

Carlos Alberto Ratto Neto

**PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
DERIVADOS DO  
9,10-BIS(5-FENIL-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)ANTRACENO**

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

Florianópolis  
2015

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

Ratto, Carlos

PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DO  
9,10-BIS(5-FENIL-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)ANTRACENO / Carlos  
Ratto ; orientador, Hugo Gallardo - Florianópolis, SC, 2015.  
99 p.

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

Inclui referências

1. Química. 2. 9,10-bis(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-  
il)antraceno. 3. Luminescência. 4. Cristais Líquidos. I.  
Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Carlos Alberto Ratto Neto

**PLANEJAMENTO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
DERIVADOS DO  
9,10-BIS(5-FENIL-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)ANTRACENO**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Química**, e aprovada no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de fevereiro de 2015.

---

Prof. Dr. Hugo Gallardo  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

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

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
(DQ – UFSC)

---

Prof. Dr. Fernando Molin  
(DQ – UTFPR)

---

Prof. Dr. Santiago Yunes  
(DQ – UFSC)



Este trabalho é dedicado ao amor,  
precursor de tudo que é bom.

O amor é a única lei.



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Hugo Gallardo, que além de orientador é um amigo e um exemplo.

Gostaria também de agradecer a todos os amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares: Alana, Arthur, Behramand, Coelho, Danilo, Edivandro, Havan, Hugo bola, Luciano (o da Marli), Molin, Natan, Paola, Priscila, Renato, Saúl e principalmente ao Eduard, a Japa e a Marli. De coração, obrigado por todas as discussões e pela amizade.

Aos professores Ademir Neves, Fernando Molin e Santiago Yunes, por aceitarem o convite de participação da banca examinadora.

A CAPES pela bolsa de mestrado, FAPESC, assim como a todos os órgãos de fomento que investem na pesquisa científica e na educação, as bases de uma sociedade justa e evoluída.

A UFSC, ao departamento de química, a central de análises e ao Programa de Pós-Graduação em Química.





## RESUMO

Neste trabalho é descrito o planejamento, síntese e caracterização de uma série de novos compostos contendo o centro 9,10-*bis*(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno com sua geometria planejada de modo a apresentar propriedades líquido-cristalinas. As caracterizações estruturais e físicas foram feitas através das técnicas de ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. As propriedades térmicas foram analisadas por microscopia ótica de luz polarizada, análise termogravimétrica e escaneamento diferencial de varredura. As propriedades fotofísicas foram estudadas em solução de clorofórmio através de técnicas de espectrometria de absorção no ultravioleta-visível, medidas de fluorescência e rendimento quântico de fluorescência. Nenhum dos compostos apresentou propriedades líquido-cristalinas, atribuídos a falta de coplanariedade do anel antraceno com os anéis 1,3,4-oxadiazol, uma vez que a série homóloga com o benzeno substituindo o antraceno apresentou comportamento mesomórfico. Os compostos apresentaram luminescência, com rendimentos quânticos variando entre 0,24 – 0,26 (referente ao padrão 4,7-*bis*(feniletinil)-2,1,3-benzo[*c*]tiadiazol) e deslocamento de Stokes entre 119 – 123 nm. Os resultados obtidos evidenciam que o número de cadeias alcóxi no núcleo não afeta de forma significativa a estabilidade térmica, o rendimento quântico, o deslocamento de Stokes, o comprimento de onda máximo de absorção e o comprimento máximo de onda de emissão. O aumento do número de cadeias alcoxi faz com que o empacotamento molecular no retículo cristalino fique mais impedido, diminuindo os pontos de fusão.

**Palavras-chave:** Luminescência. 9,10-*bis*(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.



## ABSTRACT

In this study, we present the planning, synthesis and characterization of a new series of compounds possessing the core 9,10-*bis*(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)anthracene, with thought given to correlate its geometry with its liquid-crystal properties. Structural characterization was done through melting point, Infrared spectroscopy and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance. Thermal properties were analysed by plane-polarized light optical microscopy, thermogravimetric analyses, and differential scanning calorimeter. Photophysical properties were studied in a chloroform solution applying spectroscopy techniques of absorption in the UV-Visible end of the spectrum, fluorescence values, as well as fluorescent quantum yields. In this series, not a single compound showed any kind of liquid-crystal properties, due to the lack of coplanarity between the anthracene moiety and the 1,3,4-oxadiazole. We can conclude that from the fact that a homologous series made with benzene instead of anthracene showed mesomorphic behaviour. These compounds showed luminescence, with high quantum yields, varying from 0,26 to 0,24 (reference signal 4,7-*bis*(phenylethynyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole) and Stokes shifting between 119 and 123 nm. The obtained results show how the number of alkoxy side-chains does not significantly affect the thermal stability, quantum yields, Stokes shift or maximum wavelength in both absorbance and emittance. The increase in number of alkoxy side chains blocks molecular packing in the crystal matrix, thus lowering melting points.

**Keywords:** Luminescence. 9,10-*bis*(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)anthracene.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Moléculas anfífilas formando agregados moleculares. a) Micela normal esférica; b) Micela normal colunar; c) Micela reversa; d) Superestrutura lamelar. ....	22
Figura 2– Exemplo de cristal líquido calamítico, constituído de unidade central rígida e cadeias terminais flexíveis. (1,4- <i>bis</i> (4-(dodeciloxi)fenil)buta-1,3-diino) .....	23
Figura 3- Representação esquemática do arranjo das moléculas na mesofase nemática.....	24
Figura 4– Representação esquemática da mesofase esmétrica não organizada. a) SmA; b) SmC; e da mesofase esmétrica organizada c) SmB; d) SmE. ....	25
Figura 5- Representação esquemática do arranjo das moléculas na mesofase colestérica. ....	26
Figura 6 – Exemplo de cristal líquido discótico (1,2,3,4,5,6- <i>hexaquis</i> ((4-hexilfenil)etil)benzeno) <sup>13</sup> .....	26
Figura 7 - Representação esquemática das moléculas na mesofase nemática discótica (N <sub>D</sub> ).....	27
Figura 8 – Representação esquemática do empacotamento de cristais líquidos termotrópicos discóticos: a) Colunar ordenado; b) Colunar ordenado com quiralidade; c) Colunar desordenado; d) Colunar desordenado com quiralidade .....	28
Figura 9 - Representação esquemática das moléculas na mesofases colunares. As elipses se referem a que os discos estão inclinados referentes ao eixo colunar; a) Colunar hexagonal (Col <sub>h</sub> ); b) Colunar retangular (Col),c) Colunar oblíqua (Col <sub>ob</sub> ). <sup>6</sup> .....	28
Figura 10 – Representação esquemática dos orbitais no estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado.....	31
Figura 11 – Diagrama de Perrin-Jabłoński .....	32
Figura 12 – Estrutura do sulfato de quinina .....	33
Figura 13 – Modelo de espectros de absorção e emissão. A diferença entre os máximos é chamada de deslocamento de Stokes .....	33

Figura 14 – Representação esquemática de um OLED.....	36
Figura 15– a) 1,3,4-oxadiazol; b) exemplo de CL contendo o 1,3,4-oxadiazol.	37
Figura 16 - Série de hidrocarbonetos lineares correlacionando conjugação de elétrons $\pi$ e emissão.....	38
Figura 17 – Estrutura do antraceno.....	39
Figura 18 - 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.....	41
Figura 19 – Representação das moléculas alvo derivadas do núcleo 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno. ....	43
Figura 20 – RMN de $^1\text{H}$ em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz) superior)9,10-dibromoantraceno ( <b>2</b> ); inferior) 9,10-dicianoantraceno ( <b>3</b> ).....	47
Figura 21 –RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno ( <b>4</b> ), obtidos em DMSO deuterado (200 MHz); superior) RMN de $^1\text{H}$ ; inferior) RMN de $^{13}\text{C}$ .....	49
Figura 22 – Espectro de infravermelho. superior) composto esterificado ( <b>12</b> ); inferior) ácido carboxílico ( <b>15</b> ).....	53
Figura 23 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto 9,10- <i>bis</i> (5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno ( <b>16</b> ), obtido em solução de clorofórmio deuterado 200 MHz. ....	57
Figura 24 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto 9,10- <i>bis</i> (5-(3,4- <i>bis</i> (dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno ( <b>17</b> ), obtidos em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz).....	58
Figura 25- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do composto 9,10- <i>bis</i> (5-(3,4,5- <i>tris</i> (dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno ( <b>18</b> ), obtido em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz).....	59
Figura 26 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ dos compostos finais, em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz). De baixo pra cima, composto ( <b>16</b> ), ( <b>17</b> ) e ( <b>18</b> ). ....	60
Figura 27 – série análoga substituindo o antraceno pelo benzeno, tendo ramificações de $\text{OC}_8\text{H}_{17}$ , $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ , $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ , $\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ e $\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ .....	61
Figura 28 – Termograma de decomposição dos compostos ( <b>16</b> ), ( <b>17</b> ) e ( <b>18</b> ). azul) composto 9,10- <i>bis</i> (5-(3,4,5- <i>tris</i> (dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-	

il)antraceno (**18**) ;verde) compostos 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**) ;vermelho) comoposto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**). .....62

Figura 29 – termograma do composto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**), obtido de -60 a 210 °C.....63

Figura 30 – termograma do composto 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**), obtido de -60 – 170 °C. ....64

Figura 31 – Termograma do composto 9,10-*bis*(5-(3,4,5-*tris*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**), obtido de -60 – 100 °C. ....65

Figura 32 – Termograma do composto 9,10-*bis*(5-(3,4,5-*tris*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**) depois de 45 dias, obtido de -60 – 100 °C. ....66

Figura 33 - Espectro de absorção dos compostos (**16**), (**17**) e (**18**) em solução de CHCl<sub>3</sub> com concentração de 5 x 10<sup>-6</sup> mol/L, preparados a partir de diluições sucessivas de solução na concentração 10<sup>-3</sup> mol/L. ....68

Figura 34 - Espectro de emissão dos compostos (**16**), (**17**) e (**18**), excitados a 405 nm, em solução de CHCl<sub>3</sub>.....69

Figura 35 - Foto dos compostos sob radiação ultravioleta (365 nm). Da esquerda para a direita: 4,7-*bis*(feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, (**16**), (**17**) e (**18**), nas concentrações de 10<sup>-3</sup> mol/L; 4,7-*bis*(feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, (**16**), (**17**) e (**18**), nas concentrações de 10<sup>-5</sup> mol/L. ....71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes tipos de luminescência. ....	30
Tabela 2 – Resultado térmicos sumarizado dos compostos <b>(16)</b> , <b>(17)</b> e <b>(18)</b> . ...	66
Tabela 3 – Resultados óticos sumarizados dos compostos <b>(16)</b> , <b>(17)</b> e <b>(18)</b> .....	70



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação da fotodimerização do antraceno .....	39
Esquema 2 – Análise retrossintética dos compostos alvo .....	44
Esquema 3 – Análise retrossintética do núcleo 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno .....	45
Esquema 4 – Rota sintética do núcleo 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno ( <b>4</b> )...	46
Esquema 5 – Reação de formação da azida de tributilestanho a partir do cloreto de tributilestanho. ....	48
Esquema 6 – Formação do heterociclo tetrazol, a partir da reação de cicloadição 1,3-dipolar .....	48
Esquema 7 – Síntese do ácido 4-dodeciloibenzóico ( <b>13</b> ).....	50
Esquema 8 – Síntese do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico ( <b>14</b> ).....	51
Esquema 9 – Síntese do ácido 3,4,5- <i>tris</i> (dodeciloxi)benzóico ( <b>15</b> ).....	52
Esquema 10 – Mecanismo para o uso do DMF como catalisador na formação dos cloretos de ácidos. ....	54
Esquema 11 - Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, a partir da reação do tetrazol substituído com um cloreto de ácido carboxílico.....	55
Esquema 12 – Síntese das moléculas alvo ( <b>16</b> ), ( <b>17</b> ) e ( <b>18</b> ).....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ch - Colestérico  
Col<sub>h</sub> – Colunar Hexagonal  
Col<sub>ob</sub> – Colunar Oblíquo  
Col<sub>r</sub> – Colunar Retangular  
DSC – Escaneamento diferencial de barredura  
FGI – Inversão de grupo funcional  
ITO - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>  
IV – Espectroscopia no Infravermelho  
MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada  
N - Nemático  
N\* - Nemático Quiral  
N<sub>D</sub> – Nemático Discótico  
OLED – Diodo orgânico emissor de luz  
pH – Potencial Hidrogenionico  
ppm – parte por milhão  
RMN de <sup>13</sup>C – Ressonancia magnética nuclear de hidrogenio  
RMN de <sup>1</sup>H – Ressonancia magnética nuclear de hidrogenio  
Sm - Esmético  
SmA –Esmético A  
SmB – Esmético B  
SmC – Esmético C  
SmE – Esmético E  
TBAB - Brometo de Tetra-n-butilamonio  
TGA – Análise termogravimétrica  
UV-vis – Espectroscopia no ultravioleta-vísivel  
XDR – Difração de raios-X  
η – índice de refração  
Φ – rendimento quantico de fluorescencia  
ε – absortividade molar  
λ<sub>absorção máximo</sub> – Comprimento de onda de máxima absorção  
λ<sub>emissão máximo</sub> - Comprimento de onda de máxima emissão

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1.Cristais Líquidos	21
<b>1.1.1Cristais Líquidos Liotrópicos</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2Cristais Líquidos Termotrópicos</b>	<b>22</b>
1.2.Fotoquímica – A origem da vida	29
1.3.Luminescência	30
<b>1.3.1.Características da Fluorescência</b>	<b>32</b>
1.4.Aplicações de Cristais Líquidos Luminescentes – Eletrônica Orgânica	35
<b>1.4.1.Fundamentos dos OLEDs</b>	<b>35</b>
1.5.1,3,4-oxadiazol	37
1.6.Antraceno	38
<b>2.OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
2.1.Objetivo geral	41
2.2.Objetivos Específicos	42
<b>3.RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
3.1.Planejamento	43
3.2.Síntese da unidade 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (4).	45
3.3.Síntese dos ácidos carboxílicos contendo cadeias terminais dodeciloxi	50
3.4.Formação das moléculas finais contendo o núcleo 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno	53
3.5.Estudo das propriedades térmicas	61
3.6.Estudo das propriedades ópticas	68
<b>4.CONCLUSÃO</b>	<b>73</b>
<b>5.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>75</b>
5.1.Sínteses	76
<b>6.REFERÊNCIAS</b>	<b>87</b>



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Cristais Líquidos

A primeira observação de comportamento mesomórfico foi feita em 1888 por Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1858-1927), que enquanto estudava derivados do colesterol, percebeu que o benzoato de colesterila possuía dois pontos de fusão. Quando em 145,5 °C passava de um sólido para um líquido turvo e quando atingia 178,5 °C fundia para um líquido transparente. Reinitzer enviou sua amostra para o físico Otto Lehmann (1855-1922) que após estudos com um microscópio de luz plano polarizada, de sua própria autoria, identificou a amostra como sendo um cristal fluente, hoje conhecido como “cristal líquido”.<sup>1;2</sup>

Os cristais líquidos, também conhecidos como mesógenos, combinam a propriedade de fluidez dos líquidos com as características anisotrópicas do estado sólido cristalino, como sua organização orientacional e posicional.<sup>3</sup>

O estado líquido-cristalino é composto por mesofases – fases intermediárias entre líquido isotrópico e sólido cristalino. As transições entre essas fases podem ocorrer por dois tipos de processos, quando a transição ocorre pela influência de solventes e pela mistura de moléculas anfifílicas, é chamado de mesomorfismo liotrópico e quando a transição ocorre por variações térmicas é chamado de mesomorfismo termotrópico.<sup>1</sup>

#### 1.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por misturas de moléculas anfifílicas e solventes que, em determinadas condições de temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes, apresentam a formação de superestruturas, que podem se organizar no espaço exibindo ordem. Numa molécula anfifílica coexistem uma região polar e uma apolar, geralmente sendo uma cabeça polar e uma cauda apolar, como um hidrocarboneto saturado. Nas condições de formação do cristal líquido liotrópico, as moléculas anfifílicas se auto-organizam no solvente para a formação de micelas minimizando o contato entre as regiões polares e apolares. Alguns tipos de agregados moleculares são apresentados na figura 1.<sup>4</sup>

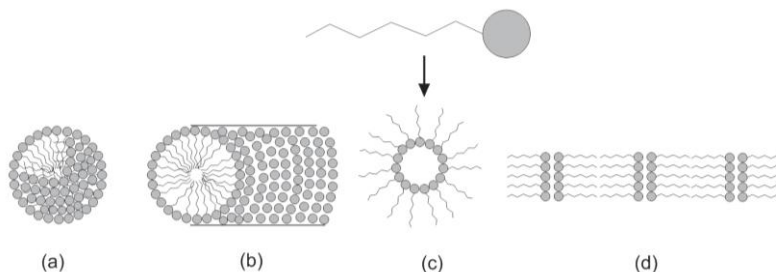


Figura 1– Moléculas anfifílicas formando agregados moleculares. a) Micela normal esférica; b) Micela normal colunar; c) Micela reversa; d) Superestrutura lamelar.

Conforme a figura 1, podemos observar a auto organização de moléculas anfifílicas em diferentes agregados, podendo formar mesofases liotrópicas com diferentes níveis organizacionais. As transições entre as diferentes fases líquido cristalinas se dão por variações nas concentrações relativas dos componentes da mistura e variações na pressão.<sup>4</sup>

### 1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

A unidade geradora do mesomorfismo é a própria molécula e as transições de fase destes materiais se dão pela variação de temperatura, onde o tipo de mesomorfismo exibido é um reflexo de sua organização espacial. A caracterização da mesofase é geralmente feita pela observação das texturas através de um microscópio ótico de luz polarizada.<sup>5</sup> Cada mesofase possui texturas específicas, porém muitas vezes esta técnica não é suficiente para a total caracterização da mesofase, sendo necessária a utilização de outras técnicas, tais como difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura.<sup>6</sup>

O requisito essencial para que o mesomorfismo nos cristais líquidos termotrópicos ocorra é sua anisometria na estrutura molecular, isto é, a molécula apresenta o tamanho em uma das dimensões muito diferente das outras duas. Podem ser divididos em dois tipos, quando a molécula possui uma dimensão muito maior que as outras duas, assemelhando-se a geometria de um bastão, é chamado de cristal líquido calamítico e quando possui duas dimensões muito maiores que uma, assemelhando-se ao formato de um disco é chamado de cristal líquido discótico.<sup>1</sup>

Existem ainda cristais líquidos com formatos estruturais não-convencionais, como na forma de banana, bastão de hóquei, peteca, borboleta, dentre outros.<sup>7; 8</sup>

### 1.1.2.1. Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos apresentam três tipos comuns de mesofases, as quais são conhecidas como nemática (N), esmética (Sm) e colestérica ou nemática quiral (Ch, N\*). Geralmente, os cristais líquidos termotrópicos são compostos de uma unidade central rígida e cadeias terminais flexíveis.<sup>1</sup> Um exemplo de cristal líquido calamítico é mostrado na figura 2.<sup>9</sup>

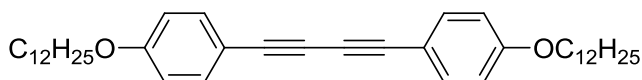


Figura 2– Exemplo de cristal líquido calamítico, constituído de unidade central rígida e cadeias terminais flexíveis. (1,4-bis(4-(dodeciloxi)fenil)buta-1,3-diino)

#### 1.1.2.1.1. Mesofase Nemática

Na mesofase nemática, os centros de massa das moléculas se encontram aleatoriamente pelo espaço, porém possuem ordem orientacional, tendo rotação livre em seus longos eixos. As moléculas orientam-se paralelamente umas às outras, correlação de orientação que se mantém até distâncias muito grandes comparadas com o comprimento molecular.

