomicrographs (100 \times) obtained on cooling the samples: (a) N Schlieren texture of **6c** at 160.9 $^{\circ}$ C; (b) SmC Schlieren texture transition to a fan-shaped texture of **6c** at 149.6 $^{\circ}$ C; (c) and (d) show the same region of the textures by the Sm and Sm' of **6b** at 169.3 $^{\circ}$ C and 160.8 $^{\circ}$ C, respectively. (e) Transition from a nematic phase to a SmC phase, presenting fingerprint texture of **4c** at 190.4 $^{\circ}$ C.

4c and **6c** to have shorter ranges of mesophase, especially **6c**.

Unlike the other compounds from the thiadiazole series, the nematic phase was not observed for compound **4d**, the SmC phase being the only one exhibited. The XRD pattern of **4d** obtained in the mesophase (200 $^{\circ}$ C) gives two well defined reflection peaks in the low angle region identified by the Miller indices (001 and 002), where the ratio $d_{001}/d_{002} \sim 2.0$ ratifies the smectic order, see Figure 3(a).

The interlayer distance obtained by applying Bragg's law to the first maximum (001) is 35.2 \AA . This value is about 12.0 \AA shorter than the molecular length of compound **4d** in its fully extended conformation (approximately 47.5 \AA), indicating that together with the conformational disorder that may take place in the mesophase, the molecules are tilted with respect to the layer planes, ratifying the SmC phase.[47] The lateral dipole from heterocyclic nitrogen atoms in combination with the carbonyl oxygen in the phenylbenzoate unit facilitate molecular tilting

and the SmC phase is generated at higher temperatures.

In the thiazole series **6a–d**, the more linear structure of the molecules conferred a smectogenic polymorphism observed in **6a** and **6b**. The smectic phases designated as Sm and Sm' are relative to the phases that appear below the SmC phase, and could not be undoubtedly identified by POM or XRD. Figure 3(b) shows the XRD pattern of **6b** obtained at 180 $^{\circ}$ C in the Sm phase on cooling. The diffractogram gives an intense peak at 37.5 \AA with higher order reflections up to the fourth order. This is indicative of a long range order in the layered structure in this mesophase. A graphic description of the interlayer distances (d) obtained by XRD measurements of **6b** as a function of temperature is shown in the Figure 3(c). It is possible to visualise that SmC–Sm transition (around 190 $^{\circ}$ C on cooling) is accompanied by an abrupt increase in d (from about 35.0 \AA to 37.5 \AA). The layer spacing increases continuously until stabilisation at around 38.2 \AA , where the transition to a Sm' phase

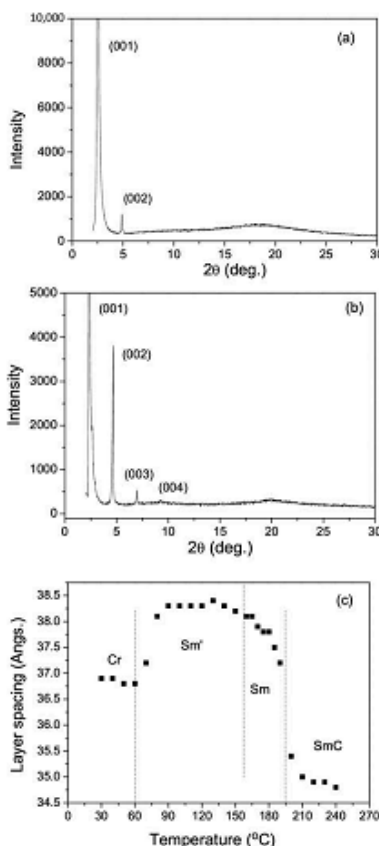


Figure 3. Diffractograms obtained for **4d** at 200°C in the SmC phase (a) and **6b** at 180°C in the Sm phase (b). In (c) is presented the interlayer spacing as a function of temperature obtained from the XRD measurements of **6b**.

takes place. From the diffractograms at temperatures in the Sm and Sm' phases, it was possible to identify the smectic character, but it could not be indexed in a specific smectic order. In both phases, the interlayer distances are larger than the one present in SmC phase, even though smaller than the estimated length of the molecule in the more extended conformation

(approximately 46 Å). Even considering a possible interdigitation of aliphatic chains, the molecules are likely to be slightly tilted with respect to the layer planes, indicative of a tilted hexatic smectic phase rather than orthogonal.[46] Although the Sm–Sm' transition is not so evident in the XRD graphic of Figure 3(c), it is very clear by POM and DSC.

The increase in aromatic core length conferred by the biphenyl unit in **6b** led to a stabilisation of the smectic phases compared to that exhibited by **6a**. In addition, it is noteworthy that smectic–smectic transitions in **6a** and **6b** have lower enthalpies than the SmC–N transitions, determined in the DSC measurements (see Table 1). This observation leads us to conclude that there is similarity in the organisation of molecules within the smectic phase and that the energy barrier needed for sliding the molecules in relation to each other to get into the N phase is higher.

