



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Tese de Doutorado**

**Materiais Funcionais Baseados em Sistemas Poliaromáticos:  
Fenacenos-tetracarboxilatos e -tetracarboxidiimidas, e  
Azobenzenos-tetracarboxilatos**

**Thamires dos Santos Moreira**

**João Pessoa, PB – Brasil**

**Fevereiro / 2019**



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **Tese de Doutorado**

# **Materiais Funcionais Baseados em Sistemas Poliaromáticos: Fenacenos-tetracarboxilatos e -tetracarboxidiimidas, e Azobenzenos-tetracarboxilatos**

**Thamires dos Santos Moreira\***

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciências, área de concentração em Química Orgânica.

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano**

**\*Bolsista CAPES e CAPES/COFECUB**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Fevereiro / 2019**

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

M838m Moreira, Thamires Dos Santos.

    Materiais Funcionais Baseados em Sistemas Poliaromáticos:  
    Fenacenos-tetracarboxilatos e -tetracarboxidiimidas, e Azobenzenos-  
    tetracarboxilatos

    / Thamires Dos Santos Moreira. - João Pessoa, 2019.

    216 f. : il.

    Orientação: Rodrigo Cristiano.

    Tese (Doutorado) - UFPB/Ciências Exatas.

    1. Fenacenos. 2. Azobenzenos. 3. Reação de Perkin. 4.  
    Fotociclização. 5. Fotoisomerização. 6. Corantes de baixo ponto de  
    fusão. 7. Materiais orgânicos  
    funcionais. I. Cristiano, Rodrigo. II. Título.

UFPB/CCEN

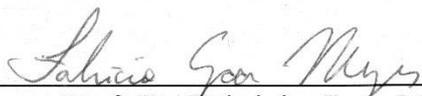
# **Materiais funcionais baseados em sistemas Poliaromáticos: Fenacenos-tetracarboxilatos e -tetracarboxidiimidas, e Azobenzenos-tetracarboxilatos.**

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Thamires dos Santos Moreira e aprovada pela banca examinadora em 15 de fevereiro de 2019.



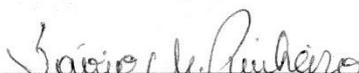
---

Prof. Dr. Rodrigo Cristiano  
Orientador/Presidente



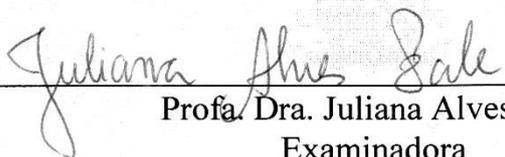
---

Prof. Dr. Fabricio Gava Menezes  
Examinador



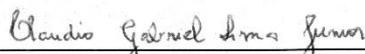
---

Prof. Dr. Sávio Moita Pinheiro  
Examinador



---

Profa. Dra. Juliana Alves Vale  
Examinadora



---

Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior  
Examinador

*Aos meus pais, Maria José e Francisco,  
dedico.*

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. E pelo Comité Français de d’Evaluation de la Coopération Universitaire et Scientifique avec le Brésil (CAPES – COFECUB, projeto Ph-C 803-14).

## Agradecimentos

A construção da tese foi um processo longo, árduo e complexo, logo seria impossível construí-la sozinha. Foram muitos os envolvidos, foram diversas discussões, conversas, risos, choros, decepções, mas também muitas alegrias. Eu sou a autora e narradora desta tese, mas tentarei apresentar os personagens envolvidos em sua construção.

Primeiramente, agradeço a Deus. Agradeço pela força e determinação para chegar até o fim, pelo sustento quando eu pensei que não irei aguentar, e por não ter permitido eu desistir.

Agradeço aos meus pais, Maria José e Francisco, que fizeram o possível e o impossível pela minha educação. Que sempre me deram amor incondicional, sempre com palavras de conforto e alento nos momentos difíceis, e por toda a paciência e entendimento quando por duas vezes eu embarquei em busca de voos maiores. Amo vocês.

Agradeço à Thayane, minha irmã, por todos os momentos vividos, pela paciência e amor ofertado, pelas palavras de consolo nos momentos difíceis, e pela disponibilidade em se fazer presente e ajudar mesmo sem entender muita coisa do qual eu estava fazendo. Te amo.

Agradeço a Romulo Pereira, meu cunhado, por todos os bons momentos partilhados, pela disponibilidade em ajudar sempre que possível, e pela paciência nos momentos difíceis.

Agradeço à princesinha de titia, minha pequena Sophia, por todo amor compartilhado, por ser essa criança maravilhosa, amorosa e atenciosa, minha alegria nos dias sombrios.

Agradeço aos professores que fizeram parte da minha jornada acadêmica, foram tantos! Agradeço ao professor Rodrigo Cristiano pela orientação ao longo destes seis anos na pós-graduação. Agradeço aos professores José Rodrigues, Júlio Rebouças, Maria Gardênia, Wagner Faustino, Mário Vasconcelos, Petrônio Athayde, pelas aulas e discussões proporcionadas durante o doutorado. Agradeço em especial ao professor Cláudio Gabriel, um exemplo a ser seguido de professor e ser humano, muito obrigada pelas palavras de conforto e incentivo.

Agradeço aos membros da banca, Fabrício Menezes, Sávio Pinheiro, Juliana Vale e Cláudio Gabriel, por todas as sugestões, que com certeza enriqueceram a tese.

Agradeço aos amigos presentes ao longo deste doutorado, em especial aos do LPBS, Welisson Pontes (meu eterno IC), Thalisson Dutra (meu IC marrento), Helivaldo Diógenes e Michelle Valeriano, Genilson Pereira, Isabelle Peixoto, Matheus Holanda, Isabela Lira, Emmely Trindade, Marília Gabriela, Francinara Alves, Fernanda Soares, Kelvy, Juliana, Rafael, Min-Fu, e em especial à Priscila Vieira. Sempre com palavras de incentivo e compreendendo minhas crises de ansiedade, Priscila conseguia me acalmar quando nem eu mesma conseguia, ela sempre enxergava meu melhor, uma amizade construída com muito respeito e atenção que levarei para a vida. Obrigada a todos!

Agradeço à Jaqueline Patrício por toda amizade e dedicação, por acreditar em mim, por ouvir minhas lamentações pacientemente, pelas inúmeras tentativas de me fazer sair de casa, e por todo carinho e atenção nos momentos que passei em terras distantes. Muito obrigada Jaque.

Agradeço a Emerson Gonçalves, meu querido primo. Obrigada pelas conversas muitas voltando do ônibus, pelo apoio e pelas impressões. Tu irás longe!

Agradeço ainda aos colegas de outros laboratórios por todos os momentos partilhados, sejam em discussões científicas ou nas conversas de corredor: Jacqueline Moraes, Railton Barbosa, Jacqueline Bueno, Elaine Vasconcelos, Nathália Falcão, João Batista, Poliane Karenine, João Marcos, Edvaldo Alves, Israel Ferreira, Jandeilson Moura, Victor Hugo, Iran Ferreira, Suelly Fernandes.

Agradeço ao Professor Hugo Gallardo por toda atenção e acolhida em seu laboratório durante o período de missão de estudos na Universidade Federal de Santa Catarina (agosto-dezembro de 2015). Agradeço também aos colegas que fiz por lá, Patricia Tuzimoto, Daniela Mezalira, Eduard Westphal, Priscila Pazini, Saúl Ovale, Carlos Rato, Edivandro Giroto, Rafaela Marques e Luciano Bueno. Agradeço ainda aos professores do departamento de física, Ivan Betchold e Juliana Eccher.

Agradeço à Marli Ferreira, pela atenção e acolhida em Florianópolis, pelas valiosas discussões e apoio tanto em Floripa quanto no período em que trabalhamos juntas na França. Marli é uma pesquisadora brilhante, uma referência para mim em química orgânica sintética.

Agradeço ao casal Nathassia Dresselt e Rafael Rubim por toda a atenção, ajuda e acolhida na França. Eles foram de uma atenção incrível, me ajudaram da melhor maneira possível com a burocracia francesa, foram minha família quando a minha estava distante. Rafael é um ser iluminado, sempre com sábias palavras nos momentos de dificuldades e angústias.

Je souhaite à présent remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé dans mon travail de recherche pendant ma période en France (Août 2016 à Juillet 2017).

Em premier lieu, mes superviseurs français, Harald Bock et Fabien Durola. Merci beaucoup pour tous les conseils, pour l'accueil et le dévouement lors de mon séjour au laboratoire. Pour moi, vous êtes des exemples de chercheurs, mais bien plus que cela, vous êtes des personnes extraordinaires. Les conditions de travail que j'ai eu avec vous, la liberté que vous m'avez laissé, les bons moments passés au labo et aussi en dehors, lors des congrès ou des repas chez vous, font de vous les meilleurs superviseurs de thèse que j'aurais pu avoir. J'aimerais beaucoup retravailler avec vous deux à l'avenir.

Je remercie également mes amis du labo, Antoine Robert et Guillaume Naulet. Merci beaucoup pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble au laboratoire, les éclats de rire, les danses, pour supporter mon chant dans le labo (Hahahahah), pour les merveilleuses discussions scientifiques. Nos journées au laboratoire me manquent.

Je voudrais remercier Stéphanie Exiga, par les enseignements sur la RMN et pour sa volonté d'aider. Je remercie aussi Ahmed Benteleb pour les analyses aux rayons X.

Je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe M3: Rodolphe Clérac, Elizabeth Hillard, Pierre Dechambenoit, Penny Perlepe, Angela Valentin, Itziar Oyarzabal, Xiahozou Ma, Petru Apostol, Vladimir Bulicano, Daniel Rosario.

Je remercie également les différentes personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP): Kévin Bougis, Artem Kovalenko, Hélène Parant, Maxime Thivolle, Bosi Mao, Florian Aubrit, Ludmilla Sturm, Valentine de Villedon.

Je remercie également Vincent Sénéchal, une personne merveilleuse rencontrée lors de mon séjour en France. Merci beaucoup pour tous les bons moments partagés, pour ton attention, ton soin et ton amour. J'espère le meilleur avenir pour nous deux. Mon petit lion lindo.