É comum especificar a orientação preferencial das moléculas na mesofase nemática por um vetor unitário, chamado diretor, paralelo a orientação das moléculas, conforme está representado esquematicamente na Figura 3.<sup>10</sup>

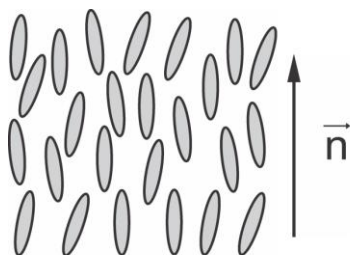


Figura 3- Representação esquemática do arranjo das moléculas na mesofase nemática

#### 1.1.2.1.2. Mesofase Esmética

Na mesofase esmética as moléculas se dispõem em camadas sobrepostas, de igual espessura (uni- ou bi molecular), formando uma periodicidade espacial segundo a normal às camadas. A fluidez dessa mesofase é atribuída ao fato das camadas poderem deslizar umas sobre as outras. Entretanto, ao longo da direção perpendicular às camadas, há um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes.

Devido às diferentes direções de orientação e ordem posicional das moléculas no interior das camadas, surge uma grande quantidade de diferentes tipos de mesofases esméticas. Estas mesofases são indicadas por letras, A, B, C,.....,K, seguindo uma ordem cronológica de descobrimento.

Podem ainda ser divididos em dois grupos, a esmética não estruturada, como no caso da SmA (figura 4A) e SmC (figura 4B) e esmética estruturada, como na SmB (figura 4C) e SmE (figura 4D). A diferença entre as duas está no fato de na mesofase esmética estruturada existir ordem entre as moléculas nas camadas, enquanto que na esmética não estruturada, os centros de massa das moléculas se encontram de forma aleatória nas camadas.

As mesofases esméticas mais comumente observadas para os cristais líquidos calamíticos são a SmA, com suas moléculas arranjadas perpendicularmente ao plano da camada e a SmC que apresenta um ângulo de inclinação  $\theta$  em relação ao plano das camadas. A figura 4 mostra a organização espacial de cada uma das mesofases descritas.<sup>11</sup>



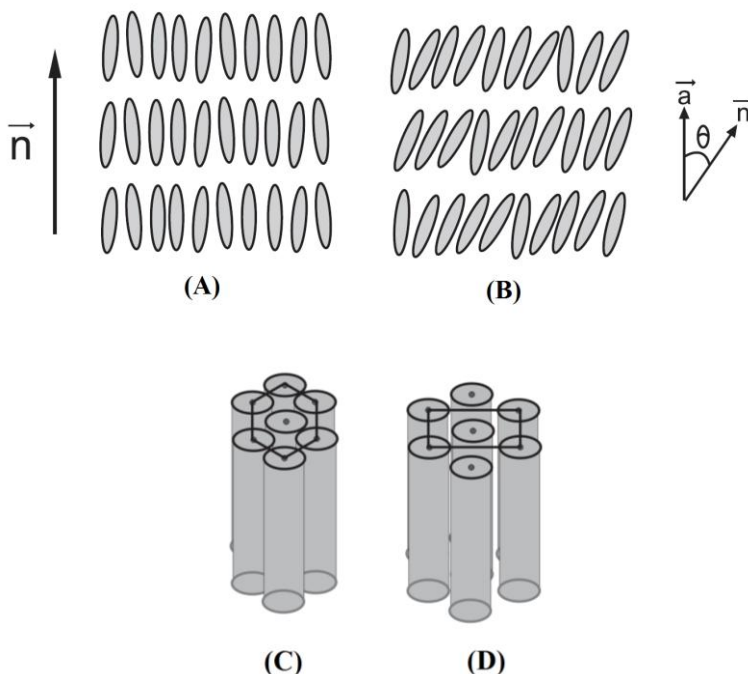


Figura 4– Representação esquemática da mesofase esméctica não organizada. a) SmA; b) SmC; e da mesofase esméctica organizada c) SmB; d) SmE.

### 1.1.2.1.3. - Mesofase Colestérica (*Ch*) ou Nemática quiral ( $N^*$ )

O nome dos cristais líquidos colestéricos provém do fato de que as primeiras moléculas a apresentarem este tipo de mesofase eram derivadas do colesterol. Uma mesofase colestérica ou nemática quiral pode ser descrita como uma mesofase nemática com uma suave torção natural e contínua em torno de um eixo normal ao diretor (Figura 5). O passo,  $P$ , dessa torção helicoidal é da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível (1,0 a 0,1  $\mu\text{m}$ ). Esta estrutura helicoidal formada nos cristais líquidos colestéricos é uma consequência da quiralidade das moléculas que os constituem. Uma das aplicações mais interessantes e práticas dos cristais líquidos na mesofase colestérica são os termômetros encapsulados em filmes finos, uma vez que o comprimento de onda da luz que atravessa essa mesofase é função da temperatura do composto.<sup>12</sup>

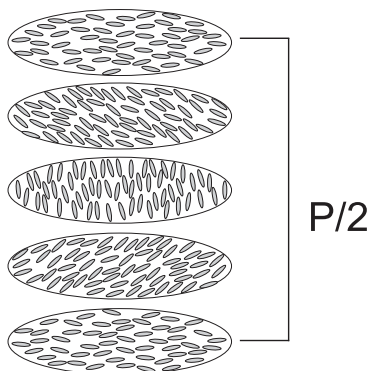


Figura 5- Representação esquemática do arranjo das moléculas na mesofase colestérica.

### 1.1.2.2. Cristais Líquidos termotrópicos discóticos

Os cristais líquidos discóticos, descobertos por Sivaramakrishna Chandrasekhar (1930 - 2004) em 1977, apresentam quatro tipos principais de mesofases, conhecidas como nemática discótica ( $N_D$ ), colunar hexagonal ( $Col_h$ ), colunar retangular ( $Col_r$ ) e colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ).<sup>6</sup> Um exemplo de cristal líquido termotrópico discótico é apresentado na figura 6.

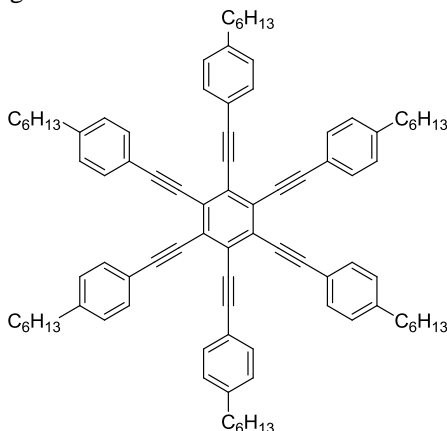


Figura 6 – Exemplo de cristal líquido discótico (1,2,3,4,5,6-hexaquis((4-hexilfenil)etinil)benzeno)<sup>13</sup>

### 1.1.2.2.1 - Mesofase Nemática Discótica

Na mesofase discótica nemática, as moléculas possuem liberdade de rotação e translação em torno de seu eixo molecular, mas na média, possuem uma orientação preferencial em direção ao vetor diretor, orientado de forma perpendicular ao plano dos discos. Assim como na mesofase calamítica nemática, os eixos moleculares se orientam paralelo uns aos outros, enquanto seus centros de massa estão distribuídos de forma aleatória no espaço. A figura 7 mostra a representação esquemática da mesofase nemática discótica.<sup>6</sup>

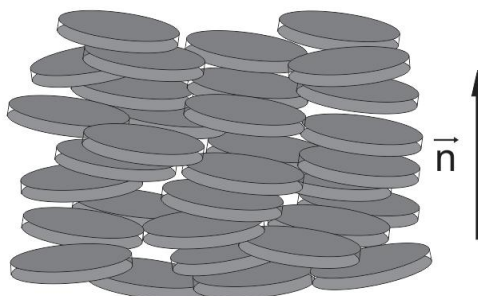


Figura 7 - Representação esquemática das moléculas na mesofase nemática discótica (N<sub>D</sub>)

### 1.1.2.2.2. Mesofases colunares de cristais líquidos discóticos termotrópicos

Nas mesofases colunares, ocorre a automontagem das moléculas umas sobre as outras formando colunas. Caso haja quiralidade, as colunas exibem uma torção ao longo do empacotamento, possuindo um passo de hélice, como no caso da mesofase nemática quiral. Podem ainda ser divididas em dois tipos, as colunares ordenadas e as colunares desordenadas. As quatro formas estão mostradas na figura 8.<sup>12</sup>

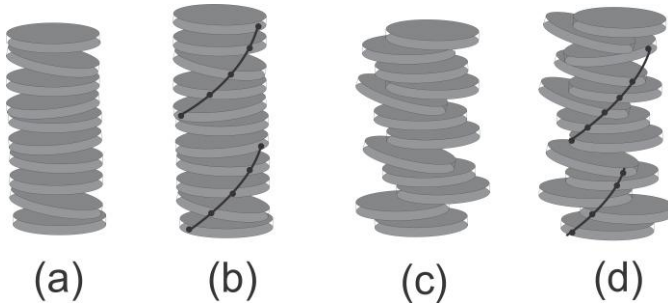


Figura 8 – Representação esquemática do empacotamento de cristais líquidos termotrópicos discóticos: a) Colunar ordenado; b) Colunar ordenado com quiralidade; c) Colunar desordenado; d) Colunar desordenado com quiralidade

As colunas podem se organizar no espaço de várias formas, sendo as mais comuns a colunar hexagonal ( $Col_h$ ), a colunar retangular ( $Col_r$ ) e a colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ). A figura 9 mostra a representação esquemática das moléculas nas mesofases colunares.

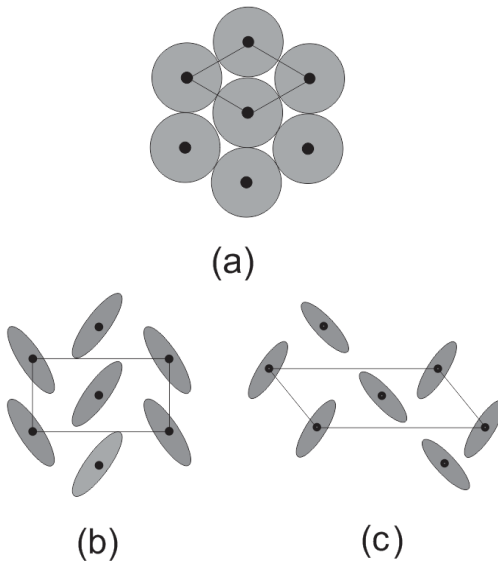


Figura 9 - Representação esquemática das moléculas na mesofases colunares. As elipses se referem a que os discos estão inclinados referentes ao eixo colunar; a) Colunar hexagonal ( $Col_h$ ); b) Colunar retangular ( $Col_r$ ); c) Colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ).<sup>6</sup>

## 1.2. Fotoquímica – A origem da vida

A fotoquímica teve um papel vital na história do planeta terra. Antes de a vida existir, a atmosfera era de natureza vulcânica, constituída principalmente de metano, dióxido de carbono, vapores de água e nitrogênio. Uma das teorias mais aceitas na comunidade científica é de que a radiação ultravioleta do sol dissociou estas moléculas em radicais livres muito reativos. Um pouco de oxigênio e ozônio foi formado, mas em pequenas quantidades. Os radicais livres se combinaram em pequenas moléculas e se dissolveram no mar, onde posteriormente formaram aminoácidos. A polimerização começou a ocorrer e matéria coloidal a ser formada. Depois de um longo período de tempo, estruturas de células primitivas evoluíram a partir dos colóides e envolvidos no metabolismo anaeróbio (fermentação), reproduziram-se consumindo outras moléculas disponíveis. Pigmentos apareceram, levando à formação de clorofila. Um período crítico então ocorreu. A fotossíntese anaeróbica produziu o oxigênio e ozônio e a fermentação foi substituída pela respiração oxidativa, com um aumento muito maior no ganho energético. Estes acontecimentos devem ter ocorrido entre 5-10 metros de profundidade no mar, onde a luz ultravioleta não é acessível e a luz visível pode penetrar. Com a respiração oxidativa, células cresceram e rapidamente se multiplicaram, até que uma alta concentração de oxigênio na atmosfera fosse formada. A atmosfera do planeta Terra estava “pronta” para o aparecimento do reino Animalia.<sup>14</sup> Consequentemente, o estudo da interação luz-matéria é primordial para o desenvolvimento da humanidade e da ciência.

### 1.3. Luminescência

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz e pode ocorrer em todos os estados da matéria. Quando uma molécula retorna ao seu estado fundamental após ser excitada, ela deve dispersar a diferença de energia entre os dois estados e este processo pode ocorrer de duas formas. No decaimento não-radiativo, a energia é convertida em rotação, vibração e translação da molécula, já no decaimento radiativo a molécula emite energia na forma de fótons. Quando a excitação eletrônica não é feita termicamente, este fenômeno é conhecido por luminescência.<sup>15</sup>

A luminescência pode ocorrer em moléculas orgânicas (atribuídas a transições  $\pi-\pi^*$ ), em organometálicos (atribuídas geralmente a transições d-d, d- $\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  ou  $\pi-d$ ) ou compostos inorgânicos (atribuídos a transições d-d e 5d-4f, no caso dos terras raras). A luminescência pode ser classificada de acordo com a forma de excitação. A tabela 1 mostra os diferentes tipos de luminescência de acordo com a forma de excitação.<sup>16</sup>

Tabela 1 - Diferentes tipos de luminescência.

<b>Modo de excitação</b>	<b>Tipos de luminescência</b>
Absorção de fótons	Fotoluminescência
Radiação (Raios-X, partículas $\alpha, \beta, \gamma$ )	Radaioluminescência
Feixe de elétrons	Cátodoluminescência
Campo Elétrico	Eletroluminescência
Reação Química	Quimioluminescência
Reação Bioquímica	Bioluminescência
Fricção, forças eletrostáticas	Triboluminescência
Ultra-som	Sonoluminescência

A fotoluminescência pode ser dividida em dois tipos, a fluorescência e a fosforescência. Na fluorescência, a molécula quando excitada mantém a orientação do elétron – que estava emparelhado no orbital do estado fundamental. O retorno ao orbital de menor energia é então “permitido por spin” e acontece rapidamente, geralmente na ordem de  $10^{-9}$ - $10^{-7}$ s. Como os spins estão antiparalelos, o spin total é 0,

pela regra de Hund. A multiplicidade do sistema é definida pela regra de Russell–Saunders como  $1 (M = 2S+1)$ , tendo a multiplicidade de um singlete. Na fosforescência, o elétron é excitado a um orbital de maior energia e passa por um cruzamento intersistemas, fazendo com que o spin do elétron seja paralelo ao spin do elétron desemparelhado no orbital do estado fundamental. Seu retorno então é “proibido por spin”, e o processo ocorre de forma muito mais lenta. Este fenômeno ocorre em tempos maiores, na ordem de  $10^{-3} - 1s$ . Como os dois elétrons estão paralelos, o spin total é 1 e a multiplicidade do sistema é um tripleto. A figura 10 mostra o esquema dos orbitais nos estados fundamentais, singlete excitado e tripleto excitado.<sup>17; 18</sup>

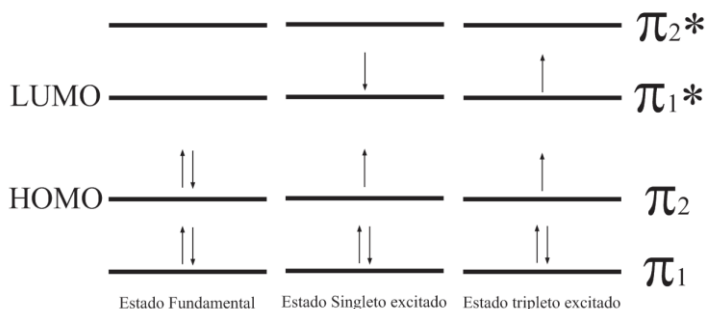


Figura 10 – Representação esquemática dos orbitais no estado fundamental, estado singlete excitado e estado tripleto excitado.

Uma ferramenta útil para o entendimento do processo de luminescência foi proposto por Aleksander Jabłoński (1898 – 1980) e Jean Baptiste Perrin (1870 - 1942), sendo o diagrama conhecido pelo nome de seus autores. A figura 11 apresenta o diagrama citado para transições em moléculas orgânicas.<sup>18</sup>

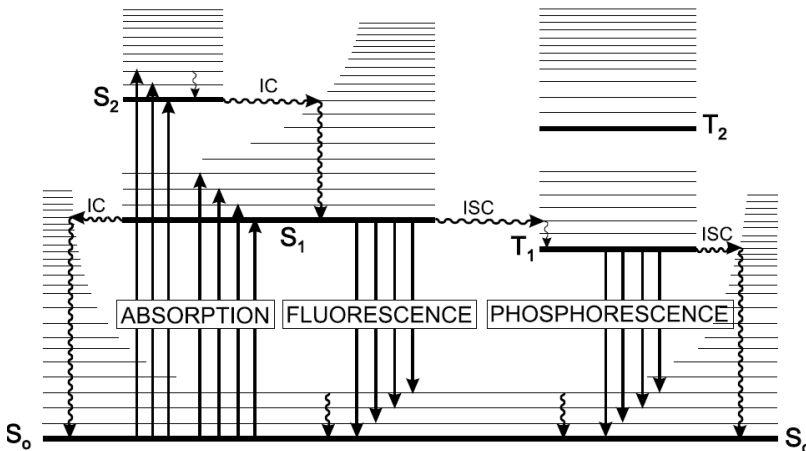


Figura 11 – Diagrama de Perrin-Jabłoński

As transições não-radiativas entre os estados de mesma multiplicidade ( $S_2-S_1$ ;  $T_2-T_1$  e  $S_1-S_0$ ) são denominadas de conversão interna. Entre os estados de multiplicidades diferentes são denominadas de cruzamentos intersistemas ( $S_1-T_1$  e  $T_1-S_0$ ).<sup>18</sup>

Vários parâmetros interferem na luminescência, como polaridade (molecular e do solvente), ligações de hidrogênio, pH, pressão, viscosidade, temperatura, potencial elétrico e a presença de dopantes, por exemplo.<sup>19</sup>

### 1.3.1. Características da Fluorescência

#### 1.3.1.1. Deslocamento de Stokes

Em 1852, O físico e matemático George Gabriel Stokes (1819 - 1903) percebeu que o comprimento de onda máximo emitido por uma solução de sulfato de quinina não era o mesmo comprimento de onda máximo da absorção. A figura 12 ilustra a estrutura do sulfato de quinina.<sup>15</sup>



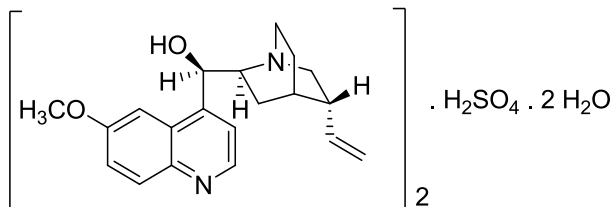


Figura 12 – Estrutura do sulfato de quinina

Em homenagem a seus estudos, conhecemos por deslocamento de Stokes a diferença entre os máximos dos comprimentos de onda de absorção e emissão. A figura 13 mostra um esquema do processo.