Compounds **6c** and **6d**, with a more stepped structure conferred by naphthyl and phenylbenzoate units, exhibited only enantiotropically SmC and N phases, very similar to those showed by the thiazazole analogous. In addition, a small range of monotropic smectic phases were observed for **6d**. As it was observed below the SmC phase and the POM texture is similar to that shown by **6a**, we assigned it as a Sm monotropic phase.

Optical properties

UV absorption and photoluminescence in CHCl₃ solution were performed and the results are summarised in Table 2.

Both the series of compounds **4a–d** and **6a–d** showed a similar absorption pattern in solution with the lowest energy band peaking at around 345–356 nm. These bands have high molar absorption coefficients (ϵ), attributed to the π – π^* transitions in the heteroaromatic and aromatic rigid portion of the molecules (ϵ about 28,000 dm³mol⁻¹.cm⁻¹ up to

Table 2. Optical absorption and emission spectroscopic data for compounds **4a–d** and **6a–d**.

Compound	λ_{max}^{abs}/nm^a	$\lambda_{max}^{em}/nm^{a,b}$	ϕ_f^c
4a	345	412	0.21
4b	347	419	0.37
4c	355	421	0.33
4d	349	436	0.037
6a	348	394 ^d and 406	0.33
6b	351	395 and 414 ^d	0.52
6c	356	395 and 414 ^d	0.53
6d	353	427	0.093

Note: ^aPerformed in CHCl₃ solution (2.4 × 10⁻⁵ M); ^bExcitation wavelength was at lowest energy maxima of absorption; ^cQuantum yields of fluorescence using quinine sulphate as standard ($\phi_f = 0.546$ in 1.0 M H₂SO₄); ^dShoulder peak.

$44,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in the case of a larger extension in conjugation by biphenyl or naphthalene units in **4b**, **6b** and in **4c**, **6c**, respectively). Compounds **4a-d** and **6a-d** exhibited blue fluorescence in solution peaking at around 395 and 436 nm. Compound **6a-c** presented structured emission spectra appearing with two peaks. With exception of **4d** and **6d**, all the other compounds showed moderate to good quantum yields of luminescence (21–37% in **4a-c** and 33–53% in **6a-c**) relative to the standard quinine sulphate. When the quantum yields of analogous compound in each series are compared, a similar pattern is achieved. The quantum yields are increasing with the larger extension in the aromatic conjugation and it is decreasing with the electron-withdrawing carbonyl substituent linked to the aromatic rigid core. The maximum emission band of **4d** and **6d**, with the phenylbenzoate unit, are red shifted 24 and 32 nm, respectively, and they showed the lowest quantum yields in their series. This observation is believed to be due to the $n-\pi^*$ transition in the carbonyl group that quenches the fluorescence.[48]

Emission spectra for compounds **4a** and **6a** were taken in the liquid crystalline phases and the results are presented in Figure 4. In solid film, both compounds exhibited a broad emission band with

shoulders. For **4a**, the maximum wavelength was at 483 nm, with shoulders at 454 and 518 nm. For **6a**, the emission peaked at 439 nm with shoulders at 420 and 478 nm. This large red shift compared to the emission in solution may be attributed to the intermolecular electronic interactions within the structure as well as the thickness of the film.[49] By heating the sample, the emission peaks did not vary significantly, although a small red shift (~ 10 nm) at the emission maxima is easily observed in the spectra of **6a**. This red shift is typical of the formation of excimers.[50] It was found that in both cases the emission intensity decreased with increasing temperature. In fact, this is a common behaviour observed in studies of temperature-dependent emission of liquid crystals, generally involving columnar phases.[49,51–55] Few examples in literature are found involving calamitic liquid crystal phases.[4,43]

The right side of Figure 4 shows the respective graphs of the emission at the wavelength of maximum intensity as a function of the temperature for both compounds. The observed decrease in the fluorescence intensity is likely to be due to a larger extent of self-quenching aggregates and thermally non-radiative processes that are generally expected with increasing temperature.[4,51] In both cases, the phase

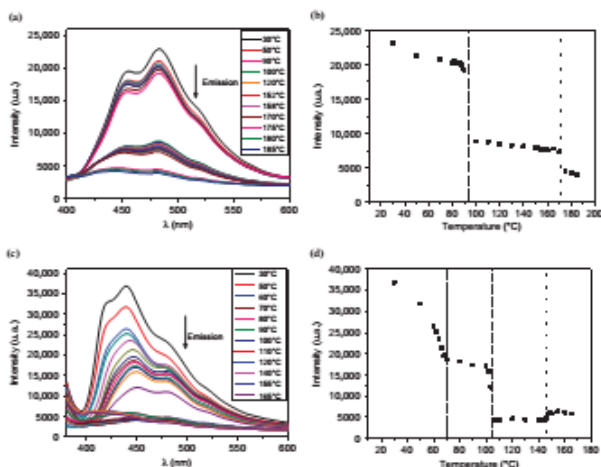


Figure 4. (colour online) (a) and (c) Emission spectra of **4a** and **6a**, respectively, recorded during heating the samples; (b) and (d) Plot of the fluorescence intensity of maximum wavelength versus temperature for **4a** and **6a**, respectively. The vertical lines in the graphs indicate the phase transitions.

transitions were accompanied by a drastic change in the fluorescence intensity because of the rearrangement of molecules within the phases. For **4a**, a significant decrease in the emission intensity occurs when the sample transits from crystal to SmC phase at about 90°C. The intensity of fluorescence stays almost constant until it drops again at around the SmC–N and N–I transitions take place (~165°C in the graph).