Un grand merci aussi à madame Bondonny (Mme Alice) pour la période que j'ai passé chez vous et pour tous les bons moments partagés ensemble. Je remercie les gens de différentes nationalités que j'ai pu rencontrer, en particulier Claudia Gurgel et Sînziana Oncioiu.

Agradeço à Universidade Federal da Paraíba, ao programa de pós-graduação em química (PPGQ) e ao seu secretário Marcos Pequeno.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida durante os três anos de doutorado na Brasil, ao programa CAPES-COFECUB (projeto n° Ph-C 803-14) pelo financiamento durante o período de doutorado sanduíche na França, ao programa PROCAD pelo financiamento da missão de estudos na UFSC, e ao CNPq e CNRS pelo suporte financeiro as pesquisas no Brasil e na França, respectivamente.

MUITO OBRIGADA!  
MERCİ BEAUCOUP!

## Resumo

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais para aplicações específicas tornou-se um grande desafio para a comunidade científica, que procuram, através de diversas pesquisas, atender as demandas tecnológicas globais. Nessa direção, esforços foram realizados para introduzir aos materiais funcionalidades baseadas em uma combinação de múltiplos componentes. O presente trabalho consiste na síntese e caracterização das propriedades optoeletrônicas de fenacenos e azobenzenos tetracarboxifuncionalizados. Os [8], [10], [12] e [14] fenacenos-tetracarboxilatos foram sintetizados através de dupla condensação de Perkin, seguida por fotociclização oxidativa; enquanto que, os [8], [10], [12] e [14] fenacenos-tetracarboxidiimidas foram obtidos por meio de condensações entre os fenacenos-tetraésteres e as respectivas aminas simétricas. As propriedades eletro-ópticas foram estudadas, e as diimidas apresentaram valores de *band gap* significativamente mais baixos do que os respectivos ésteres. O composto [12] fenaceno-tetracarboxilato exibiu propriedade líquido cristalina, com fase do tipo nemática monotrópica à 210 °C. Os Azobenzenos-tetracarboxifuncionalizados foram obtidos através de reações de esterificação de Fischer com os respectivos álcoois lineares e ramificados. Estes compostos apresentaram boa estabilidade térmica, com temperaturas de decomposição acima de 300 °C, e dois destes compostos são líquidos a temperatura ambiente (os isômeros octil e 2-etil-hexil). Observou-se também, uma diminuição do ponto de fusão destes compostos à medida que as cadeias alquílicas lineares foram aumentadas (Me > Et > Pr > Bu > Pent > Hx > Oct). Todos os azocompostos exibiram fotoisomerização *E-Z-E*, entretanto foi observado que os materiais tendem a permanecer na configuração *Z* quando fotoisomerizados mesmo que em uma pequena extensão. Contudo, o processo de retorno a configuração *E*, foi acelerado quando os substituintes do azobenzeno-tetracarboxilato eram ramificados, o que pode ser atribuído ao efeito estérico provocado pelas cadeias alquílicas quando estão na configuração *Z*.

**Palavras-chave:** Fenacenos; Azobenzenos; Reações de Perkin; Fotociclização; Fotoisomerização; Corantes de Baixo Ponto de Fusão; Materiais Orgânicos Funcionais.

## Abstract

Searches on the development of new materials for specific applications has become a great challenge in scientific community, in order to achieve the global technological demands. In this direction, efforts were made to introduce materials with functionalities based on a combination of multiple components. This work presents the synthesis and characterization of the optoelectronic properties of tetracarboxy-functionalized phenacenes and azobenzenes. [8], [10], [12] and [14] phenacenetetracarboxylates were obtained by double Perkin condensations, followed by oxidative photocyclization; whereas, the [8], [10], [12] and [14] phenacenetetracarboxdiimides were synthesized from the respective phenacenetetracarboxylates with an appropriate symmetric (dialkylmethyl)amine. Optical and electrochemical properties were studied, with the diimides exhibiting significantly lower band gaps than the esters. [12] phenacenetetracarboxylate compound exhibited liquid crystalline property, with a monotropic nematic phase at 210 °C. Azobenzenetetracarboxylates were obtained by Fischer esterification with the respective linear and branched alcohols. These compounds showed a good thermal stability, with decomposition temperatures above 300 °C, and two of them are liquids at room temperature (octyl and 2-ethyl-hexyl isomers). A decrease in the melting point of these compounds was observed as the linear chains were increased (Me > Et > Pr > Bu > Pent > Hx > Oct). All azocompounds exhibited *E-Z-E* photoisomerization, however, these materials tend to remain in the *Z* configuration whenever photoisomerized even to a small extent. Nevertheless, the relaxation process to *E* configuration was slightly accelerated when the alkyl substituents were branched, which can be attributed to the steric effect caused by the alkyl chains when in the *Z*-configuration.

**Keywords:** Phenacenes; Azobenzenes; Perkin Reaction; Photocyclization; Photoisomerization; Low Melting Dyes; Functional Organic Materials.

## Sumário

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Agradecimentos</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Resumo</b>  | <b>10</b> |
| <b>Abstract</b>  | <b>11</b> |
| <b>Lista de Figuras</b>  | <b>14</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b>  | <b>17</b> |
| <b>Lista de Esquemas</b>   | <b>18</b> |
| <b>Lista de Siglas e Abreviaturas</b>  | <b>21</b> |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>24</b> |
| 1. 1 Materiais Orgânicos Funcionais  | 25        |
| 1. 2 Nanografenos  | 26        |
| 1. 3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)  | 28        |
| 1. 4 Fenacenos   | 31        |
| 1. 5 Reação de Perkin  | 34        |
| 1. 5. 1 Reação Glioxílica de Perkin  | 35        |
| 1. 5. 2 Grafitação   | 38        |
| 1. 6 Azobenzenos   | 39        |
| 1. 7 Cristais Líquidos   | 41        |
| <b>2 Objetivos</b>   | <b>46</b> |
| 2. 1 Objetivo Geral  | 46        |
| 2. 2 Objetivos Específicos   | 46        |
| <b>3 Resultados e Discussão</b>  | <b>50</b> |
| 3. 1 Fenacenos Tetracarboxi-funcionalizados  | 50        |
| 3. 1. 1 Planejamento Sintético   | 50        |
| 3. 1. 2 Síntese e Caracterização Estrutural  | 54        |
| 3. 1. 3 Absorção Óptica  | 73        |
| 3. 1. 4 Caracterização Eletroquímica   | 75        |
| 3. 1. 5 [12]Fenaceno-tetracarboxilato (25): um cristal líquido inesperado                                | 77        |
| 3. 1. 6 Compostos derivados do ácido naftileno-1,4-digloxiílico e do ácido crisenileno-6,12-digloxiílico | 81        |
| 3. 2 Azobenzenos Tetracarboxi-Funcionalizados  | 87        |
| 3. 2. 1 Planejamento Sintético   | 87        |
| 3. 2. 2 Síntese e Caracterização Estrutural  | 88        |

|   |            |
|---|------------|
| 3. 2. 3 Análise Térmica _____                     | 94         |
| 3. 2. 4 Absorção Óptica _____                     | 100        |
| <b>4 Considerações Finais _____</b>               | <b>105</b> |
| <b>5 Procedimentos Experimentais _____</b>        | <b>108</b> |
| 5. 1 Técnicas e Equipamentos Utilizados _____     | 108        |
| 5. 1. 1 Materiais _____                           | 108        |
| 5. 1. 2 Ressonância Magnética Nuclear _____       | 108        |
| 5. 1. 3 Espectrometria de Massas _____            | 108        |
| 5. 1. 4 Absorção na Região do Infravermelho _____ | 109        |
| 5. 1. 5 Análises Térmicas _____                   | 109        |
| 5. 1. 6 Medidas de UV/Vis _____                   | 109        |
| 5. 1. 7 Estudos Eletroquímicos _____              | 109        |
| 5. 2 Sínteses _____                               | 110        |
| <b>Referências _____</b>                          | <b>143</b> |
| <b>Apêndices _____</b>                            | <b>158</b> |
| Apêndice A1 _____                                 | 159        |
| Apêndice A2 _____                                 | 211        |
| Apêndice B1 _____                                 | 213        |
| Apêndice B2 _____                                 | 214        |
| Apêndice B3 _____                                 | 215        |
| Apêndice B4 _____                                 | 216        |