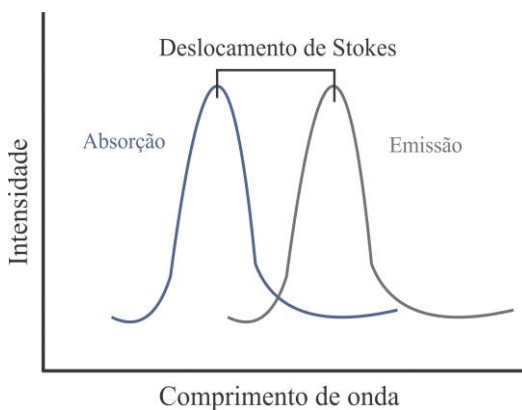


Figura 13 – Modelo de espectros de absorção e emissão. A diferença entre os máximos é chamada de deslocamento de Stokes

### 1.3.1.2. Rendimento Quântico de fluorescência

A variável que determina a eficiência do processo de fluorescência é chamada de rendimento quântico ( $\Phi$ ). Ela pode ser definida como a razão entre o número de fótons absorvidos e emitidos. Pode ser determinado experimentalmente através da razão entre as áreas de emissão das amostras e de um padrão conhecido, tendo então um rendimento quântico relativo. A equação 1 é utilizada para a determinação do rendimento, onde: *área* é referente à área da banda de fluorescência; *abs* o valor de absorção no comprimento de onda usado

na excitação;  $\eta$  o índice de refração dos solventes utilizados na solução padrão e na solução da amostra.<sup>20</sup>

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

equação 1

#### 1.4. Aplicações de Cristais Líquidos Luminescentes – Eletrônica Orgânica

Os cristais líquidos luminescentes têm uma série de aplicações, como em janelas inteligentes, células solares, músculos artificiais, encapsulamento de drogas para liberação controlada, porém sem dúvida a maior parte de seu uso é na eletroluminescência orgânica, um campo na interseção entre muitas disciplinas científicas, como organossintética, físico-química, semicondutores e física ótica.

O diodo orgânico emissor de luz (OLED) é a manifestação concreta do enorme progresso que tem sido obtido neste domínio, dispositivos altamente eficientes têm sido desenvolvidos e empregados com sucesso em produtos comerciais, principalmente em displays de tela plana e mais recentemente, esta tecnologia está sendo aplicada para iluminação em geral.

Para esse objetivo, se exige a melhoria da arquitetura dos compostos orgânicos e dos dispositivos, para aumentar o desenvolvimento simultâneo de um alto rendimento de produção a baixo custo.<sup>21</sup>

##### 1.4.1. Fundamentos dos OLEDs

Um OLED consiste de um ou mais semicondutores orgânicos em filmes finos entre dois eletrodos, um dos quais deve ser transparente.

A esquemática simplificada de um OLED é mostrada na figura 14. Num dispositivo típico,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$  (ITO) é utilizado como um ânodo transparente e evapora-se um metal como cátodo. A estrutura do dispositivo é normalmente fabricada por um depósito sequencial dos compostos em camadas sobre o substrato transparente, geralmente de vidro ou de plástico que foi pré-revestido com ITO.

As camadas orgânicas consistem em materiais que transportam carga e emitem luz, sendo cristais líquidos luminescentes uma ótima opção por apresentarem tais propriedades. Estes são aplicados na forma de depósitos de filmes finos, no processo de revestimento. O número e tipo de camadas dependem dos materiais escolhidos e da metodologia de fabricação. Essas camadas determinam as propriedades fundamentais do OLED.<sup>18</sup>

Um cátodo injetor de elétrons é aplicado sobre o topo das camadas orgânicas através de evaporação térmica. Tipicamente este eletrodo é composto por cálcio ou uma liga de prata e magnésio. No

final da fabricação, o pacote inteiro é selado, prevenindo a entrada de água e oxigênio.

Quando a tensão é aplicada entre o ânodo e o cátodo metálico, é observado o fluxo de corrente significativa e sob essa tendência, luz é emitida para o ambiente através do substrato transparente.<sup>21</sup>

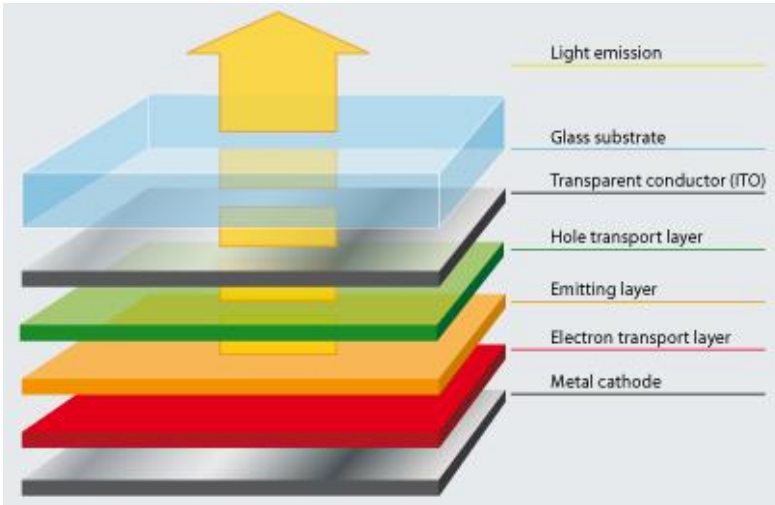


Figura 14 – Representação esquemática de um OLED

## 1.5. 1,3,4-oxadiazol

O 1,3,4-oxadiazol é um heterociclo aromático e seus derivados são de grande interesse industrial devido suas várias aplicações, como em analgésicos, antipiréticos, diuréticos, antiinflamatórios, sedativos, herbicidas, fungicidas, bactericidas, inseticidas e cristais líquidos.<sup>22; 23; 24</sup> O 1,3,4-oxadiazol é ilustrado na figura 15a e um exemplo de cristal líquido contendo o oxadiazol na figura 15b.<sup>25; 26</sup> Apresenta elevada luminescência quando conjugado a grupos aromáticos ou heteroaromáticos. Pode ser caracterizado por infravermelho pela banda em  $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  (C=N). Geralmente apresenta uma maior estabilidade quando substituído com um ou mais grupos arila. É considerado um grupo retirador de elétrons, sendo este fato evidenciado pela baixa densidade eletrônica nos carbonos das posições 2 e 5, observadas por RMN de  $^1\text{H}$ .<sup>24</sup>

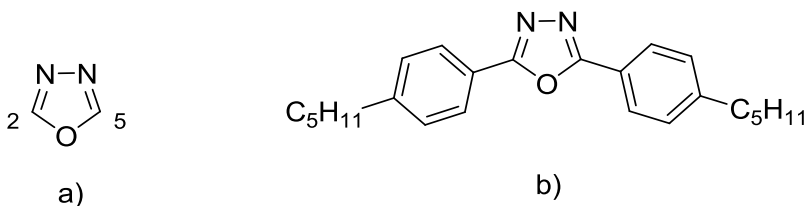


Figura 15– a) 1,3,4-oxadiazol; b) exemplo de CL contendo o 1,3,4-oxadiazol.

## 1.6. Antraceno

O antraceno foi descoberto em 1832, a partir da destilação do alcatrão de hulha e sua descoberta foi de grande importância para o desenvolvimento das teorias estruturais.<sup>27</sup> O antraceno é um composto policíclico aromático de grande interesse para a investigação de corante e devido a sua alta luminescência, quando conjugado a grupos aromáticos ou heteroaromáticos, estendendo a nuvem de elétrons  $\pi$ . Este fato pode ser evidenciado pelo espectro de emissão da série de hidrocarbonetos lineares mostrados na figura 16, onde com o aumento da conjugação existe um deslocamento de absorção/emissão para regiões espectroscópicas de menores energias.<sup>18</sup>

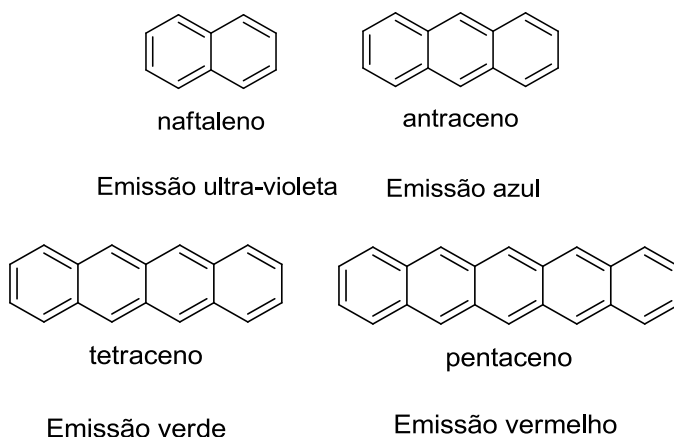


Figura 16 - Série de hidrocarbonetos lineares correlacionando conjugação de elétrons  $\pi$  e emissão.

Sua funcionalização geralmente é feita nas posições 9 e 10, pois o ataque nucleofílico do antraceno por essas posições não inibe a aromaticidade dos 2 anéis laterais.<sup>28</sup> Este é um dos poucos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos não considerados carcinogênicos, por ser inerte ao citocromo P-450, ao contrário da maioria dos outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, porém seu manuseio exige cuidados, pois a exposição humana a ele pode causar irritação da pele, vermelhidão aos olhos, irritação ao sistema respiratório e ao sistema intestinal.<sup>29; 30; 31; 32; 33</sup> O antraceno numerado é mostrado na figura 17.

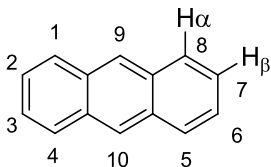
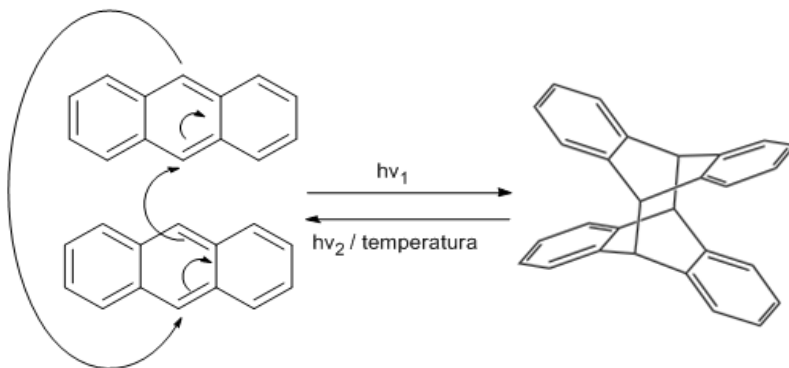


Figura 17 – Estrutura do antraceno

O antraceno possui a possibilidade de se dimerizar sob radiação eletromagnética numa reação de fotocicloadição (4+4). A forma dimérica é termicamente instável e o processo é reversível. O mecanismo da reação é mostrado no esquema 1. <sup>34; 35; 36</sup>



Esquema 1 – Reação da fotodimerização do antraceno





## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Sintetizar uma série de novos compostos com possíveis propriedades líquido-cristalinas contendo o centro 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno substituído com cadeias alifáticas alcóxi no anel benzênico, assim como, correlacionar as propriedades térmicas e fotofísicas com o número das cadeias alcóxi. A figura 18 mostra o 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.

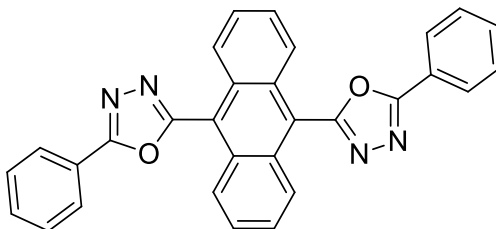


Figura 18 - 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.

## 2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar os compostos intermediários e finais através de análises de ponto de fusão, espectrofotometria de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) 200 MHz.

Caracterizar os compostos finais, os ácidos carboxílicos e derivados do antraceno por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) 200 MHz.

Determinar as temperaturas de transição e estabilidade térmica dos compostos finais por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Caracterizar as possíveis mesofases através de observação em microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) e difração de raios X (XRD).

Estudo das propriedades ópticas dos compostos finais através de medidas espectroscópicas de absorção no UV-vis, luminescência e rendimento quântico em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Planejamento

As moléculas alvo estão representadas na figura 19.

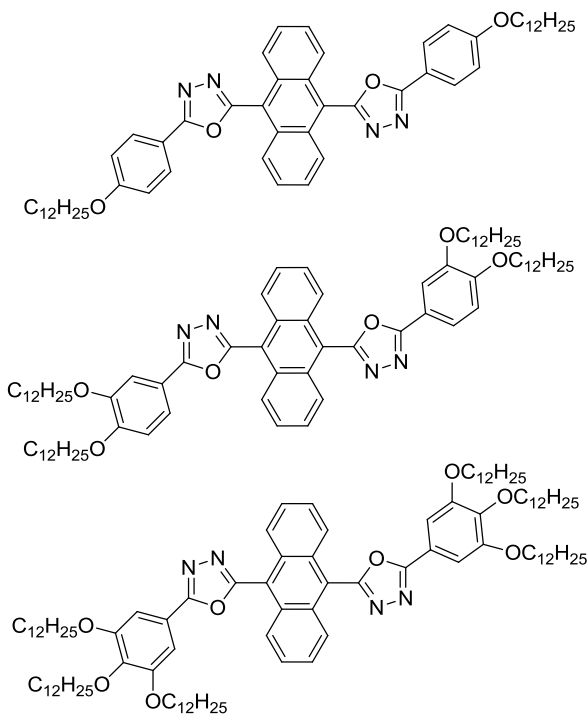
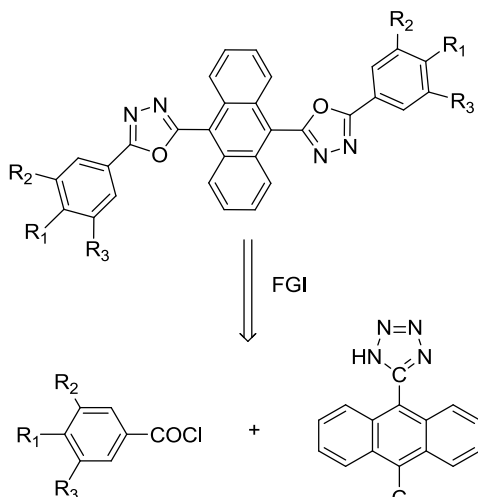


Figura 19 – Representação das moléculas alvo derivadas do núcleo 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.

As moléculas alvo foram planejadas de modo a conter a unidade central 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno, com ramificações alcóxi no anel benzênico. A unidade 1,3,4-oxadiazol é um grupo retirador de elétrons e o anel benzênico com ramificações alcóxi e o antraceno são grupos ricos em elétrons. Dessa forma, podem ser criados sistemas com elevada conjugação  $\pi$  e bons candidatos a transporte de carga. A análise retrossintética dos compostos é representada no esquema 2.

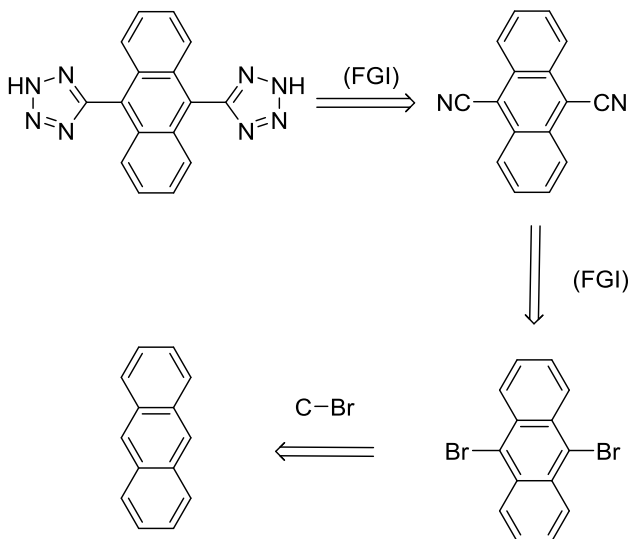


Esquema 2 – Análise retrossintética dos compostos alvo

Observando-se o esquema 2, percebe-se que a etapa final é uma reação de ciclização que ocorre entre dois equivalentes de um cloreto de ácido carboxílico com o 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno. Assim sendo, é necessária a síntese dos cloretos de ácidos contendo as cadeias alcóxi e a síntese da unidade tetrazólica. Este tipo de etapa retrossintética é chamada de inversão de grupo funcional (FGI).

### 3.2. Síntese da unidade 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**).

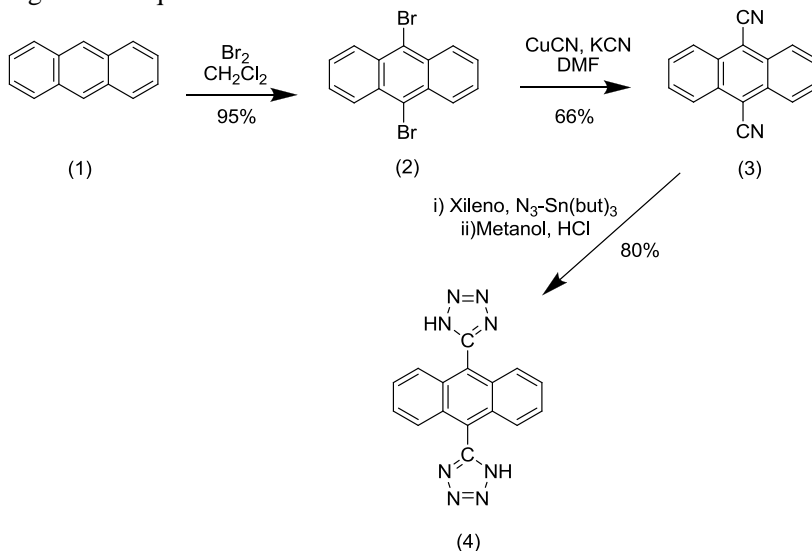
A unidade 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno foi planejada de modo a ser sintetizada como mostrado no esquema 3.



Esquema 3 – Análise retrossintética do núcleo 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno

A primeira etapa consiste na inversão do grupo funcional tetrazol em ciano. A reação subsequente é outra inversão do grupo funcional do grupo ciano em grupo bromo, seguida de uma clivagem na ligação C - Br. Percebe-se que na síntese da molécula alvo, a reação inicial de bromação, consiste em uma substituição eletrofílica aromática, seguida de uma reação de substituição nucleofílica aromática do grupo bromo pelo grupo ciano. A próxima etapa é a reação de formação do 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno, por uma reação de cicloadição 1,3-dipolar com azida.

O composto 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**) foi preparado segundo o esquema 4.



Esquema 4 – Rota sintética do núcleo 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**)

A reação de bromação do antraceno foi feita utilizando-se bromo molecular em diclorometano. Com o decorrer da reação, o produto 9,10-dibromoantraceno (**2**) precipita e é obtido por filtração. Buscando-se um maior rendimento, a fração líquida é concentrada e o sólido resultante recristalizado em diclorometano. O rendimento geral da reação foi de 95%. Nos dois casos são formados cristais em forma de agulhas amareladas. A substituição nucleofílica aromática do bromo do composto (**2**) por  $\text{CN}^-$  é feita gerando-se um aduto de cobre (I) e potássio, tornando o grupo cianeto mais nucleofílico, obtendo o composto (**3**) na forma de cristais agulhas douradas com um rendimento de 66%. A figura 20 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos (**2**) e (**3**). Como o esperado, o grupo  $\text{CN}^-$  atua como um grupo retirador de elétrons mais forte que o grupo  $\text{Br}^-$ , evidenciado pelo deslocamento químico do hidrogênio nas posições  $\alpha$  do antraceno, tendo pouca atividade eletrônica nos hidrogênios das posições  $\beta$ .