For **6a**, even a crystal–crystal transition temperatures place about 65°C is evident in the graph. Then the emission intensity drops once more at around 103°C (Cr–Sm transition). The Sm–SmC transition is not clearly observed in the graph as the other transitions. We believe this is because of a similarity in intermolecular interactions and proximity of molecules in both phases. Evidence for this is the small enthalpy energy involved in this transition by DSC measurements (0.7 kJ.mol⁻¹). The SmC–N transition appears in the graph at about 145°C with an increase in the intensity emission that stays so for the isotropic liquid. A reasonable explanation for this can be attributed to the intermolecular π -stacking present in a larger quantity in the smectic phases due to the stronger intermolecular interactions within the lamellar structure. Similar results were obtained in the transitions from columnar hexagonal mesophases to the isotropic liquid.^[56,57] The two opposite results found for SmC–N transition in both series may be indicative for the hexatic ordered phases present in compound **6a**, which allows the π -stacking interactions to occur better than in the series **4a–d**, where the SmC do not come from an ordered smectic phase. It is important to emphasise that according to our knowledge, it is the first time that this behaviour has been clearly observed for smectic transitions in calamitic liquid crystals.

Conclusion

In summary, two series of highly π -conjugated liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core (thiadiazole, **4a–d** or thiazole, **6a–d**) were synthesised and characterised. All compounds exhibit liquid crystalline behaviour, mainly the SmC phase which was found in all cases. The extension of the aromatic core length along the molecular long axis in both the series enhances the stability of the mesophase, especially the SmC phase. The thiadiazole series **4a–d** presents only SmC and N phases while the thiazole series **6a–d** possessing a more linear rod shape, shows more ordered smectic phases below the SmC. Although our results do not allow us to index these ordered phases in a specific smectic order, the smectic character is undoubtedly identified by POM, DSC and

XRD analysis. All final compounds exhibit blue luminescence in solution, in solid and in the mesophase range. We have shown that experiments involving temperature-dependent emission of liquid crystals can be used as a tool for the study of phase transitions due to the molecular rearrangement within the phase. The wide range of organised phases, the luminescence and good thermal stability of these compounds make them potential candidates for emissive devices and an alternative for the other luminescent calamitic liquid crystals reported so far.

Experimental

Materials and instrumentation

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer model 283 in KBr discs or in film. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded with a Varian Mercury Plus spectrometer operating at 400 MHz. High resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a MicrOTOF QII Bruker, with APPI ionisation source, the samples being injected using a Hamilton 500 μ L syringe Model 1750 RN SYR. The following abbreviations were used to designate multiplicities: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, quin = quintuplet, sext = sextet, sep = septet, br = broad, dd = double-doublet. Chemical shifts were expressed in ppm and coupling constant (*J*) in Hz. Thermal transitions and enthalpies were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using the DSC-Q 2000 calorimeter (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a Shimadzu analyser with the TGA-50 module. The textures of the mesophases were obtained using an Olympus BX50 microscope (Tokyo, Japan) equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage and a PM-30 exposure control unit. The X-ray diffraction (XRD) experiments were carried out on an X'Pert-PRO (PANalytical) diffractometer using the linear monochromatic Cu K α beam (λ = 1.5405 Å) with an applied power of 1.2 kVA. The scans were performed in continuous mode from 2° to 30° (2 θ angle). The samples were prepared by heating the powder material on a glass plate until the isotropic phase, followed by cooling to room temperature, producing a film with thickness of approximately 1 mm. The films were then placed on a TCU2000-Temperature Control Unit (Anton Paar), which allows controlling the temperature during the measurements. The films were heated up to the isotropic phase and the diffraction patterns were collected during cooling back through the mesophase down to room temperature.

The films for the fluorescence measurements were prepared using the same procedure of the XRD

samples. To determine the fluorescence as a function of the temperature, the samples were placed on a hot stage (Mettler FP-82) and heated from room temperature to the isotropic phase and during this process several spectra were collected crossing the mesophases. The films were illuminated with a UV lamp (365 nm) and the emission captured with an optic fibre positioned close to the film. The angular position was in order to avoid the direct incidence and the specular reflection of the lamp (from the glass plate).

A Spectro Vision Double Beam model DB-1880S UV-vis spectrometer (PGeneral, Beijing, China) was used to record the absorption spectra in solution. The fluorescence spectra in solution were recorded on a Hitachi-F-4500 (Tokyo, Japan).