## Lista de Figuras

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 1.</b> Exemplos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) pequenos.<br>.....   | <b>29</b> |
| <b>Figura 2.</b> Ilustração de alguns HAPs como subunidades de grafeno – Fenaceno (azul),<br>trifenileno (verde), pireno (vermelho), coroneno (magenta) e benzo[a]pireno (amarelo).<br>..... | <b>30</b> |
| <b>Figura 3.</b> Estruturas dos primeiros quatro membros dos HAPs. ....  | <b>31</b> |
| <b>Figura 4.</b> Representação ilustrativa da anisometria geométrica ( $x > y, z$ ) e da estrutura<br>de uma molécula de CLT calamítico. ....  | <b>43</b> |
| <b>Figura 5.</b> (a) Representação ilustrativa de uma molécula discótica ( $x, z \gg y$ ). (b)<br>Exemplo de uma molécula discótica <sup>83</sup> .....                                      | <b>44</b> |
| <b>Figura 6.</b> Moléculas-alvo: (a) Fenacenos-tetracarboxilatos e (b) -tetracarboxidiimidas.<br>.....   | <b>46</b> |
| <b>Figura 7.</b> (a) Estrutura geral dos azobenzeno-tetracarboxi-funcionalizados; (b)<br>possível organização em forma de disco. ....  | <b>47</b> |
| <b>Figura 8.</b> Estruturas das Fenacenos-tetracarboxidiimidas obtidas a partir dos<br>Fenacenos-tetracarboxilatos. ....   | <b>54</b> |
| <b>Figura 9.</b> Imagem do Fotorreator Peschl com lâmpada de mercúrio utilizado nas<br>reações de fotocilizações oxidativas. ....  | <b>56</b> |
| <b>Figura 10.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>2</sub> CDCl <sub>2</sub> , 400MHz) do composto 18 à<br>temperatura ambiente. ....   | <b>61</b> |
| <b>Figura 11.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>2</sub> CDCl <sub>2</sub> , 400 MHz) do composto 18 obtido a 100<br>°C.....  | <b>62</b> |
| <b>Figura 12.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>2</sub> CDCl <sub>2</sub> , 400 MHz) do composto 25. ....  | <b>66</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 13.</b> Ampliação da região aromática do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto 25. ....  | <b>67</b> |
| <b>Figura 14.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto 31 com as sugestões de atribuições dos sinais dos prótons da região alifática. ....   | <b>70</b> |
| <b>Figura 15.</b> Ampliação da região aromática do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) com as sugestões de atribuições dos sinais dos prótons do composto 31. ....                                      | <b>71</b> |
| <b>Figura 16.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto 31. ....  | <b>72</b> |
| <b>Figura 17.</b> Espectros de absorção óptica dos [8], [10], [12] e [14] Fenacenos Tetraésteres (23-26) e Tetracarboxidiimidas (29-32) ( $2,5 \mu\text{mol. L}^{-1}$ em $\text{CHCl}_3$ ). ....                              | <b>73</b> |
| <b>Figura 18.</b> Estrutura do composto 25 – cristal líquido nemático monotrópico. ....   | <b>77</b> |
| <b>Figura 19.</b> Fotomicrografias do composto 25 obtidas por MOLP. a) Fase N a $225^\circ\text{C}$ durante o resfriamento; b) Fase N a temperatura ambiente. Taxa = $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . ....                       | <b>78</b> |
| <b>Figura 20.</b> Termograma do composto 25 obtido por DSC a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Primeiro (preto) e segundo (azul) ciclo de aquecimento / resfriamento. ....  | <b>79</b> |
| <b>Figura 21.</b> Difratoograma do composto 25 durante resfriamento lento. ....   | <b>80</b> |
| <b>Figura 22.</b> Difratoograma do composto 25 durante ensaio de resfriamento rápido da amostra analisada. ....   | <b>80</b> |
| <b>Figura 23.</b> Estrutura do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico - centro das moléculas-alvo. ....  | <b>88</b> |
| <b>Figura 24.</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ dos compostos 50g (400 MHz), 50f (400 MHz) e 50e (200 MHz), substituídos com butil, <i>s</i> -butil e <i>iso</i> -butil, respectivamente. ....             | <b>90</b> |
| <b>Figura 25.</b> Ampliação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) entre 0 – 6,0 ppm (aproximadamente) dos compostos 50g ( <i>i</i> -Bu), 50f ( <i>s</i> -Bu) e 50e (Bu), com as respectivas atribuições. .... | <b>91</b> |
| <b>Figura 26.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz) do composto 50f ( <i>s</i> -Bu) em $\text{CDCl}_3$ com as respectivas atribuições. ....   | <b>93</b> |

- Figura 27.** Termogramas dos compostos 50a, 50b, 50c, 50e e 50h obtidos por DSC a 10 °C.min<sup>-1</sup> (segundo ciclo de aquecimento/resfriamento). ..... **96**
- Figura 28.** Termogramas do composto 50d obtidos por DSC a 10 °C.min<sup>-1</sup>. a) Primeiro ciclo (preto) de aquecimento/resfriamento; b) segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (azul). ..... **97**
- Figura 29.** Fotomicrografias do composto 50d obtidas por MOLP (10 °C.min<sup>-1</sup>): a) Cristalização parcial a 75 °C, durante o primeiro resfriamento; b) cristalização a 66 °C durante o segundo aquecimento; c) crescimento de cristais em forma de agulhas a 162 °C, durante o segundo aquecimento; e d) transição para o estado isotrópico a 169 °C, durante o segundo aquecimento. .... **98**
- Figura 30.** Termograma do composto 50j (Hx) obtido por DSC a 10 °C.min<sup>-1</sup>. a) 1° ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho) – análise realizada à temperatura ambiente; b) 1° ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho) – análise realizada à baixa temperatura. .... **99**
- Figura 31.** Imagem do composto 50k (Hexil) líquido a temperatura ambiente. .... **100**
- Figura 32.** a) Espectro de absorção de 50e (Bu) em solução com diferentes tempos de exposição à luz UV (fotoisomerização *E-Z*); b) espectro referente a fotoisomerização de volta *Z-E* para 50e (Bu). c) espectro de absorção de 50g (*i*-Bu) em solução com diferentes tempos de exposição à luz UV (fotoisomerização *Z-E*); d) espectro referente a fotoisomerização de volta *Z-E* para 50g (*i*-Bu). .... **101**
- Figura 33.** Gráficos de absorvidade molar da banda de transição  $\pi-\pi^*$  em função do tempo de exposição para excitação (*E-Z*) e para relaxamento (*Z-E*) de (a) 50e (Bu) e 50g (*i*-Bu); e (b) 50j (Hx) e 50k (EtHx). .... **103**

## Lista de Tabelas

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1.</b> Moléculas-alvo a partir dos derivados do ácido naftileno-1,5-digloxiílico e do ácido crisenileno-1,7-digloxiílico como blocos de construção central. ....  | <b>51</b> |
| <b>Tabela 2.</b> Primeiros potenciais de oxidação e redução, valores das energias de HOMO e LUMO, <i>band gaps</i> eletroquímico e óptico.....                              | <b>76</b> |
| <b>Tabela 3.</b> Moléculas-alvo a partir dos derivados do ácido naftileno-1,4-digloxiílico e do ácido crisenileno-6,12-digloxiílico como blocos de construção central. .... | <b>82</b> |
| <b>Tabela 4.</b> Transições térmicas e temperaturas de decomposição dos compostos 3a-l.<br>.....  | <b>94</b> |

## Lista de Esquemas

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Esquema 1.</b> Síntese de fenacenos via reação de Wittig seguido por fotociclização oxidativa. <sup>39</sup> .....  | <b>32</b> |
| <b>Esquema 2.</b> Obtenção dos compostos [7]fenaceno funcionalizados com cadeias <i>n</i> -pentil e <i>tert</i> -butil. ....   | <b>33</b> |
| <b>Esquema 3.</b> Obtenção do [6]fenaceno-tetracarboxidiimida via reação de Perkin. <sup>45</sup> .....  | <b>34</b> |
| <b>Esquema 4.</b> Reação de Perkin para a obtenção da Cumarina. <sup>47</sup> .....  | <b>34</b> |
| <b>Esquema 5.</b> Esquema geral da reação de Perkin.....   | <b>35</b> |
| <b>Esquema 6.</b> Esquema geral da reação glioxílica de Perkin seguida por esterificação. ....   | <b>36</b> |
| <b>Esquema 7.</b> Proposta de mecanismo para a reação de Perkin glioxílica – Parte 1: obtenção do anidrido maléico. ....   | <b>36</b> |
| <b>Esquema 8.</b> Proposta de mecanismo para a reação de Perkin glioxílica – Parte 2: obtenção do maleato final (“diesterificação”). ....  | <b>37</b> |
| <b>Esquema 9.</b> Proposta de mecanismo para obtenção de imida <i>in situ</i> via reação de Perkin.....  | <b>38</b> |
| <b>Esquema 10.</b> Diferentes rotas sintéticas para grafitação dos produtos Perkin. ....   | <b>39</b> |
| <b>Esquema 11.</b> Isomerização reversível <i>E-Z</i> do azobenzeno sob ação da luz. A reação direta é tipicamente gerada pela ação da luz UV, enquanto que a inversa usa luz visível ou calor. .... | <b>40</b> |
| <b>Esquema 12.</b> Retrossíntese do composto [12]Fenaceno tetracarboxi-funcionalizado (25). ....   | <b>52</b> |
| <b>Esquema 13.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos intermediários-chave 7 e 8. ....   | <b>55</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Esquema 14.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos blocos de construções centrais 1 e 2.....  | <b>57</b> |
| <b>Esquema 15.</b> Obtenção do composto 16. Detalhes da reação de 6 com <i>t</i> -BuLi e dietiloxalato.....  | <b>57</b> |
| <b>Esquema 16.</b> Rota sintética para a obtenção do composto ácido arilacético 4.....   | <b>58</b> |
| <b>Esquema 17.</b> Síntese do composto 5.....  | <b>58</b> |
| <b>Esquema 18.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos compostos 17, 19 e 21 via reação de Perkin.....  | <b>59</b> |
| <b>Esquema 19.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos bismaleatos 18, 20 e 22 via reação de Perkin.....  | <b>60</b> |
| <b>Esquema 20.</b> Sínteses dos compostos 23 e 25.....   | <b>63</b> |
| <b>Esquema 21.</b> Tentativa sintética para obtenção do composto 27.....   | <b>64</b> |
| <b>Esquema 22.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos Fenacenos-tetracarboxilatos 24 e 26.....   | <b>65</b> |
| <b>Esquema 23.</b> Síntese do composto 28.....   | <b>65</b> |
| <b>Esquema 24.</b> Esquema sintético para obtenção do [14]fenaceno com oito grupos ésteres publicado por Naullet <i>et al.</i> <sup>54</sup> ..... | <b>68</b> |
| <b>Esquema 25.</b> Esquema sintético para obtenção da tetracarboxidiimida 29.....  | <b>68</b> |
| <b>Esquema 26.</b> Esquema sintético para obtenção da tetracarboxidiimida 30.....  | <b>69</b> |
| <b>Esquema 27.</b> Esquema sintético para a obtenção da tetracarboxidiimida 31.....  | <b>69</b> |
| <b>Esquema 28.</b> Esquema sintético para a obtenção da tetracarboxidiimda 32.....   | <b>69</b> |
| <b>Esquema 29.</b> Rota sintética para a obtenção do ácido naftileno-1,4-diglicólico (33).<br>.....  | <b>83</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Esquema 30.</b> Rotas sintéticas para a obtenção das moléculas-alvo a partir do ácido naftileno1,4-diglicólico..... | <b>84</b> |
| <b>Esquema 31.</b> Rotas sintéticas para a obtenção dos compostos 45 e 46. ....  | <b>85</b> |
| <b>Esquema 32.</b> Rota sintética para a obtenção das moléculas-alvo.....  | <b>89</b> |