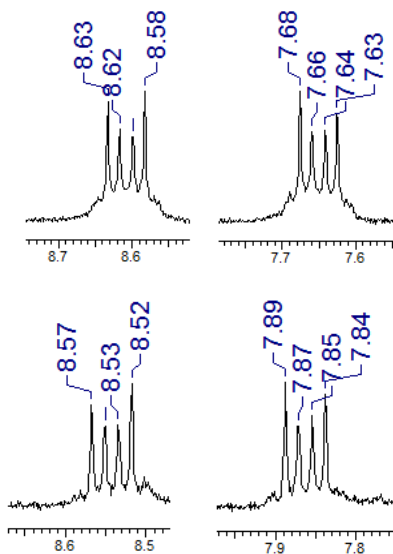
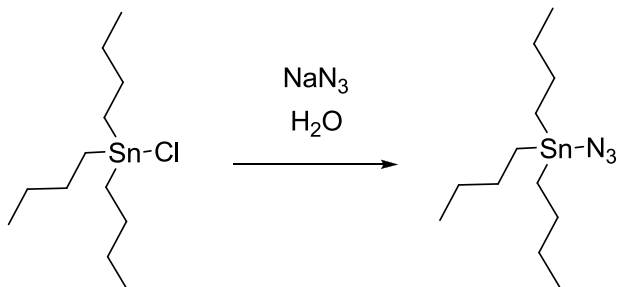


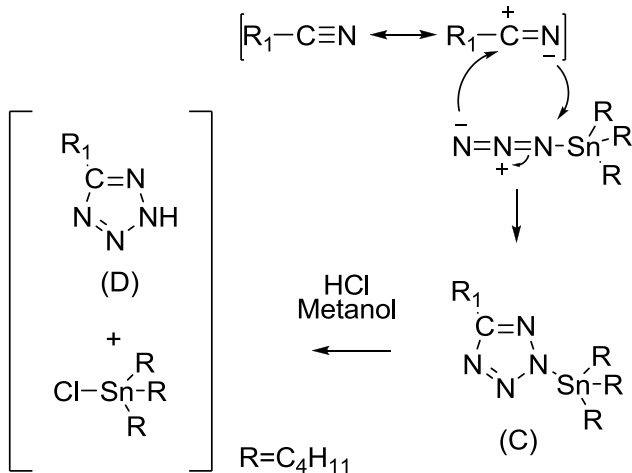
Figura 20 – RMN de  $^1\text{H}$  em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz) superior) 9,10-dibromoantraceno (**2**); inferior) 9,10-dicianoantraceno (**3**).

Observa-se no caso do 9,10-dibromoantraceno (**2**), dois duplos dubletos com deslocamentos químicos de 7.65 e 8.61 ppm ( $J^3=6,85$  Hz;  $J^4=3,18$  Hz). Já no composto 9,10-dicianoantraceno (**3**) observa-se os dois duplos dubletos com deslocamentos químicos de 7.86 e 8.54 ppm ( $J^3=6,60$  Hz;  $J^4=3,18$  Hz). A substituição nucleofílica aromática do grupo bromo por ciano também pode ser observada no espectro de infravermelho, pelo aparecimento da banda em  $2215\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $\text{CN}^-$ . No anexo A) é exibido o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-dibromoantraceno (**2**) entre os intervalos de 9 e 0 ppm e no anexo B) é exibido o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-dicianoantraceno (**3**) entre os intervalos de 9 e 1 ppm. A metodologia mais comum para formação do heterociclo tetrazol é a reação da azida de sódio com cloreto de amônio em DMF, entretanto, não foram obtidos rendimentos satisfatórios na formação do tetrazol desejado (<10%). Modificou-se a metodologia substituindo-se a azida de sódio pela azida de tributilestanho, a qual eleva o dipolo elétrico da azida. Este organometálico foi sintetizado a partir do cloreto de tributilestanho, de acordo com o esquema 5.<sup>37</sup>



Esquema 5 – Reação de formação da azida de tributilestanho a partir do cloreto de tributilestanho.

A reação ocorre num sistema bifásico de cloreto de tributilestanho e solução saturada de azida de sódio, portanto a agitação vigorosa foi fundamental. Com o passar de 4 horas, as fases foram separadas e a fase orgânica seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A azida de tributilestanho foi utilizada imediatamente na reação de formação do tetrazol, o qual foi obtido com 80% de rendimento. O mecanismo da cicloadição 1,3-dipolar do dipolarófilo ciano em tetrazol é mostrado no esquema 6.<sup>28; 38</sup>



Esquema 6 – Formação do heterociclo tetrazol, a partir da reação de cicloadição 1,3-dipolar.



Na reação 1,3-dipolar, ocorre o movimento simultâneo dos elétrons do grupo ciano com os elétrons da azida, rompendo duas ligações  $\pi$  e formando duas ligações  $\sigma$ , gerando-se o organometálico (C), o qual é hidrolisado com ácido clorídrico em metanol no tetrazol (D) e no cloreto de tributilestanho.

A figura 21 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**).

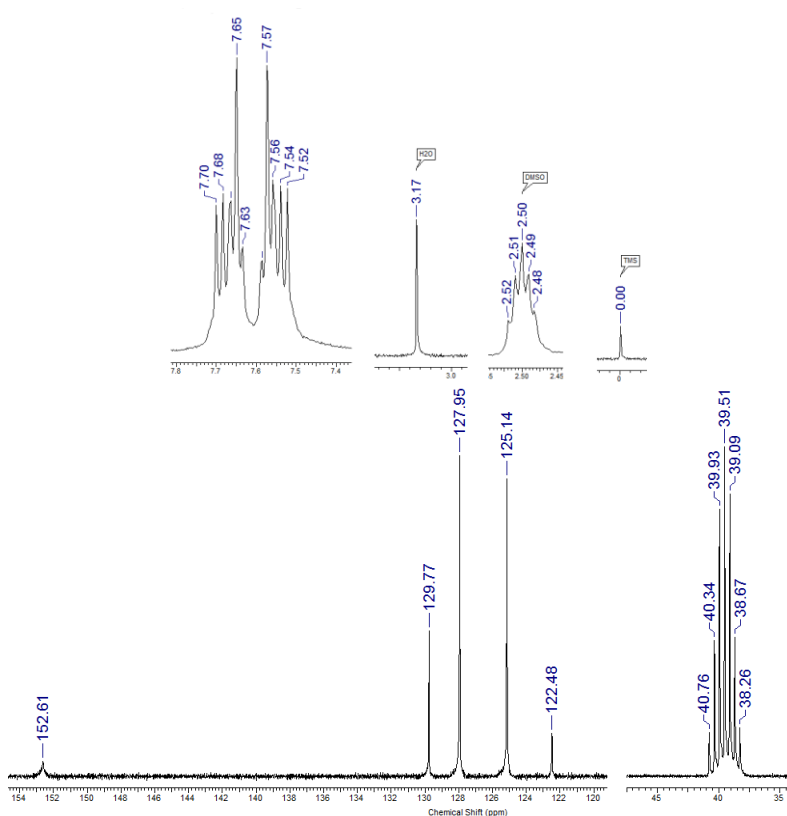
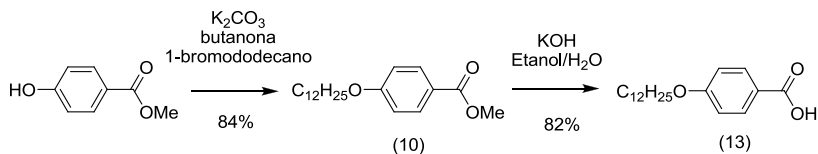


Figura 21 –RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**), obtidos em DMSO deuterado (200 MHz); superior) RMN de  $^1\text{H}$ ; inferior) RMN de  $^{13}\text{C}$ .

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  são observados os dois multipletos em 7.65 e 7.57 ppm, referentes aos hidrogênios  $\alpha$  e  $\beta$  do antraceno. Já no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  são observados os 4 sinais dos carbonos aromáticos do antraceno em 129.77, 127.95, 125.14 e 122.48 ppm, com o sinal do carbono tetrazólico, em 152.61 ppm. O anexo C) mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**) entre os intervalos de 9 e 0 ppm e o anexo D) mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  entre os intervalos de 160 e 30 ppm.

### 3.3. Síntese dos ácidos carboxílicos contendo cadeias terminais dodeciloxi.

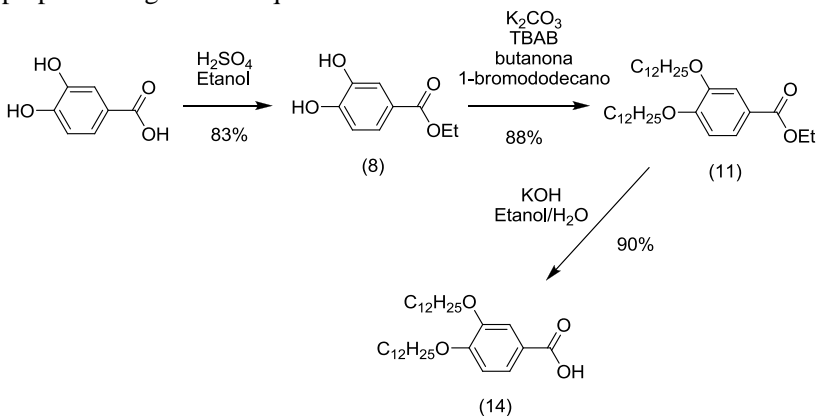
O ácido carboxílico contendo uma cadeia dodeciloxi foi sintetizado segundo o esquema 7.



Esquema 7 – Síntese do ácido 4-dodeciloxibenzoico (**13**).

Inicialmente, foi feita a reação de esterificação com 1-bromododecano, butanona e carbonato de potássio, obtendo-se o composto (**10**) com 84% de rendimento. A seguir, foi feita a reação de hidrólise de éster em ácido carboxílico com hidróxido de potássio, água e etanol, obtendo-se o composto (**13**) com 82% de rendimento.

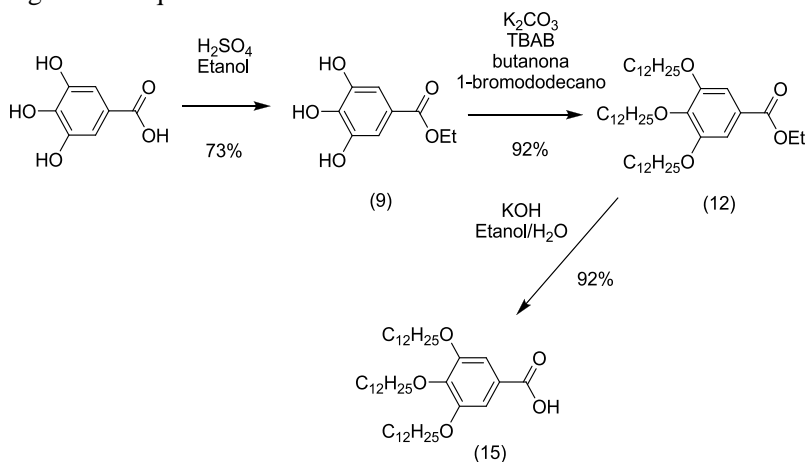
O ácido carboxílico contendo duas cadeias dodeciloxi foi preparado segundo o esquema 8.



Esquema 8 – Síntese do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (**14**).

A síntese foi iniciada com a proteção do grupo carboxílico com etanol e ácido sulfúrico, obtendo-se o composto (**8**) com 83% de rendimento, seguido da reação de eterificação com 1-bromododecano, carbonato de potássio, butanona e TBAB como catalisador de transferência de fase, obtendo-se o composto (**11**) com 88% de rendimento. O composto (**11**) sofre uma reação de hidrólise com hidróxido de potássio em etanol e água gerando o composto (**14**) com 90% de rendimento.

O ácido carboxílico contendo três cadeias dodeciloxi foi feito segundo o esquema 9.



Esquema 9 – Síntese do ácido 3,4,5-*tris*(dodeciloxi)benzóico (15).

Inicialmente foi feita a proteção do grupo carboxílico com etanol e ácido sulfúrico, obtendo-se o composto (9) com 73% de rendimento, seguido da reação de eterificação com 1-bromododecano, carbonato de potássio, butanona e TBAB, obtendo-se o composto (12) com 92% de rendimento. O composto (12) foi hidrolisado com hidróxido de potássio em etanol e água gerando o composto (15) com 92% de rendimento.

As reações de hidrólise de éster em ácido carboxílico podem ser caracterizadas por infravermelho (figura 22), com o aparecimento da banda característica do estiramento O-H do grupo carboxila, geralmente entre as regiões  $3560 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  e pelo deslocamento da banda C=O, geralmente em  $1300-1250 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>39</sup> A figura 22 mostra o espectro de infravermelho dos compostos (12) e (15). É de fácil percepção o aparecimento da banda  $3473 \text{ cm}^{-1}$ .

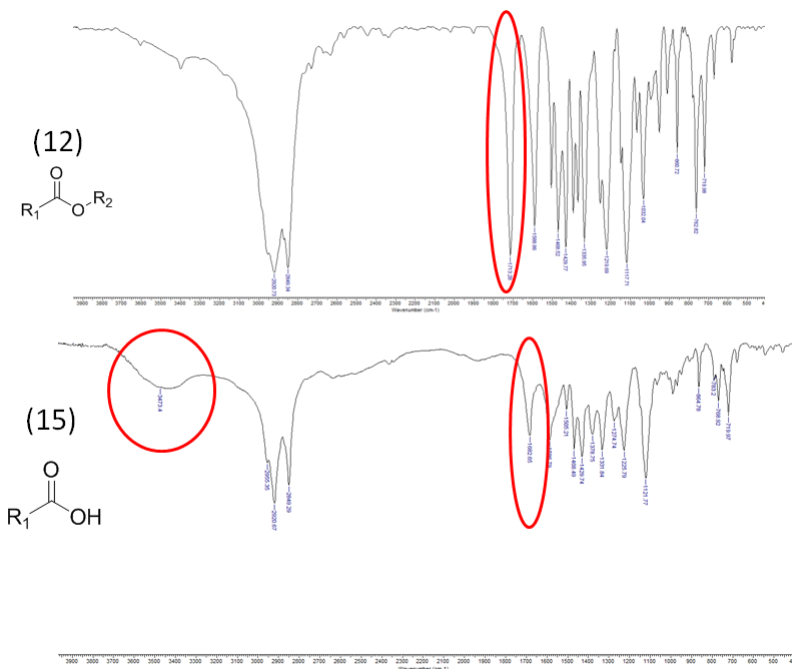
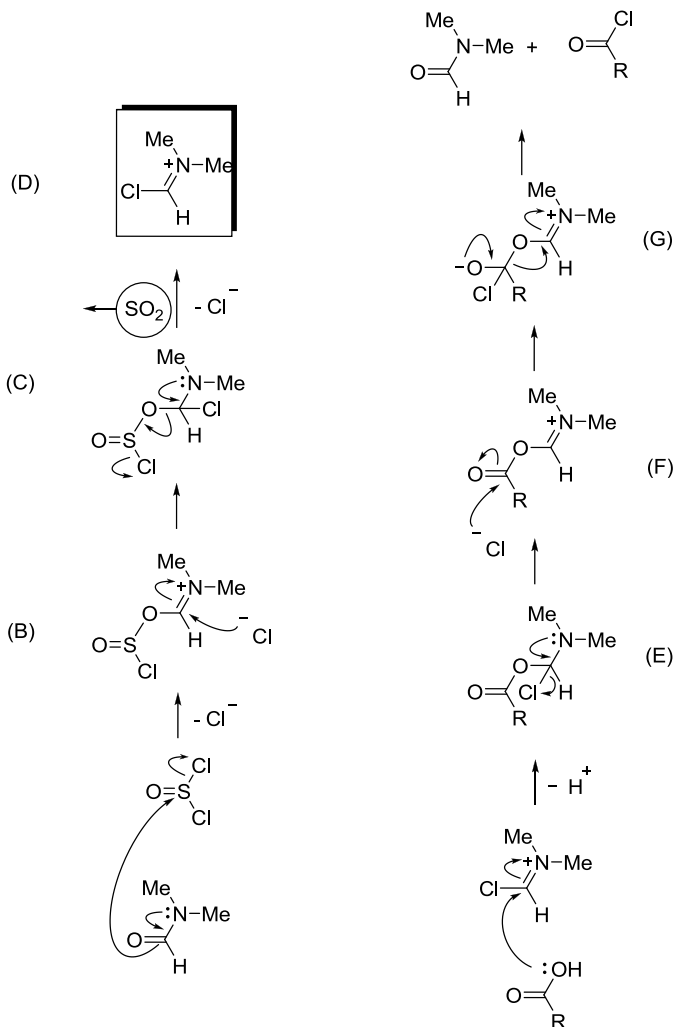


Figura 22 – Espectro de infravermelho. superior) composto esterificado (12); inferior) ácido carboxílico (15).

### 3.4. Formação das moléculas finais contendo o núcleo 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno.

A formação das moléculas finais envolve a reação de um cloreto de ácido carboxílico com um tetrazol. Como os cloretos de ácidos carboxílicos são reativos, os mesmos foram preparados e imediatamente reagidos. Para seu preparo, foi utilizado cloreto de tionila e DMF, de forma catalítica, favorecendo a formação do cloreto de ácido pelo mecanismo de formação do íon imínio, segundo esquema 10.<sup>40</sup>

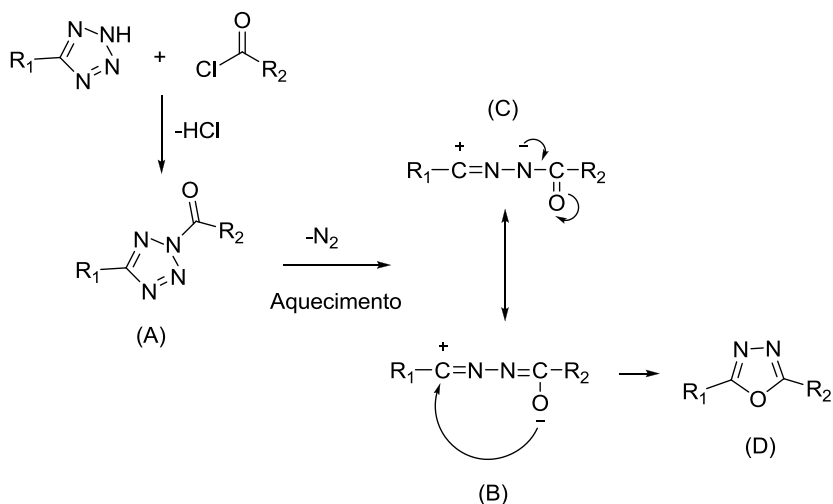


Esquema 10 – Mecanismo para o uso do DMF como catalisador na formação dos cloretos de ácidos.

O par de elétrons não ligantes do nitrogênio do DMF dá a força diretora do ataque nucleofílico do oxigênio sobre o enxofre do clorato de tionila, com a eliminação de um íon clorato, formando o íon imínio (B). O íon clorato que foi eliminado, então, atua como um nucleófilo, atacando o carbono imínico (B) e posteriormente eliminando dióxido de enxofre e um íon clorato, formando o intermediário (D), a espécie

química a qual é atribuída as propriedades catalíticas. O par de elétrons do oxigênio do ácido carboxílico ataca o carbono imínico, gerando o intermediário (E), o qual por eliminação de um íon cloreto gera o intermediário (F). O cloreto eliminado previamente ataca o carbono carbonílico, se gerando a espécie (G), o qual gera o cloreto do ácido e regenera o DMF.