Synthetic procedures

The aminothiadiazole **1** was obtained from the condensation of its respective aryl nitrile with thiosemicarbazide followed by cyclisation in the presence of trifluoroacetic acid in toluene.^[47] The compound **5** was prepared via the reaction of its respective α -acylamino ester with Lawesson's reagent in refluxing toluene.^[28] The terminal arylacetylenes **3a-d** were synthesised from their respective aryl halides (bromide or iodide) through Sonogashira's coupling with 2-methyl-3-buten-2-ol followed by protective group elimination.^[16,40,58]

2-bromo-5-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazole (2)

The title compound was prepared according to a published procedure ^[59] by changing the CuCl₂ for CuBr₂. The product was purified by recrystallisation from methanol (87% yield, m.p. = Cr 57.6°C SmA 91.0°C). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.89 (t, 3 H, CH₃), 1.42 (m, 14 H, CH₂), 1.81 (q, 2 H, CH₂), 4.01 (t, 2 H, OCH₂), 6.96 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.81 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H).

General procedure for Sonogashira's coupling in the synthesis of 1,3,4-thiadiazole derivatives (4a-d)

A mixture of **2** (0.4 g, 1 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (70.2 mg, 0.1 mmol), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol) and PPh₃ (26.2 mg, 0.1 mmol) in Et₃N-THF (3:2, 100 cm³) was stirred at reflux under Ar atmosphere until total dissolution. The corresponding terminal arylacetylene **3a-d** (1.2 mmol) dissolved in Et₃N (10 cm³) was added dropwise. The reaction mixture was kept at the temperature of reflux with constant stirring overnight, filtered still hot through a Celite pad and washed with THF. The solvents were evaporated

under reduced pressure and the crude product was purified by recrystallisation.

2-(4-(dodecyloxy)phenyl)-5-(4-(decyloxy)phenyl)ethynyl)-1,3,4-thiadiazole (4a)

Recrystallisation from hexane yields a pale yellow powder (78%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 0.89 (t, 6H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.47 (m, 4 H, CH₂), 1.82 (m, 4H, CH₂), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 4.02 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.91 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 31.9, 31.9, 68.2, 68.3, 77.6, 99.3, 112.5, 114.7, 115.1, 122.1, 129.6, 133.7, 149.1, 160.6, 161.8, 168.4 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF C₃₈H₅₈N₂O₂S [M + H]⁺ calculated: 603.3979. Found: 603.3977.

2-(4-(decyloxy)biphenyl-4-yl)ethynyl)-5-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazole (4b)

Recrystallisation from heptane yields a pale yellow powder (71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 0.89 (t, 6 H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 1.82 (m, 4 H, CH₂), 4.01 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.56 (dd, J = 8.8 Hz and J = 9.0, 4 H, Ar-H), 7.61 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.93 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 14.1, 22.7, 26.0, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 31.9, 68.1, 68.3, 79.0, 98.9, 114.9, 114.9, 115.1, 118.9, 122.0, 126.5, 126.6, 128.0, 129.7, 132.1, 132.3, 132.5, 132.9, 142.4, 148.9, 159.2, 161.9, 168.7 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF C₄₄H₅₈N₂O₂S [M + H]⁺ calculated: 679.4292. Found: 679.4293.

2-(6-(decyloxy)naphthalen-2-yl)ethynyl)-5-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazole (4c)

Recrystallisation from heptane yields a pale yellow powder (69%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 0.89 (t, 6 H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.49 (m, 4 H, CH₂), 1.84 (m, 4 H, CH₂), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 4.09 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 6.99 (d, J = 9.2 Hz, 2 H, Ar-H), 7.13 (s, 1 H, Ar-H), 7.20 (d, J = 9.2 Hz, 1 H, Ar-H), 7.59 (d, J = 8.4 Hz, 1 H, Ar-H), 7.74 (m, 2 H, Ar-H), 7.92 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 8.09 (s, 1 H, CH-Het). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ : 14.1, 22.7, 25.7, 26.1, 29.1, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.9, 68.1, 75.4, 88.8, 91.8,

106.5, 117.7, 119.8, 123.0, 124.2, 125.3, 126.8, 126.9, 128.4, 128.8, 129.3, 131.4, 132.0, 133.6, 134.3, 154.6, 157.9, 162.5 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF $C_{42}H_{36}N_2O_2S$ [M + H]⁺ calculated: 653.4135. Found: 653.4132.

4-(decyloxy)phenyl 4-((5-(4-(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethyl)benzoate (4d)

Recrystallisation from heptane:THF (9:1) yields a pale yellow powder (73%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 0.88 (t, 3 H, OCH₂), 0.89 (t, 3 H, CH₃), 1.27 (br s, 32 H, CH₂), 1.46 (m, 4 H, CH₂), 1.81 (m, 4 H, CH₂), 3.96 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 4.03 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.00 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.12 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.76 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H), 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Ar-H), 8.23 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 14.1, 22.7, 26.0, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.6, 29.6, 31.9, 68.3, 68.4, 81.3, 97.1, 104.1, 115.1, 115.2, 122.2, 125.9, 129.8, 130.1, 130.2, 130.6, 132.1, 144.0, 146.2, 148.1, 157.0, 162.0, 164.7, 169.3 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF $C_{43}H_{38}N_2O_5S$ [M + H]⁺ calculated: 723.4190. Found: 723.4196.