## Lista de Siglas e Abreviaturas

1º Ox. – Primeiro Potencial de Oxidação

1º Red. – Primeiro Potencial de Redução

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

Å – Ångström

$\delta$  – Deslocamento Químico

$\lambda$  – Comprimento de Onda

br – Sinal Largo (*broad*)

CLs – Cristais Líquidos

CLDs – Cristais Líquidos Discóticos

Col – Mesofase Colunar

Col<sub>h</sub> – Mesofase Colunar Hexagonal

Col<sub>r</sub> – Mesofase Colunar Retangular

CV – Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry*)

d – Duplete

dd – Duplo Duplete

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial (*Differential Pulse Voltammetry*)

FETs – Transistores de Efeito de Campo (*Field Effect Transistors*)

$h$  – Constante de Planck ( $h = 4,136 \times 10^{-15}$  eV.s)

GNRs – Nanofitas de grafeno (*Graphene Nanoribbons*)

GO – Óxido de grafeno (*Graphene Oxide*)

GQD – Pontos Quânticos de Grafeno (*Graphene Quantum Dots*)

HAPs – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

m – Multipleteo

N<sub>D</sub> – Mesofase Nemática Discótica

OFETs – Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (*Organic Field Effect Transistors*)

OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light Emitting Diodes*)

OPVCs – Células Orgânicas Fotovoltaicas (*Organic Photovoltaic Cells*)

OSCs – Células Solares Orgânicas (*Organic Solar Cells*)

ppm – Parte por Milhão

q – Quarteto

quin – Quinteto

s – Singleto

t – Tripleto

TMS – Trimetilsilano

UV/Vis – Região do Ultravioleta e Vísivel

# Capítulo 1: Introdução

## 1 Introdução

A habilidade em formar estruturas e redes versáteis torna o carbono um dos elementos-chave da vida e das ciências dos materiais. O carbono exibe sua diversidade com seus alótropos, e quando combinados com outros elementos químicos oferece uma infinita arquitetura estrutural. É considerado a espinha dorsal da química orgânica e bioquímica.<sup>1</sup> As propriedades químicas e físicas de moléculas orgânicas estão intimamente relacionadas com as suas estruturas, as quais são definidas pela natureza, força de interações intermoleculares e suas interações intramoleculares.

O desenvolvimento da nanotecnologia usando materiais orgânicos é uma das histórias mais excitantes de nossos tempos. Os avanços na química sintética e nos métodos para investigação e manipulação estrutural de novos materiais proporcionaram grandes progressos no campo dos nanomateriais orgânicos, assim como suas aplicações em eletrônica orgânica.<sup>2</sup>

A capacidade de controlar a função no nível molecular por meio de estímulos externos é um dos principais requisitos para o desenvolvimento de dispositivos e materiais “inteligentes”. Em particular, o uso da luz como um disparador oferece vantagens distintas, por ser um estímulo não invasivo que pode ser manipulado precisamente pela óptica moderna para fornecer resolução temporal e espacial extraordinária.<sup>3</sup>

Os materiais orgânicos têm atraído uma grande atenção como camadas ativas em transistores de efeito de campo (OFETs – do inglês “*Organic Field-Effect Transistors*”) e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – do inglês “*Organic Light-Emitting Diodes*”), devido a sua flexibilidade mecânica, peso leve, larga área de cobertura, propriedade ambipolar, além de processo de fabricação de baixo custo e à temperaturas mais baixas. Neste contexto, os compostos aromáticos policíclicos fundidos que possuem um sistema  $\pi$ -conjugado estendido estão em crescente desenvolvimento em virtude de suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos.

A funcionalização destes materiais orgânicos, como a inserção de grupos fotorresponsivos, grupos elétron doadores e/ou aceitadores, heteroátomos, dentre outros, agregam novas características as moléculas, por exemplo fases líquido cristalinas, e deste modo possibilitam as mais diversas aplicações, a partir da obtenção de compostos com diferentes propriedades químicas e físicas.<sup>4-6</sup>

A busca por novos materiais que apresentem propriedades eletrônicas associadas à sua topologia de ligação  $\pi$  faz dos acenos objeto de intensas pesquisas. Alguns estudos sobre as propriedades semicondutoras de homólogos maiores, revigoraram a pesquisa neste campo, o que proporcionou o desenvolvimento de novos métodos de funcionalização, síntese e purificação, assim como a fabricação de componentes eletrônicos orgânicos.<sup>7</sup>

Os policíclicos  $\pi$ -conjugados incluindo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e seus análogos heterocíclicos têm sido estudados intensivamente no campo da química sintética e da ciência dos materiais, devido à sua interessante variação estrutural, propriedades eletrônicas e foto-físicas versáteis, estruturas com empacotamento variado, e uma ampla aplicação em dispositivos eletrônicos.<sup>5, 8-9</sup> Os HAPs são moléculas orgânicas caracterizadas por dois ou mais anéis benzênicos, compartilhando pelo menos dois átomos de carbono.<sup>10</sup>

## 1. 1 Materiais Orgânicos Funcionais

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais para aplicações específicas tornou-se um grande desafio para os pesquisadores, que procuram, através de diversas pesquisas, atender as demandas tecnológicas globais. Para alcançar tal objetivo, a comunidade científica vem dedicando especial atenção na elaboração de novas rotas para projetar e sintetizar materiais que possuam propriedades desejáveis. E, nessa direção, esforços foram realizados para introduzir materiais de funcionalidade superiores baseados em uma combinação de múltiplos componentes.<sup>11</sup>

Um material funcional poderia ser definido como sendo preparado a partir de uma abordagem “alvo-motivado”, isto é, todas as suas propriedades são ajustadas e otimizadas para servir a uma finalidade específica.<sup>12</sup> São geralmente considerados como aqueles materiais que possuem propriedades nativas específicas requeridas

para várias aplicações modernas, como na geração de energia, armazenamento de energia, eletrônica, armazenamento de dados e sensores.

Materiais funcionais orgânicos constituem uma combinação de diversos campos, como nanotubos de carbono, polímeros auto-agregados, materiais moles, o estado sólido orgânico, construção de materiais quirais.<sup>13</sup> A estruturação desses materiais pode melhorar características funcionais específicas, e também resultar em novas propriedades físicas.

Para exibir a função, um material tem que possuir funcionalidade química e/ou física. Exemplos do primeiro são acidez/basicidade ou a capacidade de coordenar para metais. Exemplos típicos de funções físicas são propriedades elétricas e ópticas. Deve-se, além disso, notar que muitos materiais exibem sua função somente quando eles existem ou são montados em uma certa estrutura ou morfologia.<sup>12</sup>

Durante a última década, progressos substanciais foram feitos no entendimento das relações estrutura-função que governam o desempenho dos materiais no campo da eletrônica orgânica. Polímeros  $\pi$ -conjugados e moléculas pequenas, que podem ser processadas em solução sobre substratos de grandes áreas, são componentes-chave no desenvolvimento de novas tecnologias. À medida que o desempenho da eletrônica orgânica melhora com a nossa compreensão dos requisitos fundamentais para a sua operação, é possível vislumbrar seu uso futuro como alternativas econômicas de filme fino para sistemas convencionais baseados em silício e outros sistemas inorgânicos.<sup>14</sup>

## 1. 2 Nanografenos

O grafeno, uma monocamada de átomos de carbono fortemente compactados em uma rede hexagonal bidimensional planar, surpreendeu o mundo científico com suas propriedades excepcionais, que diferem de todos os outros alótropos de carbono descobertos até agora.<sup>15</sup> Sua extraordinária mobilidade eletrônica, combinada com sua alta estabilidade térmica e mecânica, inércia química, grande área superficial teórica, elasticidade e a possibilidade de modificar eletroquimicamente sua estrutura eletrônica, coloca o grafeno no topo da lista de candidatos para a desenvolvimento de novos nanomateriais para uma infinidade de aplicações, incluindo eletrônica

molecular, biossensores, sensores ambientais e nanodispositivos de armazenamento de energia.<sup>16</sup>

O grafeno pode ser considerado como um dos materiais mais interessantes e versáteis para aplicações práticas, pois exhibe excelentes propriedades de transporte de carga, elevada área de superfície específica, alta condutividade térmica e resistência mecânica incomparável. No entanto, na forma de uma folha bidimensional, o grafeno é um semicondutor de intervalo de banda zero, o que limita seu uso como um componente ativo em dispositivos eletrônicos tradicionais. Para abrir o gap, diferentes estratégias de confinamento quântico foram desenvolvidas.<sup>17</sup>

Existem diversos derivados do grafeno, como as nanofitas de grafeno (GNRs – do inglês “*Graphene Nanoribbons*”), óxido de grafeno (GO – do inglês “*Graphene Oxide*”), pontos quânticos de grafeno (GQD – do inglês “*Graphene Quantum Dots*”). Estes por sua vez, são chamados de nanografenos. Os nanografenos são definidos como porções finitas de grafeno de tamanho variável, cujas bordas são geralmente funcionalizadas por átomos de hidrogênios.<sup>18</sup> Nanografenos apresentam de 1 a 100 nm de tamanho. Os GNRs são membros da família dos nanografenos com larguras de 10 nm e proporções grandes. As propriedades dos nanografenos são largamente determinados pelas suas características estruturais, incluindo comprimento, largura, borda estrutura e tipos de defeito. Por exemplo, *armchair* e *zigzag*, que são dois tipos de estrutura de borda nas GNRs, apresentam propriedades condutivas e semicondutivas, respectivamente.<sup>19</sup>

A formação de nanofitas de grafeno, que restringem a deslocalização de elétrons para uma dimensão, é provavelmente uma das abordagens mais promissoras. De fato, o *gap* de bandas de GNRs pode ser precisamente ajustado variando a configuração de largura e de margem, proporcionando aos GNRs uma vasta gama de propriedades optoeletrônicas.<sup>20</sup> As nanofitas de grafeno constituem um importante subgrupo de materiais baseados no grafeno com elevado tamanho. Em contraste com o grafeno, o qual tem plano infinito, as GNRs são limitadas pelas arestas.