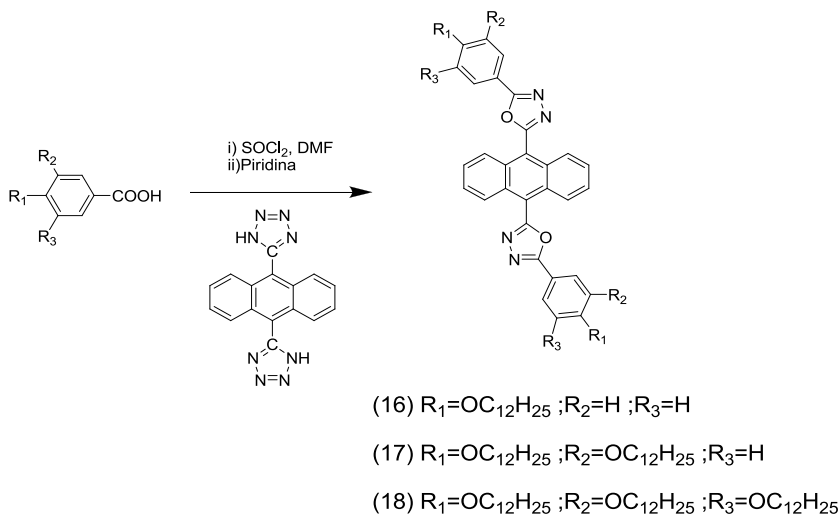
Dentre as várias formas de se sintetizar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, o método mais explorado é a partir da reação do tetrazol substituído com um cloreto de ácido carboxílico. O mecanismo de formação do 1,3,4-oxadiazol é apresentado no esquema 11.<sup>41</sup>



Esquema 11 - Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, a partir da reação do tetrazol substituído com um cloreto de ácido carboxílico.

A etapa inicial consiste no ataque nucleofílico do tetrazol no carbono carbonílico gerando o intermediário (A) com eliminação de HCl. Sob aquecimento, a espécie (A) sofre uma abertura de anel liberando gás nitrogênio e formando os tautômeros (B) e (C), sendo o primeiro o responsável pela ciclização intramolecular que leva a formação do produto (D).

As moléculas finais foram sintetizadas conforme o esquema 12.



Esquema 12 – Síntese das moléculas alvo (16), (17) e (18).

Uma metodologia padrão foi desenvolvida para as três reações. Inicialmente, foram adicionados em balão de 50 mL o ácido carboxílico,  $\text{SOCl}_2$  e uma gota de DMF, e a solução ficou sob refluxo ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) por 4 horas com um tubo secante sobre o condensador. Em seguida a solução é levada ao rotaevaporador, o qual foi cuidadosamente seco. Evapora-se o cloreto de tionila remanescente, adiciona-se o 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (4) seguido de piridina. Com a adição do composto (4), observa-se gás sendo expelido do meio reacional pela formação de bolhas, confirmando a ocorrência da reação, uma vez que é eliminado  $\text{N}_2$ .



A figura 23 exibe o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto final (**16**), na região aromática.

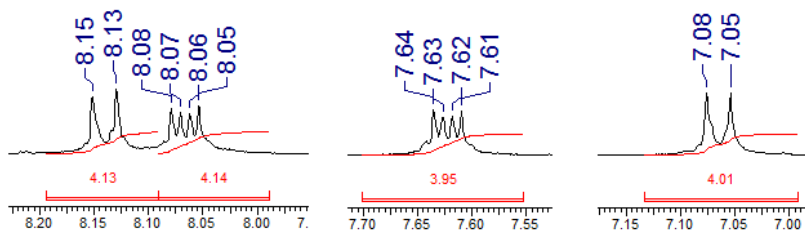


Figura 23 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**), obtido em solução de clorofórmio deuterado 200 MHz.

Observam-se de forma clara dois dubletos referentes aos hidrogênios do anel aromático benzênico em 8.14 e 7.62 ppm ( $J^3 = 8.80$  Hz) e os dois duplos dubletos dos hidrogênios do antraceno em 8.07 e 7.06 ppm ( $J^3 = 6,74$  Hz;  $J^4 = 3,25$  Hz), com a integral das regiões condizendo com o número de hidrogênios. Em 4.06 ppm se observa o tripleto referente aos hidrogênios metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) adjacente ao oxigênio na cadeia alcóxi, o próximo grupo metilênico ( $\text{CH}_2$ ) aparece na forma de um quintupletto em 1.84 ppm e o próximo em 1.49 ppm. A partir de então, todos os grupos  $\text{CH}_2$  possuem o mesmo deslocamento químico em 1.28 ppm e aparecem na forma de um singletto alargado. O grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) terminal da cadeia alcóxi aparece em 0.89 ppm na forma de um tripleto. Nesta reação se obteve um rendimento de 74%. No anexo E) é exibido o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**), com sinais de deslocamentos entre 8.25 – 0 ppm.

O espectro exibido na figura 24 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear entre as regiões aromáticas do composto 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**).

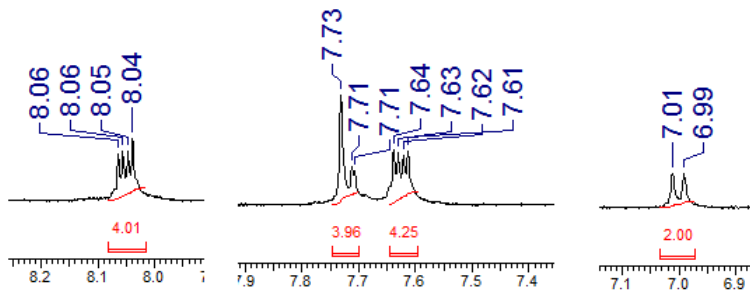


Figura 24 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**), obtidos em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz).

Na região aromática do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final (**17**) houve a sobreposição de dois sinais de hidrogênios, porém a integração do sinal condiz com a quantidade de hidrogênios existentes na molécula e o ponto de fusão ocorre em um curto intervalo de temperatura, indícios que apontam para um alto grau de pureza. Foram observados os dois duplos dubletos referentes aos hidrogênios do antraceno, com deslocamentos químicos de 8.05 e 7.63 ppm ( $J^3=6,64$  Hz;  $J^4=3,13$  Hz), assim como os sinais dos hidrogênios aromáticos do anel benzênico em 7.00, 7.72 e 7.73 ppm. Nesta reação foi obtido um rendimento de 70%. Visando um desdobramento dos sinais aromáticos, foi realizado o experimento de RMN de  $^1\text{H}$  400 MHz, porém o espectro obtido apresenta os sinais sobrepostos de forma similar a anterior. Sendo assim, somente foram apresentados neste trabalho espectros de RMN na frequência de operação de 200 MHz. No anexo F), é exibido o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**) com deslocamentos químicos entre 8.25 - 0 ppm.

O espectro exibido na figura 25 exibe o espectro de ressonância magnética nuclear entre as regiões aromáticas do composto 9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**).

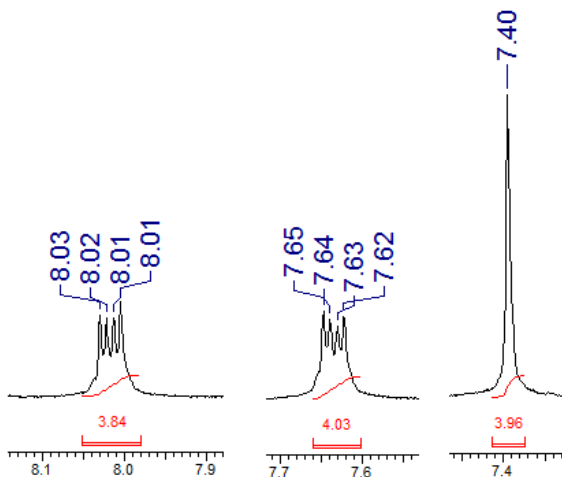


Figura 25- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**), obtido em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**) mostra os dois duplos dubletes dos hidrogênios provenientes do antraceno em 8.01 e 7.63 ppm ( $J^3=6,64$  Hz;  $J^4=3,13$  Hz) e o singlete em 7.40 ppm, atribuídos aos hidrogênios do anel benzênico. Nesta reação se obteve um rendimento de 80%. No anexo G) está exibido o espectro de RMN  $^1\text{H}$  entre os intervalos 8.25 e 0 ppm.

Foram feitos os espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos finais **(16)**, **(17)** e **(18)**, apresentados na figura 26. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  é mostrado no anexo H) com maior resolução.

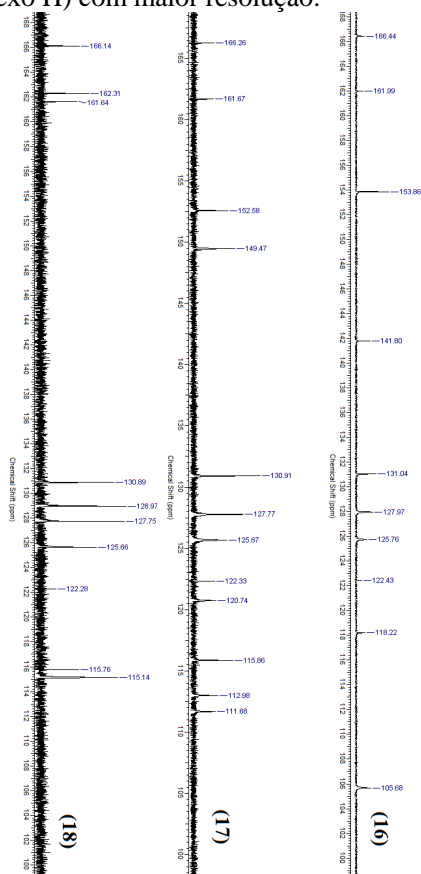


Figura 26 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos finais, em solução de clorofórmio deuterado (200 MHz). De baixo pra cima, composto **(16)**, **(17)** e **(18)**.

Foram observados todos os carbonos aromáticos nos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)**, com deslocamentos químicos entre as regiões de 105.54 e 166.26 ppm, característicos de carbonos  $\text{sp}^2$  aromáticos. Os carbonos alifáticos, devidos a deslocamentos químicos semelhantes, na sua maioria se sobrepuseram entre as regiões 33 – 28 ppm, nos três casos.

### 3.5. Estudo das propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos compostos finais **(16)**, **(17)** e **(18)** foram investigados por MOLP, sendo observado apenas a transição sólido-líquido isotrópico (fusão), ou seja, nenhum dos compostos apresentou propriedades líquido-cristalinas. Já havia sido reportada uma série de compostos similares, com o benzeno substituindo o antraceno, apresentando mesofases colunares. A série análoga é mostrada na figura 27, tendo apresentando todos os compostos propriedades líquido-cristalinas.<sup>42</sup>

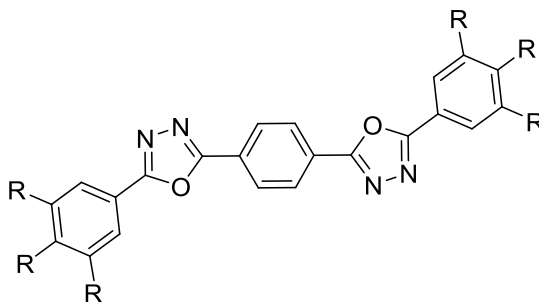


Figura 27 – série análoga substituindo o antraceno pelo benzeno, tendo ramificações de  $OC_8H_{17}$ ,  $OC_{10}H_{21}$ ,  $OC_{12}H_{25}$ ,  $OC_{14}H_{29}$  e  $OC_{16}H_{33}$ .

Sendo assim, conclui-se que a inibição do comportamento mesomórfico é consequência da falta de coplanariedade dos anéis 1,3,4-oxadiazol e do antraceno, prejudicando a conjugação  $\pi$  e o empacotamento das moléculas, pela falta das interações  $\pi$  – stacking. Esperava-se que apesar desses fatos, pudessem ocorrer comportamentos mesomórficos em temperaturas menores, o que é de muito maior interesse para aplicações tecnológicas.

A estabilidade térmica dos compostos foi estudada por análise termogravimétrica (TGA), sob fluxo de nitrogênio. O termograma dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** é exibido na figura 28.

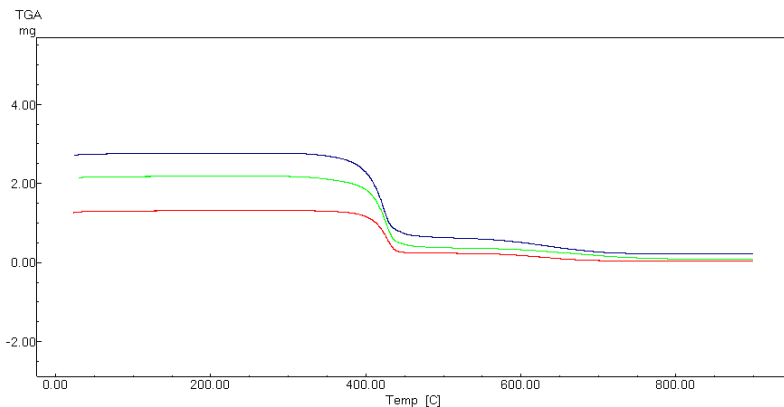


Figura 28 – Termograma de decomposição dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)**. azul) composto 9,10-*bis*(5-(3,4,5-*tris*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno **(18)**; verde) compostos 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno **(17)**; vermelho) comoposto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno **(16)**.

Todos os 3 compostos apresentaram estabilidade térmica similar, iniciando sua decomposição em temperaturas maiores que 400 °C, podendo ter aplicabilidade na eletrônica orgânica. Foi utilizado como temperatura de decomposição o sinal da primeira derivada das curvas mostradas acima.

As energias das transições de fase foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O termograma dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** são exibidos nas figuras 29, 30 e 31, respectivamente. Os termogramas mostrados são da segunda varredura, eliminando assim qualquer memória cristalina e foram obtidos em uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

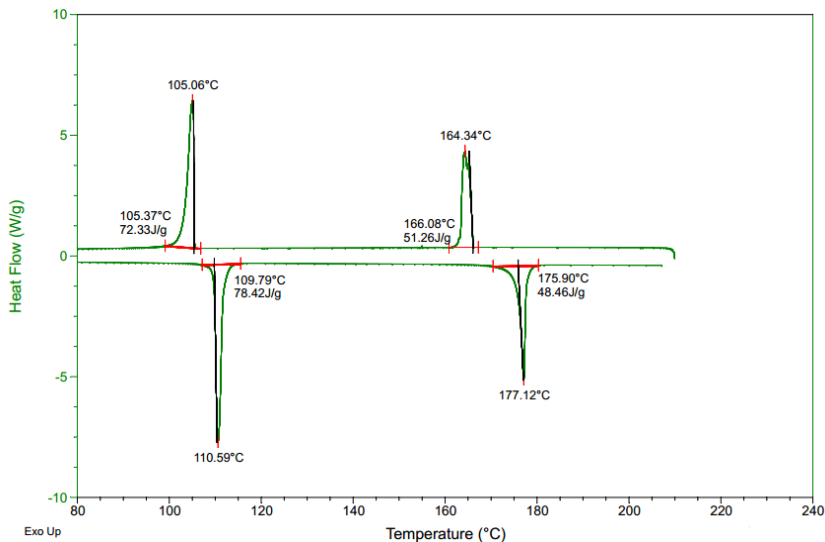


Figura 29 – termograma do composto 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**), obtido de -60 a 210 °C

Com o aquecimento da amostra, observa-se no termograma do composto (**16**) a transição endotérmica cristal<sup>1</sup>-cristal<sup>2</sup> em 110.59 °C (65.49 kJ/mol), seguida da transição endotérmica cristal<sup>2</sup>-líquido isotrópico em 177.12 °C (40.47 kJ/mol), em uma temperatura similar a observada no MOLP (178,5 – 179,8 °C). Com o resfriamento, foi observada a transição de cristalização exotérmica do composto em 164.34 °C (42.81 kJ/mol) seguida da transição cristal<sup>2</sup>-cristal<sup>1</sup> em 105.06 °C (60.40 kJ/mol). As energias das transições cristal-cristal possuem altos valores, comparados a energias de transições cristal-mesofase (a energia da transição cristal-mesofase em geral é muito maior que as transições mesofase-mesofase ou mesofase-líquido isotrópico, pois é a que proporciona a fluidez). Porém entre esse intervalo de temperatura, não é observada fluidez no MOLP, confirmando que estas transições são Cristal-Cristal e não de mesofase.

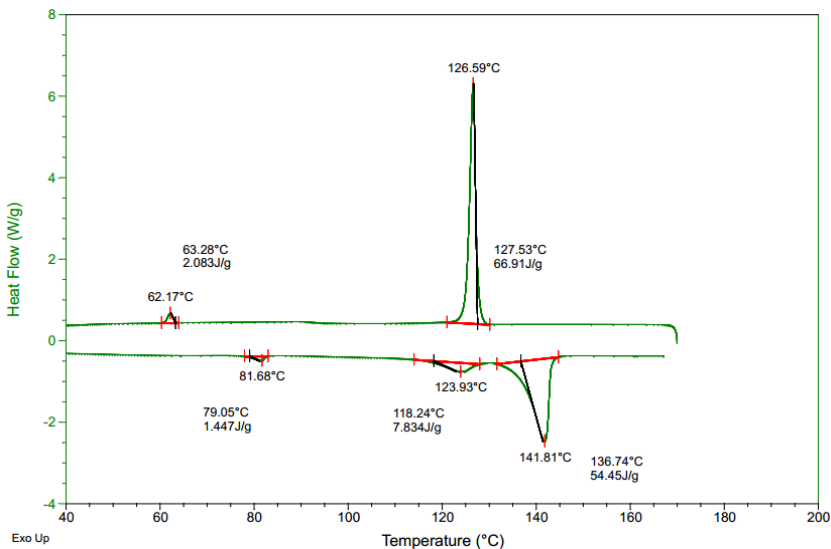


Figura 30 – termograma do composto 9,10-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**), obtido de -60 – 170 °C.

Com o aquecimento da amostra, observa-se no termograma do composto (**17**) a transição endotérmica cristal<sup>1</sup>-cristal<sup>2</sup> em 81.68 °C (1.74 kJ/mol) e a transição cristal<sup>2</sup>-cristal<sup>3</sup> em 123.93 °C (9.43 kJ/mol). A transição endotérmica cristal<sup>3</sup>-líquido isotrópico acontece em 141.81 °C (65.54 kJ/mol). No processo de resfriamento, a transição exotérmica líquido isotrópico-cristal<sup>2</sup> ocorre em 127.53 °C (80.54 kJ/mol), sem passar pelo estado cristal<sup>3</sup>. Quando comparamos as energias envolvidas, percebemos que a energia liberada no processo de cristalização é aproximadamente a soma das energias absorvidas nas transições cristal<sup>2</sup>-cristal<sup>3</sup> e cristal<sup>3</sup>-líquido isotrópico. A transição exotérmica cristal<sup>2</sup>-cristal<sup>1</sup> ocorre em 63.28 °C (2.5 kJ/mol).