General procedure for Sonogashira's coupling in the synthesis of thiazole derivatives (6a-d)

A mixture of **5** (0.425 g, 1 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (70.2 mg, 0.1 mmol), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol) and PPh₃ (26.2 mg, 0.1 mmol) in Et₃N (100 cm³) was stirred at reflux under Ar atmosphere until total dissolution. The corresponding terminal arylacetylene **3a-d** (1.2 mmol) dissolved in Et₃N (10 cm³) was added dropwise. The reaction mixture was heated under reflux for a further 24 h and left to cool to room temperature. The resulting solution was filtered through a Celite pad and washed with CH₂Cl₂ (100 cm³). The solvents were evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by recrystallisation.

5-(dodecyloxy)-2-(4-((4-(decyloxy)phenyl)ethyl)phenyl)thiazole (6a)

Recrystallisation from heptane yields a pale yellow powder (74%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 0.90 (t, 6 H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.46 (m, 4 H, CH₂), 1.81 (m, 4 H, CH₂), 3.97 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂), 6.88 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.14 (s, 1 H, CH-Het), 7.47 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.53 (d, J = 7.4 Hz, 2 H, Ar-H), 7.78 (d, J = 7.4 Hz, 2 H, Ar-H). Q-TOF

$C_{39}H_{53}NO_2S$ [M + H]⁺ calculated: 602.40263. Found: 602.40265.

5-(dodecyloxy)-2-(4-((4-(decyloxy)biphenyl-4-yl)ethyl)phenyl)thiazole (6b)

Recrystallisation from heptanes yields a pale yellow powder (69%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 0.90 (t, 6 H, CH₃), 1.29 (br s, 32 H, CH₂), 1.49 (m, 4 H, CH₂), 1.82 (m, 4 H, CH₂), 4.02 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 4.12 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.16 (s, 1 H, CH-Het), 7.57 (m, 8 H, Ar-H), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 14.0, 22.7, 25.8, 26.1, 29.2, 29.2, 29.3, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 68.3, 68.3, 75.7, 89.6, 91.3, 115.0, 121.3, 123.5, 124.3, 125.4, 125.5, 126.5, 128.0, 128.1, 128.2, 132.0, 162.1 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF $C_{45}H_{50}NO_2S$ [M + H]⁺ calculated: 678.4339. Found: 678.4337.

5-(dodecyloxy)-2-(4-((6-(decyloxy)naphthalen-2-yl)ethyl)phenyl)thiazole (6c)

Recrystallisation from heptane yields a pale yellow powder (76%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 0.89 (t, 6 H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.48 (m, 4 H, CH₂), 1.83 (m, 4 H, CH₂), 4.10 (m, 4 H, OCH₂), 7.11 (s, 1 H, CH-Het), 7.16 (m, 2 H, Ar-H), 7.54 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Ar-H), 7.59 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.71 (m, 2 H, Ar-H), 7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-H), 7.98 (s, 1 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 14.1, 22.7, 25.8, 26.1, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.9, 68.1, 75.5, 88.8, 91.8, 106.6, 117.8, 119.8, 119.9, 123.0, 124.2, 125.4, 126.8, 126.9, 128.4, 128.8, 129.3, 131.4, 132.0, 133.6, 134.3, 154.6, 158.0, 162.5 (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF $C_{43}H_{37}NO_2S$ [M + H]⁺ calculated: 652.41828. Found: 652.41827.

4-(decyloxy)phenyl 4-((4-(5-(dodecyloxy)thiazol-2-yl)phenyl)ethyl)benzoate (6d)

Recrystallisation from heptane yields a pale yellow powder (71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 0.90 (t, 6 H, CH₃), 1.28 (br s, 32 H, CH₂), 1.47 (m, 4 H, CH₂), 1.81 (m, 4 H, CH₂), 3.97 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, OCH₂), 4.11 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, OCH₂), 6.94 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.13 (m, 3 H, 2 Ar-H and 1 CH-Het), 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.66 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.83 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H), 8.19 (d, J = 8.8 Hz, 2 H, Ar-H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ: 14.1, 22.7, 25.8, 26.1, 28.9, 29.2, 29.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 68.6, 75.7, 90.2, 92.5, 109.8, 111.6, 115.2, 122.3,

123.3, 123.5, 125.5, 128.4, 129.3, 130.1, 131.7, 132.2, 134.5, 136.6, 144.3, 154.3, 157.1, 162.8, 164.9, (less than if some signals are overlapping due to accidental equivalence). Q-TOF $C_{14}H_{19}NO_4S [M + H]^+$ calculated: 722.4238. Found: 722.4236.

Acknowledgements

We would like to thank Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução (POLISSOL) for fluorescent emission measurements and Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) for the HRMS analysis.

Funding

The authors thank the following institutions for financial support: CAPES, CNPq, PRONEX/FAPESC, INCT-Catalise and INCT/INEO. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-CFM/UFSC).

Supplemental data

Supplemental data for this article can be accessed here.