A síntese *bottom-up* de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) grandes a partir de precursores de moléculas pequenas oferece um controle atômico interessante. Este controle estrutural permite a modificação de propriedades relacionadas sob demanda, por exemplo, restringir a rede 2D

(bidimensional) de grafeno em uma ou mais dimensões, como em nanofitas de grafeno, que pode levar ao controle do gap HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) – LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) em uma outra forma de material condutor.<sup>21</sup>

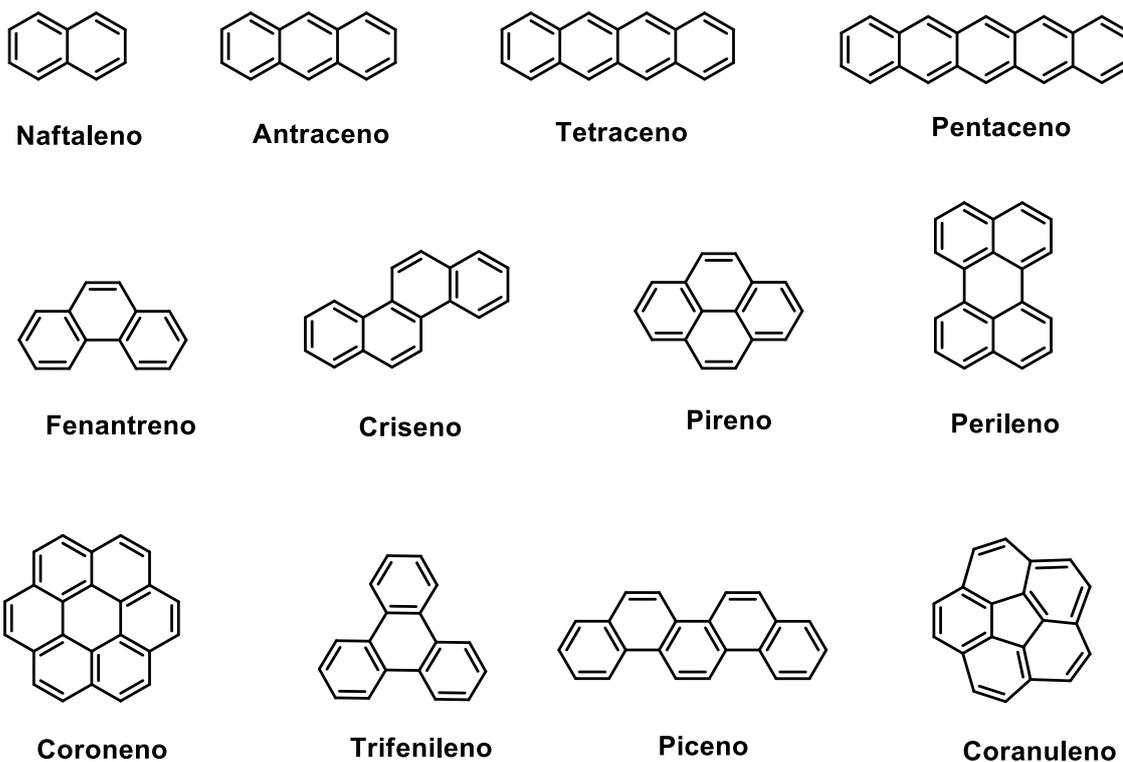
### 1. 3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Por mais de meio século, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) têm sido amplamente utilizados em eletrônica orgânica, como energia fotovoltaica, transistores de efeito de campo e células solares.<sup>22</sup> Interações intermoleculares  $\pi-\pi$  promovem a montagem de moléculas de HAP em pilhas colunares, e estas interações desempenham um papel crucial nas propriedades eletrônicas destes materiais. Além disso, a utilização de moléculas doadoras (D) ou aceitadoras (A) de elétrons, com diversas combinações, proporcionou uma variedade de materiais eletrônicos exóticos baseados em HAPs.<sup>23</sup>

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) consistem em anéis aromáticos fundidos, os quais não apresentam heteroátomos ou transportam substituintes.<sup>24</sup> Estes materiais descobertos no século XIX podem ser encontrados naturalmente no alcatrão, óleo e carvão. Eles são produzidos como subprodutos da combustão de combustíveis fósseis ou biomassa.

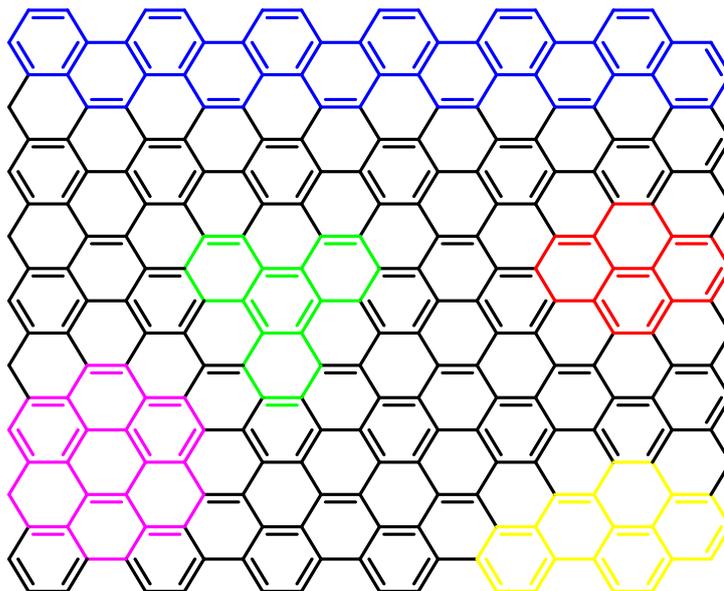
HAPs tornaram-se uma das classes de compostos mais importantes ao considerar diferentes aspectos da vida, e sem dúvida, estão entre a classe de compostos orgânicos mais bonitos e fascinantes.<sup>24-25</sup> Na figura 1 são mostrados alguns exemplos destes compostos poliaromáticos.

**Figura 1.** Exemplos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) pequenos.



Estes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos podem ser observados como subunidades de grafeno ou grafite<sup>16</sup> (ver figura 2) representam uma das classes de compostos mais intensamente estudados em química sintética e ciência dos materiais, devido ao seu sistema eletrônico  $\pi$  que proporciona a estes materiais propriedades eletroquímicas e ópticas interessantes, as quais são algumas das características moleculares mais confiáveis para o controle de vários comportamentos chave de materiais orgânicos.<sup>26</sup>

**Figura 2.** Ilustração de alguns HAPs como subunidades de grafeno – Fenaceno (azul), trifenileno (verde), pireno (vermelho), coroneno (magenta) e benzo[a]pireno (amarelo).



As propriedades de absorção óptica e emissão dos HAPs apresentam comportamento bastante característico – uma espécie de impressão digital – permite identificar inequivocamente um determinado composto, porque estas propriedades optoeletrônicas e químicas dependem em grande parte do tamanho e da geometria destas moléculas.<sup>22, 27</sup>

A química sintética dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e sistemas heteroaromáticos policíclicos relacionados tem atraído interesse crescente nas últimas décadas, devido suas propriedades intrínsecas e a versátil capacidade de funcionalização,<sup>28-29</sup> estes materiais apresentam alto potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos e fotovoltaicos.<sup>30-31</sup>

Os núcleos poliaromáticos circulares – como coroneno, hexabenzocoroneno, e seus derivados –, por exemplo, tem sido amplamente estudado devido suas propriedades eletro-ópticas. Outros materiais, como os derivados do perileno apresentaram excelentes valores de rendimento quântico.<sup>32-33</sup> Estas moléculas aromáticas policíclicas podem formar fases líquido cristalinas colunares estáveis através da incorporação de cadeias flexíveis, as quais são almejados para aplicações em dispositivos orgânicos, como em células fotovoltaicas orgânicas<sup>34</sup>, por exemplo, devido sua capacidade de automontagem e autocura.<sup>35-36</sup>

Em geral, as moléculas aromáticas podem ser projetadas para funcionar como semicondutores do tipo-p (doador, condutor de buracos) e do tipo-n (aceitador, condutor de elétrons). Uma ampla gama de semicondutores orgânicos tipo-p foi desenvolvida, muitas vezes apresentando desempenhos notáveis, enquanto o número de materiais tipo-n é atualmente limitado pela menor gama de estruturas moleculares adequadas e sua síntese muitas vezes complexa.<sup>30</sup>

Outros tipos de HAPs que vêm apresentando interessantes propriedades eletrônicas são os chamados Fenacenos. Estes materiais estão sendo bastante investigados para aplicações em transistores de efeito de campo, os FETs (do inglês – “*Field-Effect Transistors*”).<sup>37-38</sup>

#### 1. 4 Fenacenos

Fenantreno, criseno, piceno e fulmineno (figura 3) são os primeiros quatro membros dos compostos aromáticos policíclicos designados por Mallory *et al.*<sup>39</sup> como [n]Fenacenos. Os Fenacenos são definidos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com n anéis benzênicos fundidos em uma estrutura de *zig-zag* estendido.