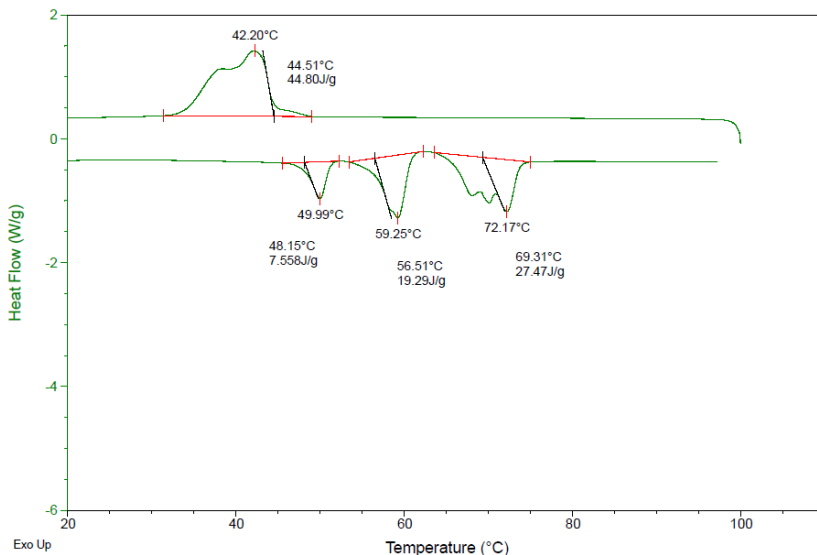


Figura 31 – Termograma do composto 9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**), obtido de -60 – 100 °C.

Com o aquecimento da amostra, observa-se no termograma do composto (**18**) a transição endotérmica cristal<sup>1</sup>-cristal<sup>2</sup> em 49.99 °C (11.88 kJ/mol) e a transição cristal<sup>2</sup>-cristal<sup>3</sup> em 59.25 °C (30.33 kJ/mol). A transição endotérmica cristal<sup>3</sup>-líquido isotrópico acontece em 72.17 °C (43.19 kJ/mol). No processo de resfriamento, a transição exotérmica líquido isotrópico-cristal ocorre em 42.20 °C (66.00 kJ/mol). O fenômeno de histerese é observado pela diferença nas temperaturas de cristalização e fusão (~30°C). Como os sinais ficaram de forma muito alongada e em intervalos de temperaturas muito grandes, uma nova análise de DSC foi feita 45 dias depois e o termograma obtido é mostrado na figura 32.

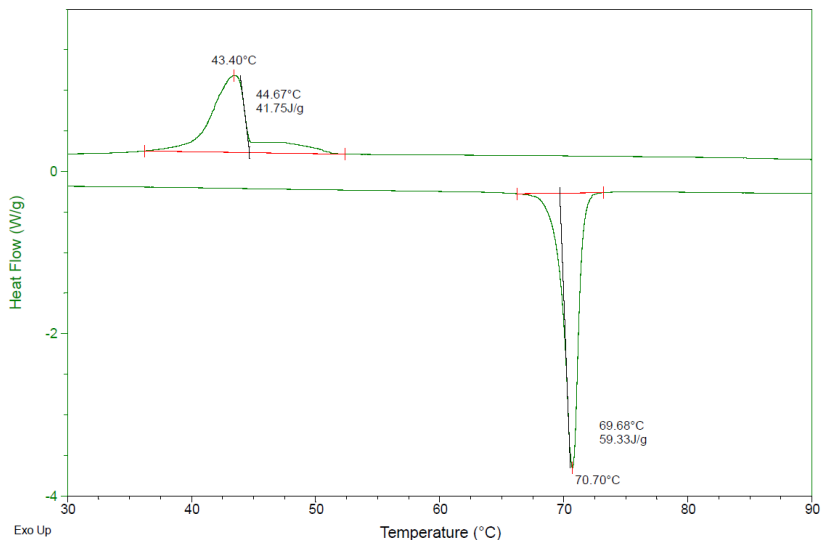


Figura 32 – Termograma do composto 9,10-*bis*(5-(3,4,5-*tris*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**) depois de 45 dias, obtido de -60 – 100 °C.

Foi evidenciado que o composto (**18**) cristaliza em uma forma metaestável, e que com períodos de tempo maiores que 45 dias, ele passa para a forma estável. Observa-se que a energia absorvida na fusão da amostra (93,30 kJ/mol) foi aproximadamente a soma das três energias obtidas no termograma da figura 30 (85,4 kJ/mol). Quando foi feita uma segunda varredura na amostra, o termograma obtido foi muito similar ao da figura 31.

As propriedades térmicas dos compostos finais (**16**), (**17**) e (**18**) estão sumarizadas na tabela 2.

Tabela 2 – Resultado térmicos sumarizado dos compostos (**16**), (**17**) e (**18**).

Composto	Temperatura e Energia de transição Cristal-líquido	P.F (°C) <sup>a</sup>	T <sub>dec</sub> (°C) <sup>b</sup>
( <b>16</b> )	177.12 °C - 40.47 kJ/mol	178,5 – 179,8	427.75
( <b>17</b> )	141. 81 °C - 65.54 kJ/mol	140.2 – 141,5	426.19
( <b>18</b> )	72.17 °C - 43.20 kJ/mol	72,2 -72,3	424.19
( <b>18</b> )	70.70 °C - 93,30 kJ/mol	(45 dias depois)	

<sup>a</sup> observado no MOLP; <sup>b</sup> determinado pela primeira derivada da curva do termograma

Observa-se que o aumento do número de cadeias causa um abaixamento no ponto de fusão. Isto ocorre devido a maior dificuldade do empacotamento no retículo cristalino devido o comprimento das cadeias alcóxi. As temperaturas de decomposição apresentaram uma leve tendência a maior estabilidade com o menor número de cadeias, porém os valores estão tão próximos que podem decorrer dos métodos de interpretação dos dados obtidos, assim como desvios da calibração do equipamento, sendo então considerado que o número de cadeias alcóxi não interferiu na estabilidade térmica.

### 3.6. Estudo das propriedades ópticas

As propriedades luminescentes dos compostos finais **(16)**, **(17)** e **(18)** foram estudadas utilizando-se a espectroscopia de UV-vis e emissão fluorescente em solução de  $\text{CHCl}_3$ . Os espectros de absorbância no UV-Vis dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** são mostrados na figura 33.

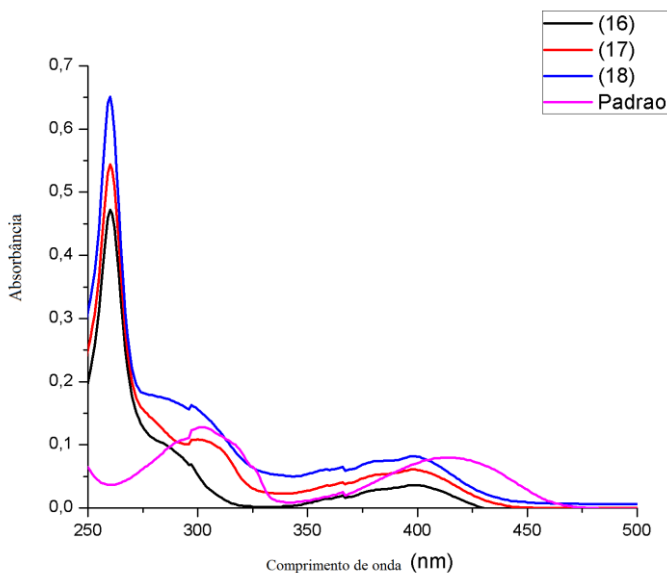


Figura 33 - Espectro de absorção dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** em solução de  $\text{CHCl}_3$  com concentração de  $5 \times 10^{-6}$  mol/L, preparados a partir de diluições sucessivas de solução na concentração  $10^{-3}$  mol/L.

Os comprimentos de onda de absorção máxima da banda de menor energia dos dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** são 399, 400 e 398 nm, respectivamente.

Após realizada a medida de absorção no UV-Vis dos compostos finais, se fez necessário a escolha de um padrão para o estudo da emissão fluorescente das moléculas. Analisando-se o espectro de absorção, foi escolhido como padrão o composto 4,7-bis(feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, apresentando absorção máxima numa região semelhante a dos compostos finais. A espectroscopia de emissão foi então feita excitando-se a série em 405 nm, região média de absorção máxima das moléculas finais e do padrão. Assim é realizada

uma comparação entre a intensidade de fluorescência dos compostos e do padrão enquanto estes absorvem aproximadamente a mesma quantidade de fótons.

A figura 34 apresenta o espectro de emissão fluorescente para os compostos (16), (17) e (18), além do padrão escolhido.

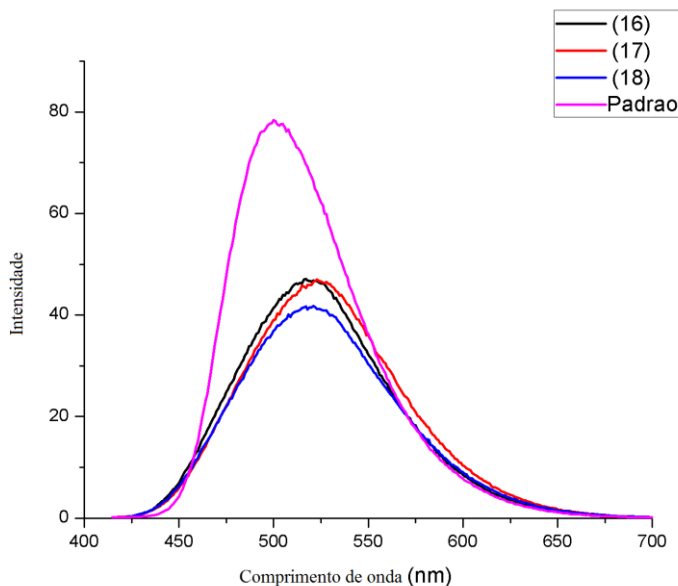


Figura 34 - Espectro de emissão dos compostos (16), (17) e (18), excitados a 405 nm, em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

Os comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos (16), (17) e (18) são 518, 523 e 520 nm, respectivamente. Sendo assim, o deslocamento de Stokes pode ser calculado para os compostos (16), (17) e (18) como sendo de 119, 123 e 122 nm, respectivamente.

Como padrão, foi utilizado o 4,7-bis(feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol, tendo o rendimento quântico conhecido de  $\Phi=0,37^{43}$ . Para as análises de emissão, pode ser fixada a mesma absorvância para o padrão e para a amostra, eliminando assim uma das variáveis da equação 1. Utilizando-se o mesmo solvente para a amostra e para o padrão, elimina-se o índice de refração. Desta forma, o rendimento quântico pode ser calculado, através de uma forma reduzida

da equação 1, sendo dependente apenas do rendimento quântico do padrão e das áreas das curvas de emissão, segundo equação 2.

$$\Phi_{amostra} = \Phi_{padrão} \times \frac{\text{área}_{amostra}}{\text{área}_{padrão}}$$

equação 2

O rendimento quântico relativo de fluorescência foi calculado a partir da equação 2, sendo obtidos os valores para os compostos **(16)**, **(17)** e **(18)** de 0,26, 0,24 e 0,24 respectivamente.

As propriedades óticas estão sumarizadas na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados óticos sumarizados dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)**.

Composto	$\lambda_{\text{absorção}}$ máxima (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ máxima (nm)	Stokes (nm)	$\Phi$	$\epsilon$ ( $10^4$ L/mol x cm)
<b>(16)</b>	399	518	119	0,26	0,72
<b>(17)</b>	400	523	123	0,24	1,20
<b>(18)</b>	398	520	122	0,24	1,64

Foi observado um comportamento similar dos compostos **(16)**, **(17)** e **(18)**, tendo os valores muito próximos de absorção, emissão, deslocamento de Stokes e rendimento quântico. O aumento das cadeias alcóxi pode aumentar a coplanariedade entre os anéis 1,3,4-oxadiazol, fenil e antraceno, aumentando assim a eficiência da conjugação  $\pi$  e aumentando a capacidade da substância em absorver luz a um dado comprimento de onda. Assim sendo, com o aumento do número das cadeias existe um aumento na absorvidade molar, embora a absorvidade molar seja uma propriedade intrínseca da substância.

De forma qualitativa, no decorrer do preparo das amostras para estudos de absorção e emissão, foram irradiados os balões volumétricos com lâmpada de ultravioleta – 365 nm (figura 35) a fim de ilustrar as propriedades luminescentes.



Figura 35 - Foto dos compostos sob radiação ultravioleta (365 nm). Da esquerda para a direita: 4,7-*bis*(feniletinil)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol, **(16)**, **(17)** e **(18)**, nas concentrações de  $10^{-3}$  mol/L; 4,7-*bis*(feniletinil)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol, **(16)**, **(17)** e **(18)**, nas concentrações de  $10^{-5}$  mol/L.





#### 4. CONCLUSÃO

Três novos compostos foram planejados, sintetizados e caracterizados, contendo o centro rígido alvo 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno. A falta de coplanariedade dos anéis 1,3,4-oxadiazol e do antraceno impossibilitou a formação de mesofases, uma vez que a série homóloga 9,10-di(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzeno apresentou propriedades líquido cristalinas. Os compostos apresentaram estabilidade térmica até 400 °C, evidenciada por TGA, as energias de transição foram analisadas por DSC, as temperaturas de transição de fase determinadas por MOLP. Estudos fotofísicos de absorção e emissão evidenciaram um deslocamento de Stokes 119-123 nm e um rendimento quântico 0,24 - 0,26, relativos ao padrão 4,7-*bis*(feniletinil)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol.

Observou-se que a quantidade de cadeias alcoxi nas moléculas não interferiu de forma significativa o deslocamento de Stokes, no comprimento de onda máximo de absorção e emissão e no rendimento quântico, porém houve um abaixamento no ponto de fusão com o aumento de cadeias, consequência da maior dificuldade de empacotamento no retículo cristalino devido às longas cadeias terminais.



## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC-200 (Central de análises – UFSC). Os deslocamentos químicos foram dados em ppm, utilizando o sinal do solvente ( $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{DMSO-d}_6$ ) ou TMS como referência.

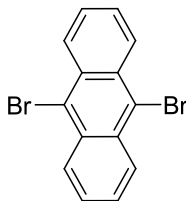
Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Alpha Transmittance FT-IR (Central de análises – UFSC) em pastilhas de KBr, de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

A espectroscopia de absorção UV-vis foi feita em um espectrofotômetro Spectro Vision Double Beam model DB-1880S em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

A espectroscopia de fluorescência foi feita em um espectrofotômetro de Fluorescência Varian Cary Eclipse em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

As medidas de ponto de fusão foram feitas em um microscópio Olympus BX50 equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-82 HT, cuja temperatura foi controlada por procesdsador Mettler Toledo FP-90.

## 5.1. Sínteses

9,10-dibromoantraceno (**2**)

(2)

Em um balão de 250 mL foram adicionados antraceno (3,00 g; 16,9 mmol) e diclorometano (70 mL). Com um funil de adição, bromo molecular (5,38g; 1,67 mL; 33,67 mmol) é adicionado lentamente. Após 4 horas, adiciona-se solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  até que a coloração avermelhada desapareça e filtra-se a mistura. Sólido amarelo é obtido com rendimento de 55%. Separa-se da fração líquida a fração orgânica, seca-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e se concentra em rotaevaporador. O sólido obtido é recristalizado em diclorometano.

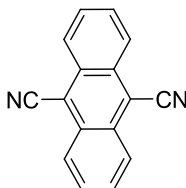
**Rendimento:** 95%

**P.F:** 210.0 – 210.7 °C (literatura: 209.5.-.211.0 °C)<sup>44</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7.65 (dd, 4H,  $J^3=6,85$  Hz;  $J^4=3,18$  Hz); 8.61 (m, 4H)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 127.17; 127.41; 128.23; 134.06

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 579.25; 693.47; 748.54; 925.98; 1027.97; 1256.40; 1284.96; 1303.31; 1331.87; 1437.93; 1523.59; 1590.9; 1624.49; 1678.60; 3026.79; 3075.74.

9,10-dicianoantraceno (**3**)

(3)

Em um balão de 125 mL, sob fluxo de argônio, foram adicionados DMF (70 mL), KCN (1,28g; 19,64 mmol) e CuCN (1,60g; 17,86 mmol). Após 30 minutos, é adicionado o 9,10-dibromoantraceno (**2**) (3,00 g; 8,93 mmol) e o sistema é levado a refluxo por 24 horas. A

mistura é vertida em solução gelada de  $\text{NH}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$  30% (200 mL) e filtrada. O sólido é recristalizado em clorofórmio se obtendo um sólido em formato de agulhas amareladas-douradas.

**Rendimento:** 66%

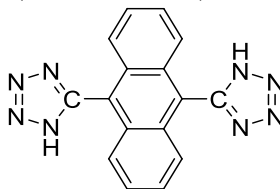
**P.F:** 328,0 – 330,0 °C (literatura: 328,0 – 330,0 °C)<sup>45</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7.86 (dd, 4H,  $J^3=6,60$  Hz;  $J^4=3,18$  Hz), 8.54 (dd, 4H,  $J^3=6,60$  Hz;  $J^4=3,18$  Hz)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 111.51, 115.86, 126.13, 129.78, 132.10

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 432.4; 611.88; 640.44; 766.89; 850.52; 895.39; 956.58; 1156.46; 1172.78; 1282.92; 1378.78; 1437.93; 152.63; 1623.53; 2215.02.

9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**)



(**4**)

9,10-dicianoantraceno (**3**) (2,00 g; 8,76 mmol) foram adicionados à um balão de 125 mL, seguidos de xileno (30 mL). A mistura é agitada por 15 minutos e então azida de tributilestanho (11,68 g; 9,65 mL; 35,05 mmol) foram adicionados gota a gota. Após o fim da adição, a mistura é refluxada por 24 horas. A mistura é concentrada à pressão reduzida, dissolvida em DMF (25 mL) e gotejada em solução de metanol/HCl 35% (90:10 - 200 mL). A mistura é refluxada por 3 horas, resfriada à temperatura ambiente e lavada com clorofórmio a quente.

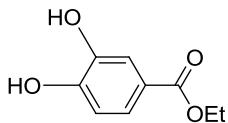
**Rendimento:** 80%

**P.F:** Acima de 350 °C

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 7.57 (m, 4H), 7.65 (m, 4H)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 122.48, 125.14, 127.25, 129.77, 152.61.

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 418.12; 607.80; 742.42; 775.05; 936.18; 993.29; 1052.44; 1103.43; 1176.86; 1247.76; 1299.23; 1380.82; 1437.93; 1527.67; 1574.58; 1882.56; 2476.09; 2586.23; 2718.81; 2830.98; 2886.39;

3,4-dihidroxibenzoato de etila (**8**)

(8)

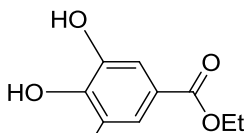
Em um balão de 250 mL foram adicionados o ácido 3,4-dihidroxibenzoico (5,00 g; 32,47 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5,0 mL) e etanol (100 mL). O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e o solvente evaporado em a pressão reduzida. O sólido é dissolvido em acetato de etila (100 mL), lavado com solução saturada de bicarbonato, seca com sulfato de sódio e recristalizada em acetato de etila/heptano(20:80), obtendo-se um sólido branco.

**Rendimento:** 83%

**P.F:** 128,5 – 130,2 °C (literatura: 128,2 – 130,0 °C).<sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 1,27 (t, 3H; *J* = 7,09 Hz); 4,21 (quart, 2H; *J* = 7,09 Hz); 6,80 (dd, 1H; *J* = 8,07 Hz e 1,96 Hz); 7,32 (m, 2H).