References

- [1] Yamane S, Sagara Y, Mutai T, Araki K, Kato T. Mechanochromic luminescent liquid crystals based on a bianthryl moiety. *J Mater Chem C*. 2013;1:2648–2656. doi:10.1039/c3tc00861d
- [2] Yazaki S, Funahashi M, Kagimoto J, Ohno H, Kato T. Nanostructured liquid crystals combining ionic and electronic functions. *J Am Chem Soc*. 2010;132:7702–7708. doi:10.1021/ja101366x
- [3] Yasuda T, Ooi H, Morita J, Akama Y, Minoura K, Funahashi M, Shimomura T, Kato T. Π -conjugated oligothiophene-based polycatenar liquid crystals: self-organization and photoconductive, luminescent, and redox properties. *Adv Funct Mater*. 2009;19:411–419. doi:10.1002/adfm.200801268
- [4] Giménez R, Piñol M, Serrano JL. Luminescent liquid crystals derived from 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene. *Chem Mater*. 2004;16:1377–1383. doi:10.1021/cm030582u
- [5] Alliprandini-Filho P, Borges GF, Calixto WB, Bechtold IH, Vieira AA, Cristiano R, Gallardo H, Silva RA, Neto NB, Marletta A. Molecular alignment effects on spectroscopic properties 2,1,3-benzothiadiazole guested in liquid-crystalline compounds. *Chem Phys Lett*. 2010;487:263–267. doi:10.1016/j.cplett.2010.01.031
- [6] Marcelo NF, Vieira AA, Cristiano R, Gallardo H, Bechtold IH. Polarized light emission from aligned luminescent liquid crystal films based on 4,7-disubstituted-2,1,3-benzothiadiazoles. *Synth Met*. 2009;159:675–680. doi:10.1016/j.synmet.2008.12.014
- [7] Maunoury JC, Howse JR, Turner ML. Melt-processing of conjugated liquid crystals: a simple route to fabricate ofets. *Adv Mater*. 2007;19:805–809. doi:10.1002/adma.200602859

- [8] Muccini M. A bright future for organic field-effect transistors. *Nat Mater*. 2006;5:605–613. doi:10.1038/nmat1699
- [9] Yokoyama D. Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes. *J Mater Chem*. 2011;21:19187–19202. doi:10.1039/c1jm13417e
- [10] Aldred MP, Contoret AEA, Farrar SR, Kelly SM, Mathieson D, O'Neill M, Tsui WC. A full-color electroluminescent device and patterned photoalignment using light-emitting liquid crystals. *Chem Mater*. 2005;17:1368–1372.
- [11] Prabhu DD, Saleesh Kumar NS, Sivasdas AP, Varghese S, Das S. Trigonal 1,3,4-oxadiazole-based blue emitting liquid crystals and gels. *J Phys Chem B*. 2012;116:13071–13080. doi:10.1021/jp305349h
- [12] Demus D, Goodby JW, Gray GW, Spiess HW, Vill V. Handbook of liquid crystals, low molecular weight liquid crystals. 1st ed. Vol. 2A. Weinheim: VCH-Wiley; 1998.
- [13] Cristiano R, Westphal E, Bechtold IH, Bortoluzzi AJ, Gallardo H. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass v-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. *Tetrahedron*. 2007;63:2851–2858. doi:10.1016/j.tet.2007.01.045
- [14] Yuan WZ, Yu ZQ, Lu P, Deng C, Lam JWY, Wang Z, Chen E, Ma Y, Tang BZ. High efficiency luminescent liquid crystal: aggregation-induced emission strategy and biaxially oriented mesomorphic structure. *J Mater Chem*. 2012;22:3323–3326. doi:10.1039/c2jm15712h
- [15] Aldred MP, Vlachos P, Dong D, Kitney SP, Tsui WC, O'Neill M, Kelly SM. Heterocyclic reactive mesogens: synthesis, characterisation and mesomorphic behaviour. *Liq Cryst*. 2005;32:951–965. doi:10.1080/02678290500248400
- [16] Merlo AA, Braun JE, Vasconcelos U, Ely F, Gallardo H. Chiral liquid crystalline *m*-nitrotoanis and tolan: synthesis and mesomorphic properties. *Liq Cryst*. 2000;27:657–663. doi:10.1080/026782900202516
- [17] Seed A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core. *Chem Soc Rev*. 2007;36:2046–2069. doi:10.1039/b612666a
- [18] Tokushisa H, Era M, Tsutsui T. Novel liquid crystalline oxadiazole with high electron mobility. *Advanced Mater*. 1998;10:404–408. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199803)10:5<404::AID-ADMA404>3.0.CO;2-H
- [19] Pisula W, Zorn M, Chang JY, Müllen K, Zentel R, Zentel R. Liquid crystalline ordering and rapid transport in semiconducting materials. *Macromol Rapid Commun*. 2009;30:1179–1202. doi:10.1002/marc.200900251
- [20] Garcia-Frutos EM, Pandey UK, Termine R, Omenat A, Barberá J, Serrano JL, Goleme A, Gómez-Lor B. High charge mobility in discotic liquid-crystalline triindoles: just a core business? *Angew Chem Int Ed*. 2011;50:7399–7402. doi:10.1002/anie.201005820
- [21] Sugita S-I, Toda S, Teraji T, Murayama A, Ishikawa M. Synthesis and properties of optically active phenoxypropionates having various cores. *Mol Cryst Liq Cryst A*. 1993;226:7–12. doi:10.1080/10587259308028787
- [22] Dimitrova K, Hauschild J, Zschke H, Schubert H. Kristalline-lösliche 1,3,4-thiadiazole. I. biphenyl- und terphenylanaloge 1,3,4-thiadiazole. *J Prakt Chem*. 1980;322:933–944. doi:10.1002/prac.19802220610