**Figura 3.** Estruturas dos primeiros quatro membros dos HAPs.



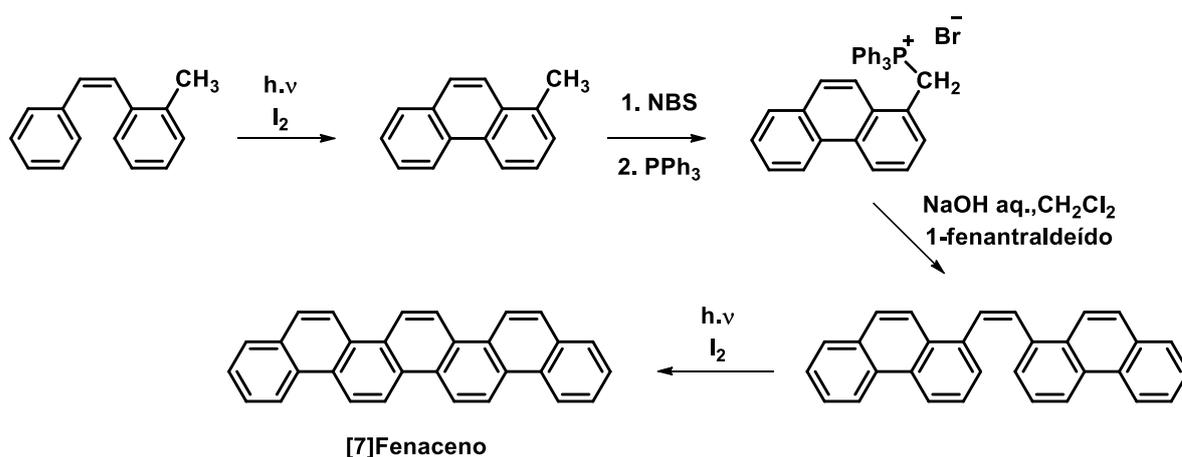
Os Fenacenos representam uma classe de hidrocarbonetos simples com atraentes propriedades físicas variando desde altas mobilidades de cargas até supercondutividade, combinando com uma grande variedade química que podem ser facilmente modificadas para a obtenção de blocos de construções.<sup>40</sup> Estes materiais são considerados candidatos promissores para aplicações em dispositivos orgânicos.

Kubozono e colaboradores publicaram em 2014<sup>37</sup>, 2015<sup>41</sup> e 2016<sup>38</sup>, a síntese e aplicação em FETs dos compostos [8] e [9]Fenacenos. Estes materiais apresentaram bons resultados neste tipo de dispositivo. Os autores reportam uma interessante relação entre a mobilidade destes transistores com o número de anéis da extensão

aromática destes materiais, quanto maior for a extensão melhores valores são obtidos. Com isso, eles sugerem a síntese de fenacenos maiores ( $n > 9$ ), o que pode proporcionar melhores valores de *band gap*, e conseqüentemente uma melhor performance em dispositivos eletrônicos.

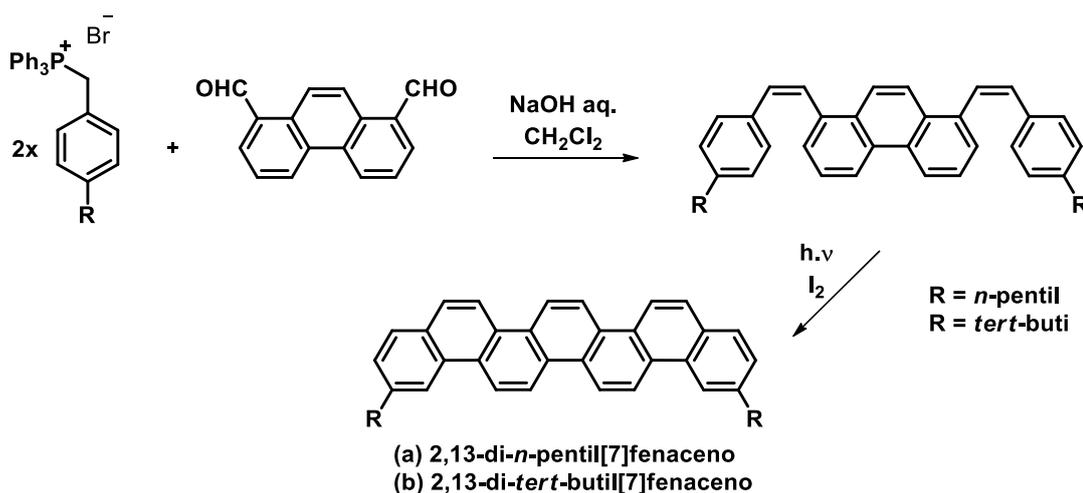
A proposta sintética mais amplamente utilizada para a síntese de Fenacenos consiste em condensação de Wittig seguidos por fotociclizações de precursores do fenantreno mono e bifuncionalizados (ver esquema 1), como publicado em 1996 por Mallory e seus colaboradores.

**Esquema 1.** Síntese de fenacenos via reação de Wittig seguido por fotociclização oxidativa.<sup>39</sup>



Porém, as sínteses de fenacenos estendidos com sete ou mais anéis benzênicos é dificultada devido à baixa solubilidade deste tipo de material em solventes orgânicos e os elevados pontos de fusão.

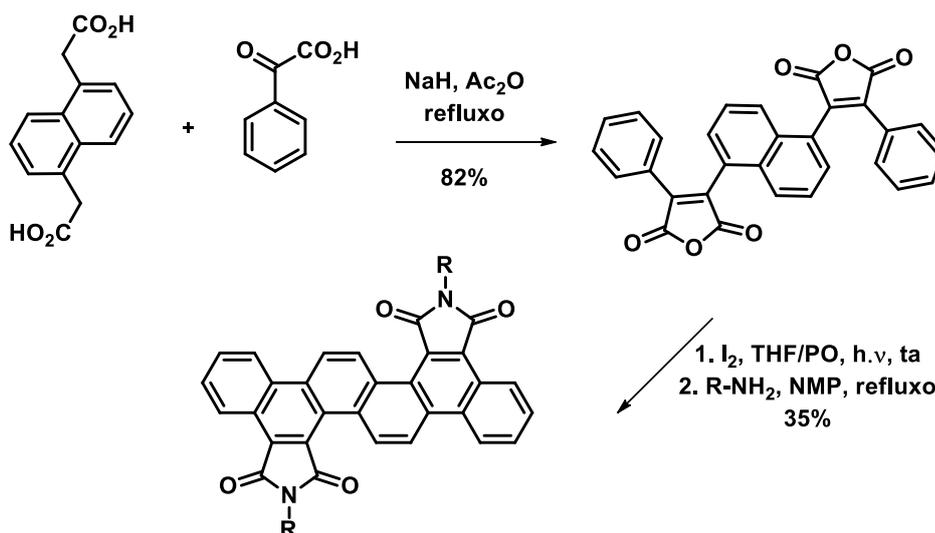
Uma alternativa proposta por Mallory *et al.* foi funcionalizar estes compostos com cadeias alquílicas. No artigo publicado em 1996, os autores inseriram no [7]Fenaceno grupos *n*-pentil e *tert*-butil, e conseguiram melhorar tanto a solubilidade do material como diminuir o ponto de fusão (ver esquema 2).<sup>39</sup> Em publicações posteriores do mesmo grupo, foram sintetizados novos derivados do [7]Fenaceno com a inserção de um maior número de grupos pentil<sup>42</sup>. Em 2001, foi sintetizado o [11]Fenaceno<sup>43</sup> (o maior composto desta classe até então) usando os grupos pentil e *tert*-butil.

**Esquema 2.** Obtenção dos compostos [7]fenaceno funcionalizados com cadeias *n*-pentil e *tert*-butil.

Uma alternativa sintética para a obtenção destes compostos seria a reação de Perkin. As condensações de Perkin entre ácidos arilenodigloxílico e ácidos arilacéticos seguidas por reações de esterificação branda *in situ*, leva a formação de arilenobis(arilmaleatos), estes bismaleatos podem sofrer fotociclicação oxidativa, e gerar tetraésteres arenotetracarboxílicos.<sup>35, 44</sup> Esta metodologia, se realizada com apropriados fragmentos, por exemplo os ácidos 1,5-naftilenodigloxílico e 1,7-crisenilenodigloxílico como blocos de construções centrais, podem levar a formação de Fenacenos substituídos com quatro grupos ésteres – importantes para a solubilidade. Além disso, estes grupos podem ser modificados, e deste modo obter os respectivos bis(alquilimidias).

O composto [6]Fenaceno-tetracarboxidiimida foi recentemente sintetizado utilizando procedimentos similares a partir do ácido 1,5-naftilenodiacético e o ácido fenilgloxílico<sup>45</sup> (esquema 3), assim como outros análogos alongados, os derivados do dinafto[1,2-1';2'-h]antraceno tetracarboxílico, obtidos por dupla desidrobromações catalisadas por paládio.<sup>46</sup>

**Esquema 3.** Obtenção do [6]fenaceno-tetracarboxidiimida via reação de Perkin.<sup>45</sup>

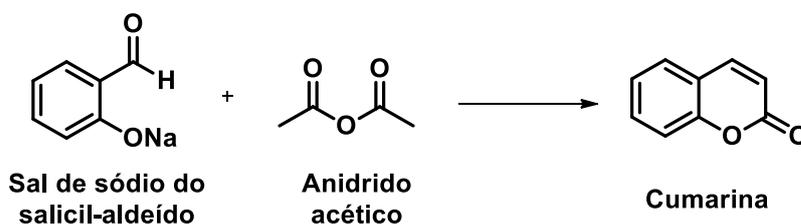


R-NH<sub>2</sub> = 2-octildodecano-1-amina; PO = óxido de perileno; NMP = *N*-metil-2-pirrolidina.

### 1. 5 Reação de Perkin

Em 1868, o químico britânico Sir William Henry Perkin<sup>47-48</sup> descreveu a síntese de cumarina aquecendo o sal de sódio salicil-aldeído com anidrido acético (esquema 4).

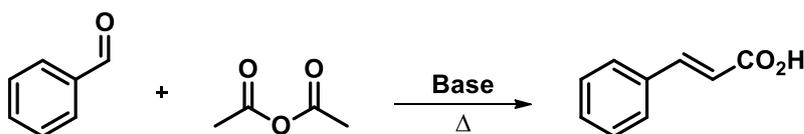
**Esquema 4.** Reação de Perkin para a obtenção da Cumarina.<sup>47</sup>



Um estudo mais aprofundado dessa reação levou à descoberta de um novo método para a preparação do ácido cinâmico e seus análogos, que ficou conhecida como reação de Perkin, também conhecida como condensação de Perkin ou síntese de Perkin.<sup>49</sup>

A reação de Perkin envolve a conversão de um aldeído aromático e um anidrido, na presença de uma base fraca, em ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (esquema 5).