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 543; 638; 765; 1024; 1130; 1185; 1234; 1336; 1369; 1517; 1611; 1685; 2906; 2935; 2982; 3065; 3267; 3426; 3498

3,4,5-triidroxibenzoato de etila (**9**)

(9)

Em um balão de 250 mL foram adicionados o ácido 3,4,5-triidroxibenzoico (5,00 g; 29,40 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5,0 mL) e etanol (100 mL). O sistema foi levado a refluxo por 16 horas e o solvente evaporado em a pressão reduzida. O sólido é dissolvido em acetato de etila (100 mL), lavado com solução saturada de bicarbonato, seca com sulfato de sódio e recristalizada em acetato de etila/heptano (20:80), obtendo-se um sólido branco.

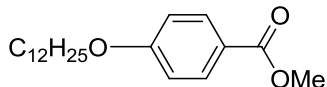
**Rendimento:** 73%

**P.F:** 156,5 – 158,0 °C (literatura: 157,0 – 157,7 °C )<sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 1,26 (t, 3H; *J* = 7,09 Hz); 4,19 (quart, 2H; *J* = 7,09 Hz); 6,94 (s, 2H).

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 638; 763; 1028; 1042; 1199; 1256; 1316; 1685; 15536; 1621; 1707; 2933; 2976; 3006; 3298; 3451

4-(dodeciloxi)benzoato de metila (**10**)



(10)

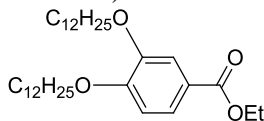
Em um balão de 250 mL foram adicionados o 4-hidroxibenzoato de metila (3,00 g; 19,72 mmol), carbonato de potássio (4,96 g; 39,46 mmol) e butanona (100 mL). Agita-se o sistema por 15 minutos e em seguida se adiciona o 1-bromododecano (7,36 g; 5,99 mL; 29,58 mmol) gota a gota. O sistema é levado a refluxo por 24 horas e a mistura filtrada a quente, sendo o sólido lavado com butanona. A fração líquida é concentrada a pressão reduzida e recristalizado em metanol, obtendo-se um óleo transparente.

**Rendimento:** 84%

**P.F:** Óleo a temperatura ambiente <sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 3H,  $J=6,25$  Hz); 1,27 (s, 18H); 1,46 (quint, 2H); 1,80 (quint, 2H); 3,89 (s, 3H); 4,00 (t, 2H,  $J=6,64$  Hz); 6,90 (d, 2H,  $J=6,64$  Hz); 7,98 (d, 2H,  $J=6,64$  Hz)

3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (**11**)



(11)

Em um balão de 250 mL foram adicionados o 3,4-dihidroxibenzoato de etila (**8**) (3,00 g; 16,47 mmol), carbonato de potássio (4,55g; 32,95 mmol), TBAB (0,80g; 2,47 mmol) e butanona (100 mL). Agita-se o sistema por 15 minutos e em seguida se adiciona o 1-bromododecano (9,02 g; 8,67 mL; 36,23 mmol) gota a gota. O sistema é levado a refluxo por 24 horas e a mistura filtrada a quente, sendo o sólido lavado com butanona. A fração líquida é concentrada a pressão reduzida e recristalizada em metanol, gerando um sólido branco.

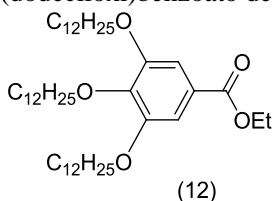
**Rendimento:** 88%

**P.F:** 60-60,8 °C (literatura: 59,6 – 60,4 °C )<sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,89 (t, 6H; *J* = 6,60 Hz); 1,21 – 1,46 (m, 39H); 1,84 (m, 4H, ); 4,05 (t, 4H; *J* = 6,60 Hz); 4,36 (quart, 2H; *J* = 7,09 Hz); 6,87 (d, 1H; *J* = 8,44 Hz); 7,55 (d, 1H; *J* = 1,96 Hz); 7,65 (dd, 1H; *J* = 8,44 Hz e 1,96 Hz).

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 761; 1130; 1212; 1277; 1466; 1520; 1711; 2849; 2919

3,4,5-*tris*(dodeciloxi)benzoato de etila (**12**)



Em um balão de 250 mL foram adicionados o 3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (**9**) (3,00 g; 15,14 mmol), carbonato de potássio (4,17 g; 30,27 mmol), TBAB ( 0,73 g; 2,21 mmol) e butanona (100 mL). Agita-se o sistema por 15 minutos e em seguida se adiciona o 1-bromododecano (12,45 g; 11,97 mL; 49,96 mmol) gota a gota. O sistema é levado a refluxo por 24 horas e a mistura filtrada à quente, sendo o sólido lavado com butanona. A fração líquida é concentrada a pressão reduzida e recristalizada em metanol, gerando um sólido branco.

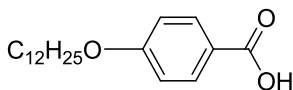
**Rendimento:** 92%

**P.F:** 40,8 – 41,9 °C (literatura: 41,3 – 42,9 °C )<sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,90 (t, 9H; *J* = 6,72 Hz); 1,09 – 1,56 (m, 57H); 1,80 (m, 6H); 4,03 (t, 6H; *J* = 6,48 Hz); 4,37 (quarte, 2H; *J* = 7,09 Hz); 7,28 (s, 2H).

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 720; 763; 861; 1032; 1118; 1220; 1336; 1430; 1469; 1589; 1713; 2849; 2921



Ácido 4-dodeciloxibenzoico (**13**)

(13)

Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (**10**) (2,0 g; 5,98 mmol), água (20 mL), etanol (80 mL) e hidróxido de potássio (0,36 g; 8,97 mmol), o sistema foi levado a refluxo por 8 horas. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, vertida em 200 mL de água/gelo e acidificada a pH  $\approx$  1 com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado, dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, seco com sulfato de sódio anidro e filtrado, obtendo-se um sólido branco.

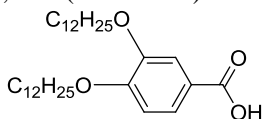
**Rendimento:** 82%

**P.F:** Cr – 94,1 °C – SmA – 130,5 °C – N – 137,8 °C – Iso (literatura: Cr – 94 °C – SmA – 131 °C – N – 137 °C – Iso)<sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 3H;  $J$  = 6,72 Hz); 1,21 – 1,55 (m, 18H); 1,82 (m, 2H); 4,03 (t, 2H;  $J$  = 6,60 Hz); 6,94 (d, 2H;  $J$  = 8,93 Hz); 8,06 (d, 2H;  $J$  = 8,93 Hz).

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14,31; 22,84; 26,13; 29,27; 29,49; 29,50; 29,70; 29,73; 29,78; 29,80; 32,06; 68,33; 114,12; 122,96; 131,99; 163,04; 168,91.

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 649; 771; 846; 1169; 1256; 1307; 1605; 1672; 1687; 2560; 2662; 2849; 2917; 3469

Ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (**14**)

(14)

Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (**11**) (2,0 g; 3,86 mmol), água (20 mL), etanol (80 mL) e hidróxido de potássio (0,23 g; 5,79 mmol), o sistema foi levado a refluxo por 8 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 200 mL de água/gelo e acidificada a pH  $\approx$  1 com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado,

dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , seco com sulfato de sódio anidro e filtrado, obtendo-se um sólido branco.

**Rendimento:** 90%

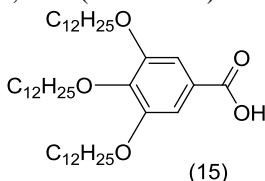
**P.F:** 118,2 – 120,0 °C (literatura: 118,7 – 119,5 °C) <sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 6H;  $J = 6,85$  Hz); 1,18 – 1,41 (m, 36H); 1,76 – 1,92 (m, 4H); 4,06 (m, 4H), 6,90 (d, 1H;  $J = 8,44$  Hz); 7,58 (d, 1H;  $J = 1,83$  Hz); 7,71 (dd, 1H;  $J = 8,44$  Hz e 1,83 Hz).

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,70; 25,97; 26,00; 29,05; 29,16; 29,38; 29,63; 29,66; 29,70; 31,93; 69,05; 69,29; 111,89; 114,60; 121,24; 124,46; 148,57; 153,43; 170,57.

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 769; 1140, 1226, 1279; 1444; 1670; 2552; 2623; 2849; 2917; 3449

Ácido 3,4,5-*tris*(dodeciloxi)benzóico (**15**)



Em um balão de 250 mL, foram adicionados o 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (**12**) (2,0 g, 2,85 mmol), água (20 mL), etanol (80 mL) e hidróxido de potássio (0,17 g; 4,27 mmol), o sistema foi levado a refluxo por 8 horas. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em 200 mL de água/gelo e acidificada a  $\text{pH} \approx 1$  com uma solução aquosa de HCl (10 %). O precipitado formado foi filtrado, dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , seco com sulfato de sódio anidro e filtrado, obtendo-se um sólido branco.

**Rendimento:** 92%

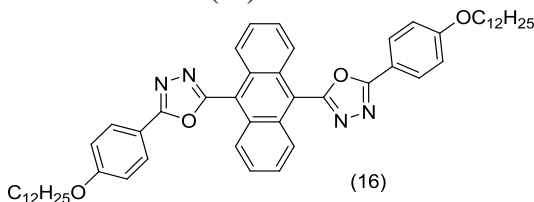
**P.F:** 62,0 – 62,8 °C (literatura: 62,1 – 63,0 °C) <sup>46</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 9H;  $J = 6,72$  Hz); 1,22 – 1,43 (m, 54H); 1,63 – 1,80 (m, 6H); 3,91 (m, 6H); 7,18 (s, 2H).

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,69; 26,04; 26,08; 29,27; 29,37; 29,39; 29,56; 29,64; 29,66; 29,70; 29,72; 29,74; 29,75; 30,32; 31,92; 69,15; 73,54; 108,51; 123,80; 143,06; 152,82; 171,84.

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 722; 769; 1120; 1226; 1332; 1430; 1587; 1685; 2851; 2921; 3465

9,10-bis(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno  
(16)



Em um balão de 50 mL foi adicionado o ácido 4-dodeciloxi-benzóico (**13**) (0,430g ; 1,41 mmol), SOCl<sub>2</sub> (10 mL) e uma gota de DMF. O sistema ficou sob refluxo equipado com um tubo secante por 4 horas e o excesso de SOCl<sub>2</sub> evaporado sob pressão reduzida. Então foi adicionado o 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**) (0,200 g; 0,64 mmol) e piridina (15 mL). O sistema ficou sob refluxo por 16 horas, é resfriado a temperatura ambiente, vertido em água/gelo e o sólido filtrado. O sólido é purificado através de coluna cromatográfica de sílica gel utilizando clorofórmio como eluente. Obteve-se um sólido amarelo esverdeado claro.

**Rendimento:** 74%

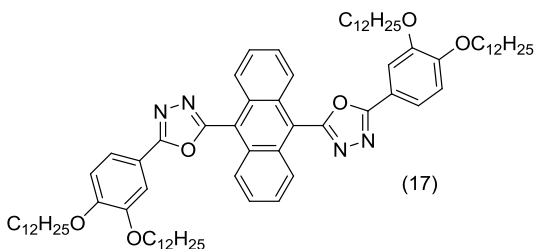
**P.F:** 178,5 – 179,8 °C

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.89 (t, 6H, *J*=6.64Hz), 1.29 (m, 36H) 1.49 (quint, 4H), 1.84 (quint, 4H), 4.06 (t, 4H, *J*= 6,64 Hz), 7.06 (d, 4H, *J*= 8.80Hz ), 7.63 (dd, 4H, *J*<sup>3</sup>=6,74 Hz; *J*<sup>4</sup>=3,25 Hz), 8.07 (dd, 4H, *J*<sup>3</sup>=6,74 Hz; *J*<sup>4</sup>=3,25 Hz), 8.14 (d, 4H, *J*= 8,80Hz)

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14.12; 22.69; 25.98; 29.10; 29.34; 29.36; 29.55; 29.58; 29.63; 29.65; 31.91; 68.35; 115.14; 115.76; 122.28; 125.66; 127.75; 128.97; 130.89; 161.64; 162.31; 166.14;

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 522.14; 605.77; 656.76; 762.82; 834.20; 954.54; 993.29; 1081.00; 1174.82; 1207.45; 1262.52; 1307.39; 1388.98; 1427.73; 1468.52; 1497.08; 1556.23; 1613.33; 2849.34; 2920.73; 2955.40.

9,10-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**17**)



Em um balão de 50 mL foi adicionado o ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (**14**) (0,700g; 1,4 mmol), SOCl<sub>2</sub> (10 mL) e uma gota de DMF. O sistema fica sob refluxo equipado com um tubo secante por 4 horas e o excesso de SOCl<sub>2</sub> evaporado sob pressão reduzida. Então foi adicionado o 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**) (0,200 g; 0,64 mmol) e piridina (15 mL). O sistema ficou sob refluxo por 16 horas, é resfriado a temperatura ambiente, vertido em água/gelo e o sólido filtrado. O sólido é purificado através de coluna cromatográfica de sílica gel utilizando clorofórmio como eluente. Obteve-se um sólido amarelo claro.

**Rendimento:** 70%

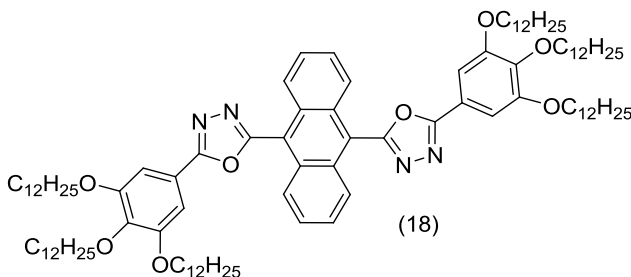
**P.F:** 140.2 – 141,5 °C

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.88 (m, 12H); 1.28 (m, 72 H); 1.50 (m, 8H); 1.88 (m, 8H); 4.10 (m, 8H); 7.00 (d, 2H, *J* = 7.68 Hz); 7.63 (dd, 4H, *J*<sup>3</sup>=6,64 Hz; *J*<sup>4</sup>=3,13 Hz); 7.72 (dd; 2H *J*= 7.68 Hz, *J* = 1.95 Hz)\*; 7.73 (d, 2H, *J* = 1.95 Hz)\*; 8.05 (dd, 4H, *J*<sup>3</sup>=6,64 Hz; *J*<sup>4</sup>=3,13 Hz)\*. (\* - os dois sinais – 7.72 e 7.73 se sobrepõem)

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14.11; 22.68; 25.98; 26.00; 29.09; 29.16; 29.36; 29.62; 29.65; 29.69; 31.92; 69.19; 69.45; 111.68; 112.98; 115.86; 120.74; 122.33; 125.67; 127.77; 130.91; 149.47; 152.58; 161.67; 166.26;

**IV(KBr) cm<sup>-1</sup>:** 646.56; 764.86; 811.77; 858.68; 981.05; 1027.97; 1093.23; 1138.10; 1233.97; 1264.56; 1280.88; 1313.51; 1393; 1444.05; 1464.44; 1499.12; 1560.3; 1607.22; 2849.34; 2916.65; 2953.36.

9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**)



Em um balão de 50 mL foi adicionado o ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**15**) (0,43g ; 1,4 mmol) e  $\text{SOCl}_2$  (10 mL). O sistema ficou sob refluxo equipado com um tubo secante por 4 horas e o excesso de  $\text{SOCl}_2$  evaporado sob pressão reduzida. Então foi adicionado o 9,10-di(1H-tetrazol-5-il)antraceno (**4**) (0,200 g; 0,64 mmol) e piridina (15 mL). O sistema ficou sob refluxo por 16 horas, é resfriado a temperatura ambiente, vertido em água/gelo e o sólido filtrado. O sólido é purificado através de coluna cromatográfica de sílica gel utilizando clorofórmio como eluente. Obteve-se um sólido amarelo esverdeado claro.

**Rendimento:** 80%

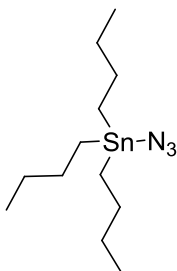
**P.F:** 72,2 -72,3 °C

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.88 (m, 18H); 1.26 (m, 108 H); 1.48 (m, 12H); 1.82 (m, 12H); 4.07 (m, 12H); 7.40 (s, 4H); 7.63 (dd, 4H,  $J^3=6,64$  Hz;  $J^4=3,13$  Hz); 8.01 (dd, 4H,  $J^3=6,64$  Hz;  $J^4=3,13$  Hz)

**RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14.08; 22.66; 26.05; 29.28; 29.33; 29.36; 29.60; 29.62; 29.67; 29.73; 30.34; 31.89; 31.92; 69.38; 73.68; 105.54; 118.08; 122.30; 125.63; 127.84; 130.90; 141.67; 153.72; 161.85; 166.30;

**IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 605.77; 646.56; 722.02; 760.78; 842.36; 928.02; 979.01; 1030.00; 1123.83; 1193.17; 1231.93; 1272.72; 1348.18; 1378.78; 1435.89; 1466.48; 1495.04; 1552.15; 1568.46; 1590.90; 2849.34; 2920.73.

## Azida de tributilestanho



Em um balão de 250 mL, foram adicionados 150 mL de solução aquosa saturada de azida de sódio e 25 mL cloreto de tributilestanho. A solução ficou em agitação por 4 horas, as fases separadas e a fração organometálica seca com sulfato de sódio e prontamente utilizada.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1 BLINOV, L. **Structure and properties of liquid Crystals**. Moscou: Springer, 2011.
- 2 PRIESTLEY, E. B. W., P.J.; SHENG, P. **Introduction to liquid crystals**. New York: Plenum Press, 1979.
- 3 PIKIN, S. B., L.; **Cristales Líquidos. Física al alcance de todos**. Moscou: Mir Moscu, 1982.
- 4 BROWN, G. H. W., J. J. **Liquid crystals and biological structures**. New York: Academic Press, 1979.
- 5 DIERKING, I. **Textures of liquid crystals**. Manchester: WILEY-VCH, 2003.
- 6 CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. Second edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- 7 TSCHIERSCHE, C. Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 1930-1970, 2007. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B615517K> >.
- 8 SAWAMURA, M. K., K.; MATSUO, Y.; KANIE, K.; KATO, T.; NAKAMURA, E. Stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals. **Nature**, v. 419, n. 6908, p. 702-705, 2002.
- 9 NEUBERT, M. E. et al. The effect of terminal chain modifications on the mesomorphic properties of 4,4'-disubstituted diphenyldiacetylenes. **Liquid Crystals**, v. 31, n. 7, p. 941-963, 2004/07/01 2004. ISSN 0267-8292. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/02678290410001666084> >. Acesso em: 2015/01/28.
- 10 GENNES, P. G. P., J.; **The Physics of Liquid Crystals**. Oxford University Press, 1993.
- 11 GRAY, G. W. G., J. W. G. **Smetic liquid crystals**. Great Britain: Leonard Hill, 1984.
- 12 Bock, H. In: KITZEROW, H. S. B., C. (Ed.). **Chirality in liquid crystals**. New York: Springer, 2001.