- [23] Sato M, Ujiie S. New twin liquid crystalline diazole derivatives. *Adv Mater.* 1996;8:567–569. doi:10.1002/adma.1996080706
- [24] Parra M, Alderete J, Zúñiga C, Hernández S. Synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations of amides containing the 1,3,4-thiadiazole unit. *Liq Cryst.* 2002;29:647–652. doi:10.1080/0267829021026068
- [25] Gallardo H, Meyer E, Bortoluzzi AJ, Molin F, Mangrich AS. Trinuclear *cuf(II)* complex with tetrazolyl-pyridine units as a bridging ligand: synthesis, characterization and X-ray structure. *Inorganica Chimica Acta.* 2004;357:505–512. doi:10.1016/j.ica.2003.08.012
- [26] Parra M, Vergara J, Alderete J, Zúñiga C. Synthesis and mesomorphic properties of esters derived from Schiff's bases containing 1,3,4-thiadiazole. *Liq Cryst.* 2004;31:1531–1537. doi:10.1080/002678290412331304104
- [27] Kiryanov AA, Sampson P, Seed AJ. Synthesis of 2-alkoxy-substituted thiophenes, 1,3-thiazoles, and related s-heterocycles via lawesson's reagent-mediated cyclization under microwave irradiation: applications for liquid crystal synthesis. *J Org Chem.* 2001;66:7925–7929. doi:10.1021/jf010603x
- [28] Grubb AM, Hasan S, Kiryanov AA, Sampson P, Seed AJ. The synthesis and physical evaluation of 5-alkoxy-1,3-thiazoles prepared via lawesson's reagent-mediated cyclisation of α -benzamide esters. *Liq Cryst.* 2009;36:443–453. doi:10.1080/026782909033003121
- [29] Grubb AM, Zhang C, Jäiki A, Sampson P, Seed AJ. 2-alkoxy-1,3-thiazoles: a new core unit for incorporation into self-organising materials. Synthetic approach, mesomorphism, and electrooptic evaluation. *Liq Cryst.* 2012;39:1175–1195. doi:10.1080/002678292.2012.705907
- [30] Takezoe H, Takanishi Y. Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world. *Jpn J Appl Phys.* 2005;45:597–625. doi:10.1143/JJAP.45.597
- [31] Lehmann M, Seltmann J, Auer AA, Prochnow E, Benedikt U. Synthesis and mesomorphic properties of new v-shaped shape-persistent nematogens containing a thiazole or a thiadiazole bending unit. *J Mater Chem.* 2009;19:1978–1988. doi:10.1039/b818240j
- [32] Seltmann J, Marini A, Mennucci B, Dey S, Kumar S, Lehmann M. Nonsymmetric bent-core liquid crystals based on a 1,3,4-thiadiazole core unit and their nematic mesomorphism. *Chem Mater.* 2011;23:2630–2636. doi:10.1021/cm200643u
- [33] Seltmann J, Lehmann M. Low-melting nematic v-shaped 1,3,4-thiadiazoles – phase engineering using small substituents and mixtures of flexible chains. *Liq Cryst.* 2011;38:407–422. doi:10.1080/002678292.2010.550070
- [34] Xu Y, Li B, Liu H, Guo Z, Tai Z, Xu Z. Liquid crystalline thiadiazole derivatives: new ferroelectric thiadiazole derivatives. *Liq Cryst.* 2002;29:199–202. doi:10.1080/02678290110068424
- [35] Parra M, Vergara J, Zúñiga C, Soto E, Sierraand T, Serrano JL. New chiral Schiff's bases with a 1,3,4-thiadiazole ring in the mesogenic core: synthesis, mesomorphic and ferroelectric properties. *Liq Cryst.* 2005;32:457–462. doi:10.1080/02678290500075357
- [36] Lunkwitz R, Tschierske C, Langhoff A, Giebelmannand F, Zugenmaier P. Axial chiral allenylacetates as novel ferroelectric liquid crystals. *J Mater Chem.* 1997;7:1713–1721. doi:10.1039/a701032j
- [37] Nakashima S, Sato M, Yamaguchi I. Synthesis and properties of liquid-crystalline triblock copolymers by ATRP, having electron-transporting thiadiazole unit. *Polym Int.* 2008;57:39–49. doi:10.1002/pi.2309
- [38] Sato M, Ishii R, Nakashima S, Yonetake K, Kido J. Photo- and electro-luminescent properties of thermotropic liquid crystalline quaterphenyl analogues comprising a 2,2'-bi-1,3,4-thiadiazole unit. *Liq Cryst.* 2001;28:1211–1214. doi:10.1080/002678290110051594
- [39] Shikuma J, Mori A, Mastui K, Matsuura R, Sekiguchi A, Ikegami H, Kawamoto M, Ikeda T. Photoluminescent and liquid-crystalline properties of donor-acceptor-type 2,5-diaryliothiazoles. *Chem Asian J.* 2007;2:301–305. doi:10.1002/asia.200600305
- [40] Cristiano R, Vieira AA, Ely F, Gallardo H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liq Cryst.* 2006;33:381–390. doi:10.1080/002678290500483304
- [41] Gallardo H, Cristiano R, Vieira AA, Neves Filho R, Srivastava RM. Sonogashira's coupling applied in the synthesis of 1,2,4-oxadiazole-based nonsymmetrical liquid crystals. *Synthesis.* 2008;2008:605–609. doi:10.1055/s-2008-1032156
- [42] Vieira AA, Cristiano R, Bortoluzzi AJ, Gallardo H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. *J Mol Struct.* 2008;875:364–371. doi:10.1016/j.molstruc.2007.05.006
- [43] Gallardo H, Conte G, Tuzimoto PA, Behramand B, Molin F, Eccher J, Bechtold IH. New luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzothiadiazole and bent five-membered N-heterocyclic cores. *Liq Cryst.* 2012;39:1099–1111. doi:10.1080/002678292.2012.698313
- [44] Gallardo H, Bryk FR, Vieira AA, Frizon TEA, Conte G, Souza BS, Eccher J, Bechtold IH. Optical and thermal properties of unsymmetrical liquid crystalline compounds based on isoxazole. *Liq Cryst.* 2009;36:839–845. doi:10.1080/002678290903072035
- [45] Gallardo H, Santos DMPPO, Bortoluzzi AJ. 2-(4-bromophenyl)-5-dodecyloxy-1,3-thiazole. *Acta Cryst.* 2010;E66:c2365.
- [46] Dierking I. Textures of liquid crystals. Weinheim: Wiley-VCH; 2003.
- [47] Gallardo H, Santos DMPPO, Caramori GF, Molin F, Bechtold IH. Synthetic pathway for a new series of liquid crystal 2,6-disubstituted imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole. *Liq Cryst.* 2013;40:570–580. doi:10.1080/02678292.2013.777977
- [48] Gallardo H, Cristiano R, Vieira AA, Neves Filho RAW, Srivastava RM, Bechtold IH. Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq Cryst.* 2008;35:857–863. doi:10.1080/002678290802243117
- [49] Yelamagadd CV, Achalkumar AS, Shankar Rao DS, Prasad SK. Luminescent, liquid crystalline tris(*N*-silylcyclideneamine)s: synthesis and characterization. *J Org Chem.* 2009;74:3168–3171. doi:10.1021/jf9001933
- [50] Jenekhe SA, Osaheni JA. Excimers and exciplexes of conjugated polymers. *Synthesis.* 1994;26:765–768. doi:10.1126/synthesis.265.5173.765
- [51] Cristiano R, Eccher J, Bechtold IH, Tironi CN, Vieira AA, Molin F, Gallardo H. Luminescent columnar liquid crystals based on trisriazolotriazine. *Langmuir.* 2012;28:11590–11598. doi:10.1021/la3020139
- [52] Liao CT, Chen HH, Hsu HF, Poleak A, Yeh HH, Chi Y, Wang KW, Lai CH, Lee GH, Shih CW, Chou PT.