Esquema 5. Esquema geral da reação de Perkin.



Uma vez que os ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados resultantes podem ser submetidos a uma variedade de transformações químicas, a condensação de Perkin oferece acesso indireto a vários outros tipos de compostos, tais como ariletilenos e acetilenos, arilacetaldeídos, ariletilaminas, e seus derivados. Diversas modificações e extensões da reação de Perkin serviram para ampliar o escopo e a utilidade da síntese original.<sup>50-51</sup>

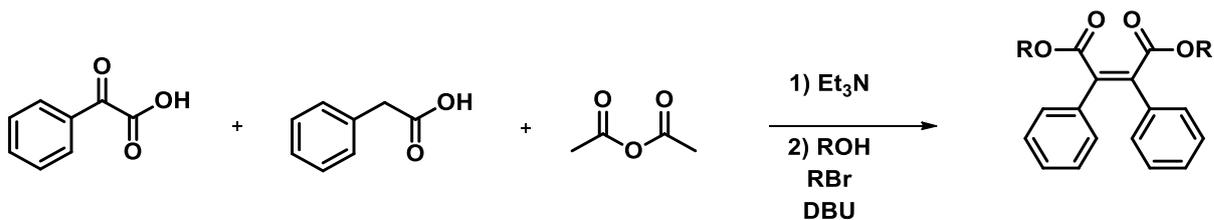
Uma destas modificações é a chamada reação glioxílica de Perkin, que foi proposta a partir do trabalho de Koelsch e Wawzonek<sup>52</sup>, os quais reagiram um sal do ácido fenilglioxílico, um ácido fenilacético em anidrido acético, ou seja, uma alteração da reação original de Perkin.

Em 1990, Fields e seus colaboradores<sup>53</sup> obtiveram o anidrido difenilmaléico com rendimento de 87% em três horas de reação. Observa-se que a função glioxílica, em relação ao aldeído, proporciona a funcionalização destes materiais, além de melhorar a sua reatividade.

### 1. 5. 1 Reação Glioxílica de Perkin

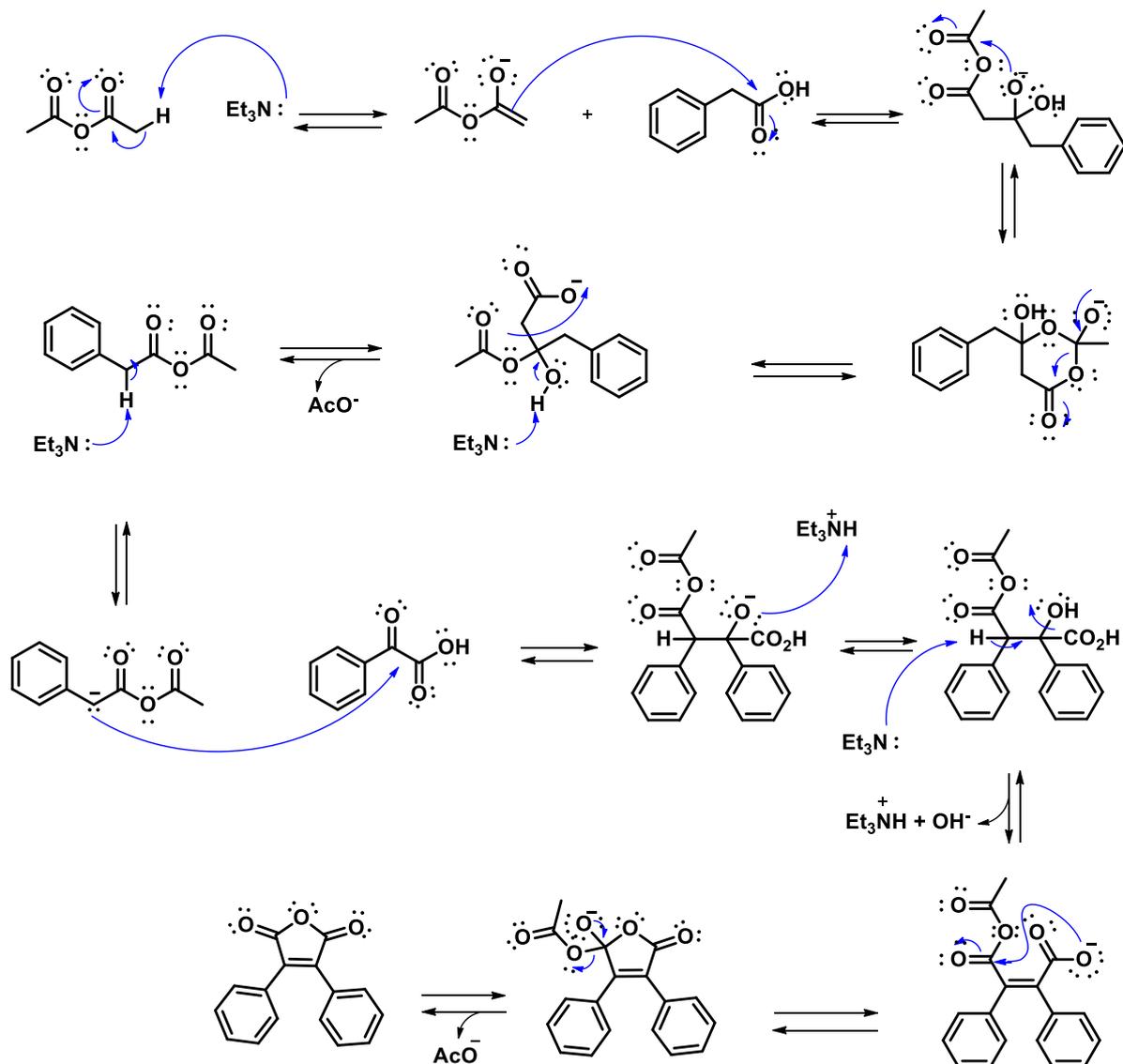
A reação Glioxílica de Perkin é uma condensação entre um ácido arilglioxílico e um ácido arilacético na presença de uma base e anidrido acético.<sup>53</sup> A partir desta reação um intermediário anidrido é obtido, porém a ausência de solubilidade e a reatividade em relação a água e funções nucleofílicas tornam sua utilização pouco conveniente. Para obter compostos com uma melhor solubilidade e menos reativo, o anidrido maléico é substituído por dois grupos estéres (ver esquema 6).

**Esquema 6.** Esquema geral da reação glioixílica de Perkin seguida por esterificação.



Tanto o mecanismo da reação de Perkin tradicional quanto da Perkin glioixílica não são completamente elucidados. No esquema 7 é apresentada uma proposta de mecanismo para a reação glioixílica de Perkin – parte 1: obtenção do anidrido maléico.

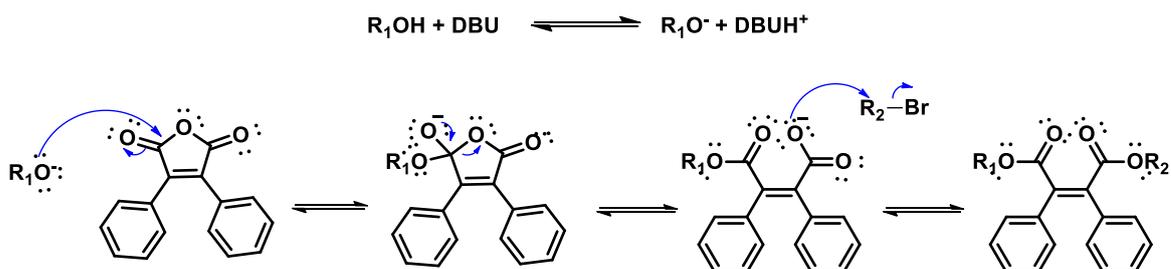
**Esquema 7.** Proposta de mecanismo para a reação de Perkin glioixílica – Parte 1: obtenção do anidrido maléico.



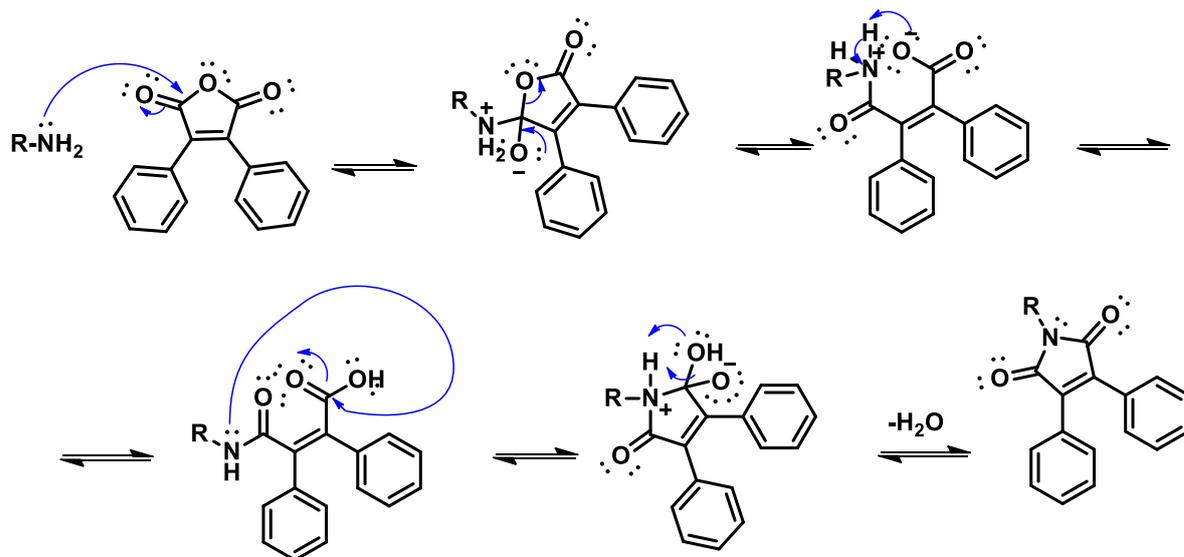
O mecanismo inicia com a formação do enolato anidrido, este por sua vez ataca o carbono carbonílico do ácido arilacético, que após eliminação de acetato gera o anidrido fenil acético; em seguida, a base abstrai um próton formando a espécie aniônica que ataca a carbonila mais eletrofílica do ácido fenilgloxílico, o intermediário formado sofre reação de eliminação,<sup>54</sup> para estabelecer a dupla ligação entre os anéis aromáticos. Após a etapa de ciclização intramolecular, o anidrido maléico intermediário é obtido, com eliminação de acetato.