- 13 PRAEFCKE, K. K., B.; SINGER, D. Hexaalkyltriphenylen als neuer Typ nematisch-discotischer Kohlenwasserstoffe. **Angewandte Chemie**, v. 102, n. 2, p. 200-202, 1990.
- 14 MUKHERJEE, K. K. R. **Fundamentals of photochemistry**. Calcutta: One world, 1978.
- 15 BLASSE, G. G., B. C. **Luminescent materials**. Munchen: Springer-Verlag, 1994.
- 16 HE, S. S., A. M.; RONDA, C. R. **Luminescence, from theory to applications**. Germany: WILEY-VCH, 2008.
- 17 MENG, G.; YANG, T.; LIU, Y. An Improved Preparation of 4-Chloro-1H-indazole. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 43, n. 4, p. 354-359, 2011/01/01 2011. ISSN 0030-4948. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/00304948.2011.594005> >. Acesso em: 2015/01/28.
- 18 VALEUR, B. **Molecular fluorescence, principles and applications**. Germany: WILEY-VCH, 2002.
- 19 MCQUAIRRE, D. A. S., J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. University Science Books, 1997.
- 20 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edition. New York: Springer, 2006.
- 21 TURECK, F. **Master**. 2012. Programa de pós graduação em engenharia elétrica, UFSC
- 22 HAN, J. 1,3,4-Oxadiazole based liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 47, p. 7779-7797, 2013. ISSN 2050-7526. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC31458H> >.
- 23 REDDY, M. A. et al. Synthesis and characterization of 9,10-bis(2-phenyl-1,3,4-oxadiazole) derivatives of anthracene: Efficient n-type emitter for organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 34, p. 6172-6184, 2009. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B905808G> >.
- 24 HILL, J. **Comprehensive heterocyclic chemistry**. Pergamon,
- 25 COLES, H.; MORRIS, S. Flexoelectro-Optic Liquid Crystal Displays. In: CHEN, J.; CRANTON, W., *et al* (Ed.). **Handbook of Visual Display Technology**: Springer Berlin Heidelberg, 2012. cap. 100, p.1681-1694. ISBN 978-3-540-79566-7.

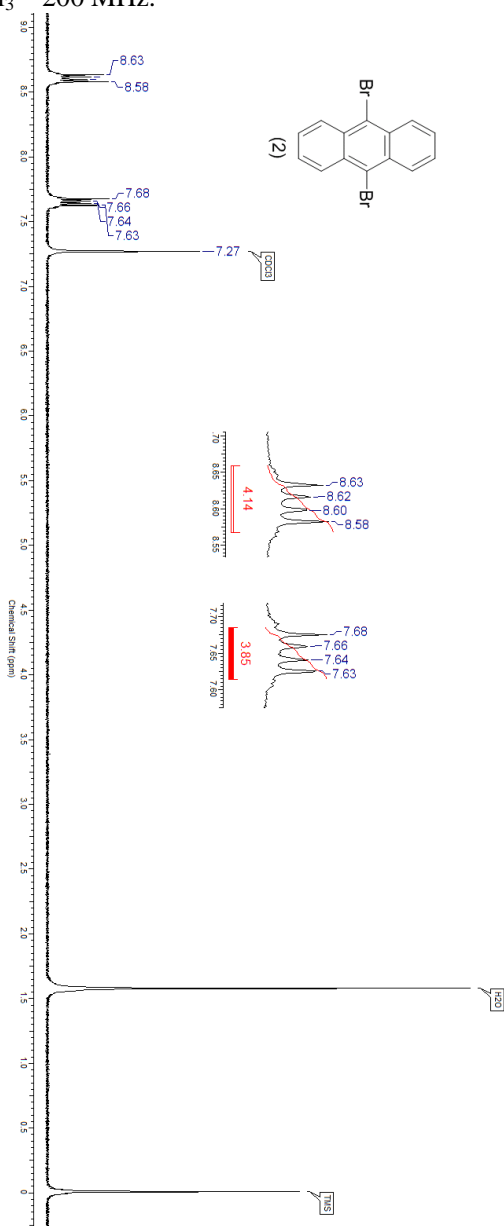


- 26 ZHANG, X.-B. et al. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazole derivatives containing alkoxy chains with different lengths. **Journal of Molecular Structure**, v. 846, n. 1–3, p. 55-64, 11/26/ 2007. ISSN 0022-2860. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286007000658>> .
- 27 FOSTER, M. O. Chemistry of anthracene. **Nature**, v. 108, n. 2708, p. 108-109, 1921.
- 28 CLAYDEN, J. G., N.; WARREN, S. G. **Organic chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- 29 CAMPO, L. A., L.; BURATTI, M.; SCIBETTA, L.; LONGHI, O.; VALLA, C.; CIRLA, P. E.; MARTINOTTI, I.; FOÀ, V.; FUSTINONI, S. Biological monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by determination of unmetabolized compounds in urine. **Toxicology Letters**, v. 162, p. 132-138, 2005.
- 30 OKANA-MENSAH, K. B. B., J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 1103-1116, 2005.
- 31 GUPTA, R. C.; EARLEY, K.; SHARMA, S. Use of human peripheral blood lymphocytes to measure DNA binding capacity of chemical carcinogens. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 85, n. 10, p. 3513-3517, 1988. ISSN 0027-8424  
1091-6490. Disponível em: <  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC280242/>> .
- 32 SHIMADA, T. I., K.; SUZUKI, Y.; KAWAI, T.; AZUMA, E.; NAKAJIMA, T.; SHINDO, M.; KUROSE, K.; SUGIE, A.; YAMAGISHI, Y.; FUJII-KURIYAMA, Y.; HASHIMOTO, M. Arylhydrocarbon receptor-dependent induction of liver and lung cytochromes P450 1A1, 1A2, and 1B1 by polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in genetically engineered C57BL/6J mice. **Carcinogenesis**, v. 23, n. 7, p. 1199-1207, 2002.
- 33 ROE, F. J. C.; DIPPLE, A.; MITCHLEY, B. C. V. Carcinogenic Activity of Some Benz(a)Anthracene Derivatives in Newborn Mice. **British Journal of Cancer**, v. 26, n. 6, p. 461-465, 1972. ISSN 0007-0920  
1532-1827. Disponível em: <  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2008673/>> .

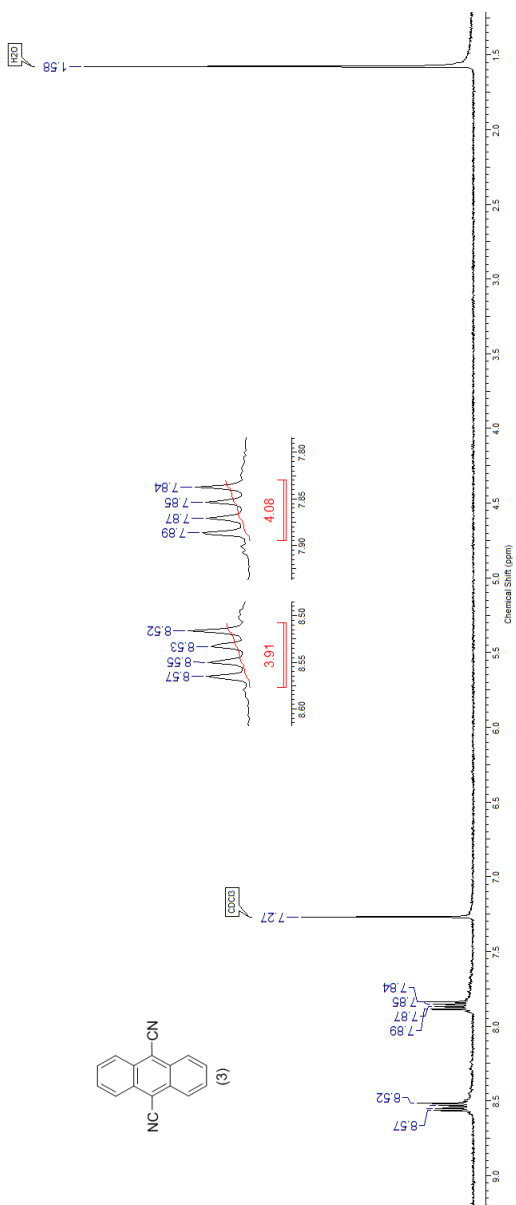
- 34 BARBER, R. A. M., P.; OKADA, K.; WONG, S. K. Photosensitized [4 + 4] Cycloreversion of Anthracene dimer via an Electron-Transfer Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 4995-4997, 1982.
- 35 KIKKAWA, Y. K., H.; TAKAHASHI, M.; KANESATO, M.; BALABAN, T. S.; LEHN, J. M. Two-Dimensional Structures of Anthracene Derivatives: Photodimerization and Host-Guest Chemistry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 50, n. 114, p. 16718-22, 2010.
- 36 GRIMME, S. et al. Calorimetric and quantum chemical studies of some photodimers of anthracenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 10, p. 2457-2462, 1999. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/A900965E> >.
- 37 WANG, G. S., B. P.; PENG, C. H. An Improved Synthesis of Valsartan. **Journal of American Chemical Society**, v. 15, p. 986 - 988, 2011.
- 38 AUREGGI, V.; SEDELMEIER, G. 1,3-Dipolar Cycloaddition: Click Chemistry for the Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Organoaluminum Azides and Nitriles. **Angewandte Chemie**, v. 119, n. 44, p. 8592-8596, 2007. ISSN 1521-3757. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200701045> >.
- 39 SILVERSTEIN, R. M. W., F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. sexta edição. Guanabara Koogan, 2001.
- 40 ERKKILÄ, A.; MAJANDER, I.; PIHKO, P. M. Iminium Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 12, p. 5416-5470, 2007/12/01 2007. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr068388p> >. Acesso em: 2015/01/28.
- 41 QU, S.; LI, M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. **Tetrahedron**, v. 63, n. 50, p. 12429-12436, 12/10/ 2007. ISSN 0040-4020. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004040200701616X> >.
- 42 WANG, H. et al. Synthesis, liquid crystalline properties and fluorescence of polycatenar 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 8, p. 905-912, 2008/08/01 2008. ISSN 0267-8292. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/02678290802262737> >. Acesso em: 2015/01/28.
- 43 VIEIRA, A. A. et al. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 1-3, p. 364-371, 3/17/ 2008. ISSN 0022-2860. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286007003766> >.

- 44 STERN, D. F., N.; STALKE, D.; Elucidation of LiX Salt-Effect in Lithiumorganic Reagents. **Chem. Commun.**, v. 47, n. 2113, 2011.
- 45 DELAVARENNE, S. Y.; TELLIER, P. **Process for the preparation of 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-anthracene-diol**: Google Patents 1982.
- 46 CRISTIANO, R. **Materiais moleculares funcionais contendo o n-heterociclos: síntese e estudo se suas propriedades ópticas térmicas**. 2008. (PhD). Departamento de Química, UFSC

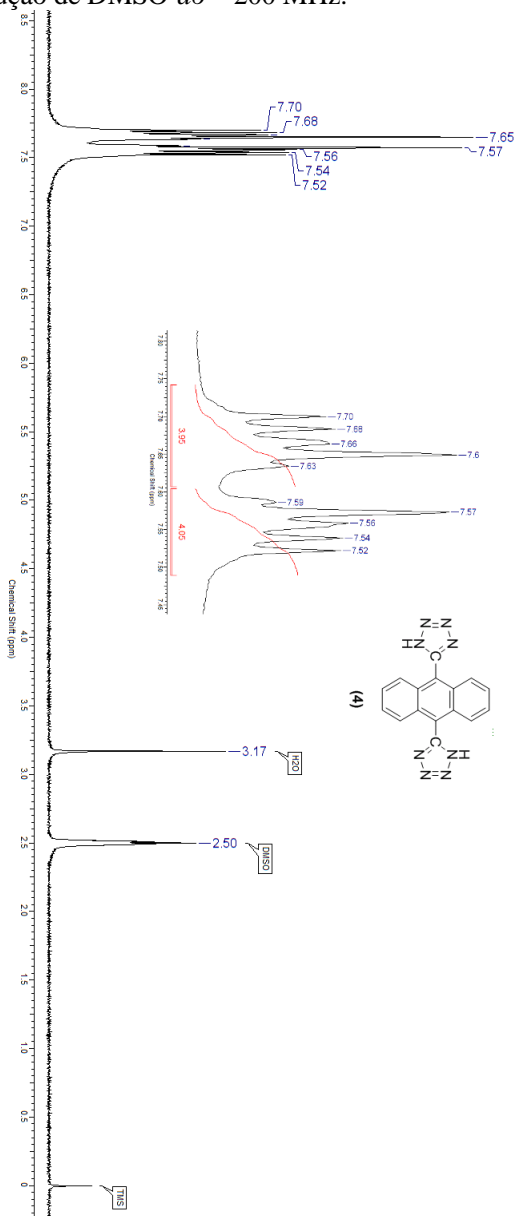
Anexo A) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-dibromoantraceno (2), obtido em solução de  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz.



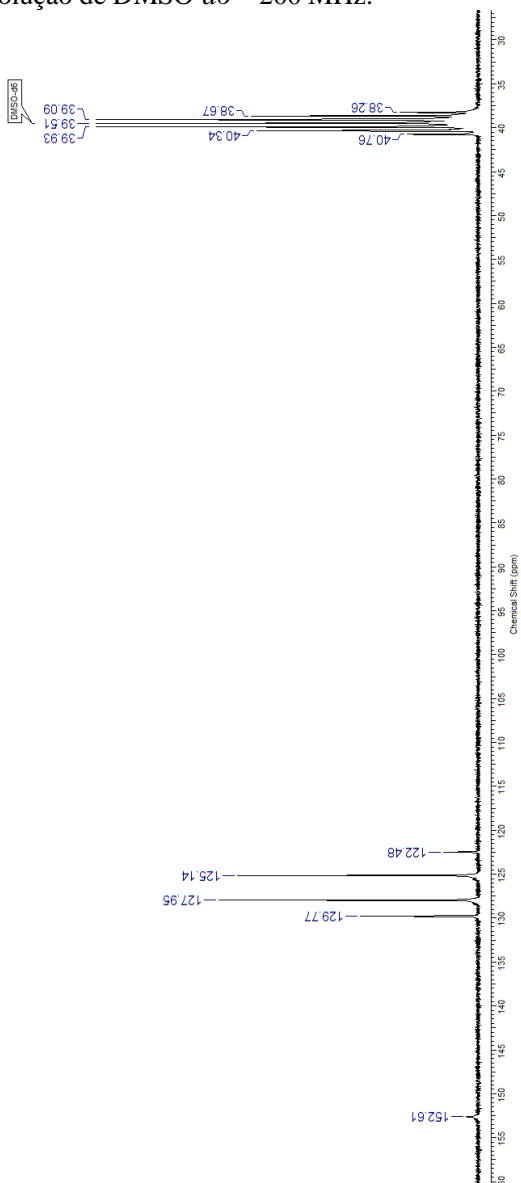
Anexo B) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-dicianoantraceno (**3**), obtido em solução de  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz.



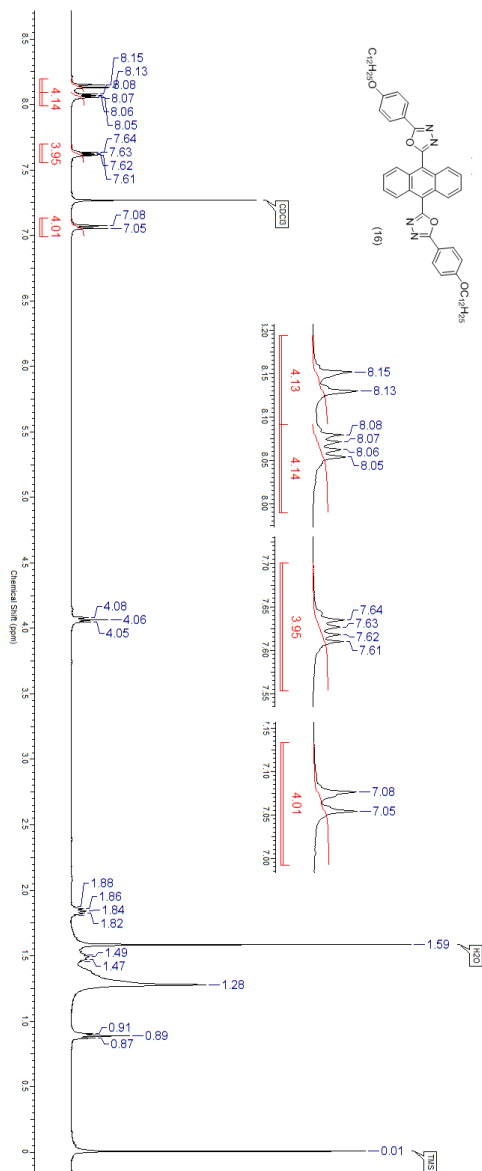
Anexo C) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-di(1H-tetrazol-2-il)antraceno (**4**), obtido em solução de  $\text{DMSO}-d_6$  – 200 MHz.



Anexo D) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto 9,10-di(1H-tetrazol-2-il)antraceno (**4**), obtido em solução de  $\text{DMSO-}d_6$  – 200 MHz.



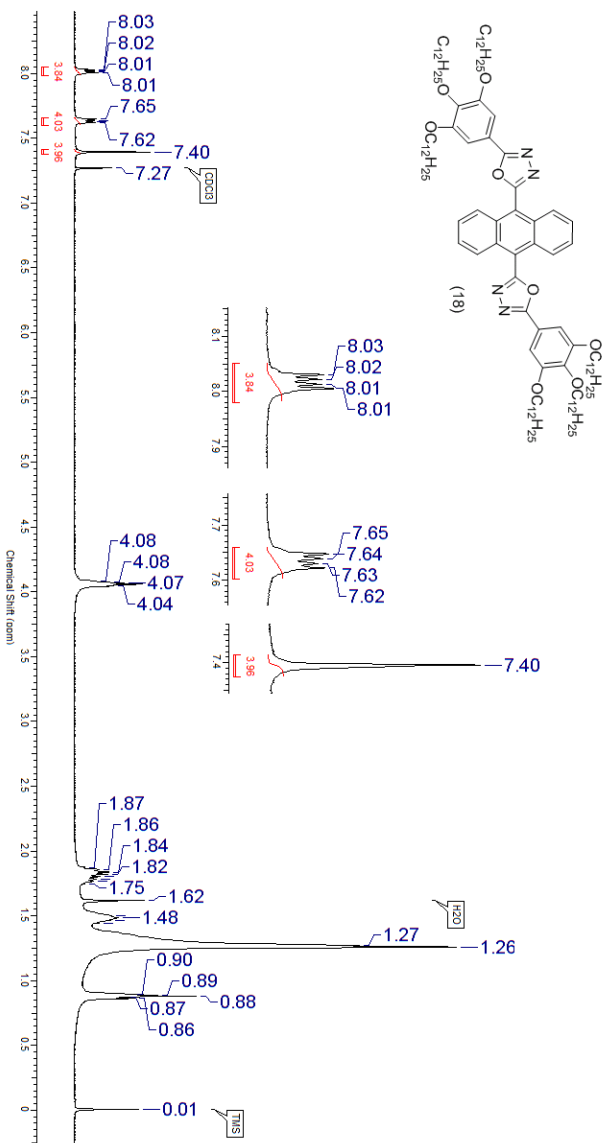
Anexo E) Especto de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-bis(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**16**), obtido em solução de  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz.







Anexo – G) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 9,10-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (**18**), obtido em solução de  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz.



Anexo – H) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos compostos finais. superior) 9,10-*bis*(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (16); Intermediários) 9,10-*bis*(5-(3,4-*bis*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (17); Inferior) 9,10-*bis*(5-(3,4,5-*tris*(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno (18), obtidos em solução de  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz.