- Mesomorphism and luminescence properties of platinum(II) complexes with *tris*(alkoxy)phenyl-functionalized pyridylpyrazolate chelates. *Chem Eur J*. 2011;17:546–556. doi:10.1002/chem.201000994
- [53] Venuti E, Valle RGD, Bilotti I, Brillante A, Cavallini M, Calo A, Geerts YH. Absorption, photoluminescence, and polarized raman spectra of a fourfold alkoxy-substituted phthalocyanine liquid crystal. *J Phys Chem C*. 2011;115(24):12150–12157. doi:10.1021/jp202926j
- [54] Sasson R, Braitbart O, Weinreb A. Luminescence and phase change in a discotic liquid crystal. *J Lumin*. 1988;40–41:207–208. doi:10.1016/0022-2313(88)90158-5
- [55] Westphal E, Bechtold IH, Gallardo H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photoisomerizable discotic liquid crystals. *Macromolecules*. 2010;43:1319–1328. doi:10.1021/ma902460c
- [56] Eccher J, Faria GC, Bock H, von Seggern H, Bechtold IH. Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5:11935–11943. doi:10.1021/am403681g
- [57] Westphal E, Prehm M, Bechtold IH, Tschierske C, Gallardo H. Room temperature columnar liquid crystal-line phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. *J Mater Chem C*. 2013;1:8011–8022. doi:10.1039/c3tc31704h
- [58] Ely F, Conte G, Merlo AA, Gallardo H. A new synthetic approach based on (–)-menthone for chiral liquid crystals. *Liq Cryst*. 2004;31:1413–1425. doi:10.1080/02678290412331293440
- [59] She HC, Ding FX, Colletti SL. A-heteroarylation of esters, lactones, amides, and lactams by nucleophilic aromatic substitution. *Org Lett*. 2006;8:1447–1450. doi:10.1021/ol060246u