No esquema 8, é mostrado o mecanismo da reação glioixílica de Perkin, a etapa de obtenção dos maleatos a partir do anidrido maléico. A esterificação *in situ* ocorre a partir de um álcool alquílico e de um halogenoalcano na presença de DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno). Inicialmente o DBU remove o próton do álcool originando a espécie alcóxido, que por sua vez ataca o anidrido, induzindo a sua abertura. Após esta etapa, ocorre a substituição pelo halogenoalcano, e a obtenção do maleato de alquila. Através desta metodologia é possível obter tantos ésteres simétricos ( $R_1 = R_2$ ) quanto ésteres assimétricos ( $R_1 \neq R_2$ ).

**Esquema 8.** Proposta de mecanismo para a reação de Perkin glioixílica – Parte 2: obtenção do maleato final (“diesterificação”).



A partir da mesma metodologia é possível obter imidas *in situ*, neste caso os reagentes anteriores são substituídos por uma amina primária. O mecanismo proposto para esta etapa é apresentado no esquema 9.

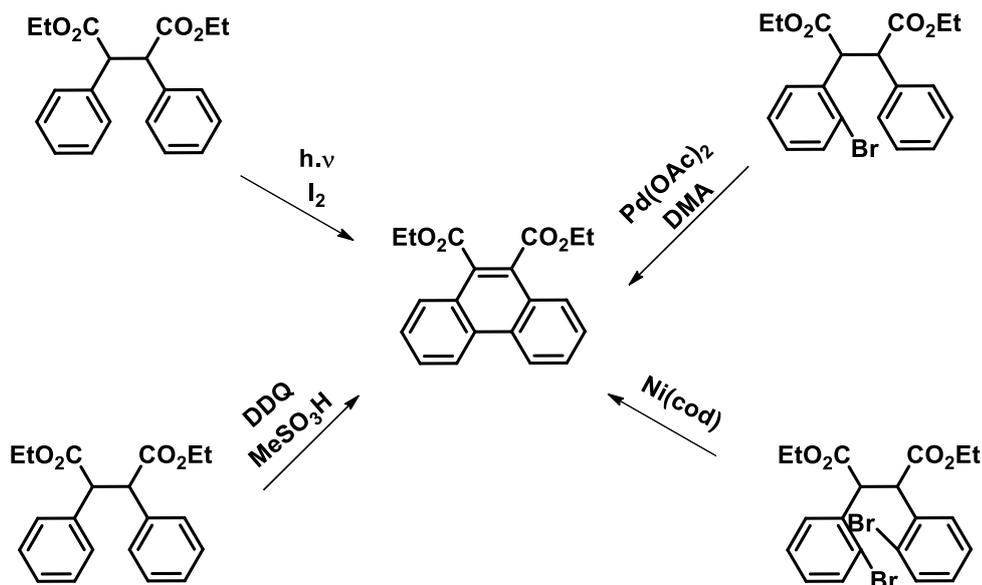
**Esquema 9.** Proposta de mecanismo para obtenção de imida *in situ* via reação de Perkin.

A amina primária faz a adição nucleofílica para abrir o anidrido. Após prototropia, o nitrogênio da amida formada pode então reagir com o ácido carboxílico restante para formar a imida depois da eliminação de uma molécula de água. Também é possível ir de diéster para imide porque em alguns casos, a sequência de Perkin pode ser melhor andar em termos de rendimento, formando os ésteres como a imida.

Bock e Durola<sup>55</sup> desenvolveram e otimizaram a reação glicóxica de Perkin como uma ferramenta versátil para a síntese de arenos policíclicos carboxi-funcionalizados, os quais podem originar derivados de ésteres ou imidas diarilmaléicos.

### 1. 5. 2 Grafítização

Para a obtenção das moléculas rígidas, ou seja, para formar as ligações C-C dos anéis aromáticos e obter derivados diarenofálticos, diversas metodologias podem ser empregadas. Estas ciclizações intermoleculares podem ser realizadas por meio de fotociclizações<sup>54, 56-57</sup>, reações de Scholl,<sup>36, 58</sup> e desidrobrominação catalisada por paládio ou níquel<sup>35, 46, 59</sup> (ver esquema 10).

**Esquema 10.** Diferentes rotas sintéticas para grafitação dos produtos Perkin.

Neste trabalho, foram utilizadas fotorreações oxidativas para a obtenção dos compostos finais. As reações fotoquímicas são caracterizadas pelo fato de estados eletronicamente excitados estarem envolvidos. Essas configurações eletrônicas são geradas pela absorção de fótons, e como consequência, a excitação eletrônica altera substancialmente a reatividade dos compostos químicos.<sup>60</sup> Como a reatividade química é determinada pela configuração eletrônica, a excitação eletrônica também amplia consideravelmente o espectro de reações para diversas classes de compostos. Portanto, as fotorreações são frequentemente aplicadas à síntese orgânica.<sup>61</sup>

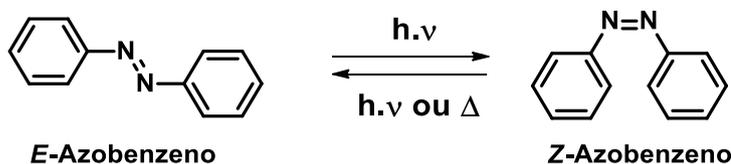
## 1. 6 Azobenzenos

Os compostos azo são uma classe de compostos químicos que apresentam um par de átomos de nitrogênio, simétrico ou assimetricamente substituído, ligados por uma dupla ligação ( $-N=N-$ ). A molécula aromática mais simples é o azobenzeno, onde dois anéis fenílicos são conectados pelo grupo azo. É considerada uma molécula 'mãe' para uma ampla classe de compostos azóicos aromáticos.<sup>62</sup>

Atualmente, a fotoquímica dos azobenzenos é o foco principal das pesquisas nesta área. A excitação destas moléculas pela luz ultravioleta (UV) permite uma isomerização extremamente rápida e eficiente da configuração *E* para *Z* (*trans* para *cis*). Os azobenzenos apresentam dois estados isoméricos: a configuração *E* (*trans*),

termodinamicamente mais estável; e a configuração **Z** (*cis*). A isomerização **E-Z** (*trans-cis*) ocorre sob irradiação com luz UV. E o retorno, **Z-E** (*cis-trans*) pode ser térmico ou sob luz visível, devido à estabilidade termodinâmica do isômero **E** (ver esquema 11).

**Esquema 11.** Isomerização reversível **E-Z** do azobenzeno sob ação da luz. A reação direta é tipicamente gerada pela ação da luz UV, enquanto que a inversa usa luz visível ou calor.



Na configuração *trans*, o azobenzeno é totalmente conjugado através da ligação N = N. Entretanto na isomerização para *cis* ocorre a interrupção dessa conjugação, o que leva à deformação e faz com que os anéis aromáticos girem para fora do plano. Quando isomerizado, os pares de nitrogênio solitários são forçados a ficar no mesmo plano, e em combinação com as interações estéricas dos substituintes do anel, faz com que a forma *trans* (**E**) seja mais estável por aproximadamente 50 KJ.mol<sup>-1</sup> com uma barreira de energia para o estado fotoexcitado (barreira à isomerização) na ordem de aproximadamente 200 KJ.mol<sup>-1</sup>.<sup>62</sup> Há exceções a essa regra, e há exemplos para os quais o isômero *cis* é a conformação termodinamicamente favorecida. A conexão dos substituintes arila, por exemplo, pode forçar um azobenzeno a permanecer no estado *cis* até que seja isomerizado a *trans* pela luz.<sup>63</sup>

A isomerização pode ser ajustada a uma ampla gama de comprimentos de onda através da incorporação de vários grupos funcionais.<sup>64</sup> Além disso, as propriedades do **Z**-azobenzeno são geralmente significativamente diferentes do isômero **E**, o que levou à exploração dessa classe de moléculas. As propriedades que sofrem alterações incluem polaridade, volume molecular e, como resultado da modificação no grau de conjugação, uma mudança na absorção da luz. Por exemplo, um composto **E** pode apresentar propriedade líquida cristalina enquanto que seu isômero **Z** gera a perda de fase.<sup>65</sup>

As bandas de transição eletrônica mais comumente observadas para os azobenzenos são encontradas em torno de 320 – 350 nm para a banda  $\pi-\pi^*$  e cerca de 400 – 450 nm para a banda  $n-\pi^*$ , e são intrinsicamente conectadas a fotoisomerização destes compostos. Os isômeros *E* apresentam banda  $\pi-\pi^*$  intensa e uma banda  $n-\pi^*$  de baixa intensidade; para os isômeros *Z*, a banda de absorção  $\pi-\pi^*$  é menos intensa e pode sofrer deslocamento para um menor comprimento de onda, dependendo dos substituintes (280 – 320 nm), enquanto que a banda  $n-\pi^*$  torna-se mais forte.

No isômero *E* (*trans*), a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) da banda  $\pi-\pi^*$  é muito maior que o da banda  $n-\pi^*$  – na ordem de  $10^4$  e  $10^2$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectivamente – devido a última transição ser de simetria proibida.<sup>66-67</sup>

O azobenzeno e seus derivados têm uma extensa história em química sintética, e apresentam uma ampla gama de aplicações.<sup>68</sup> Originalmente arquitetados como corantes, os azobenzenos também têm sido utilizados em fotointerruptores moleculares,<sup>69</sup> interruptor liga/desliga para reatividade química,<sup>3</sup> máquinas moleculares,<sup>70</sup> ligantes em macromoléculas biológicas,<sup>71</sup> ligantes,<sup>72</sup> polímeros,<sup>73</sup> cristais líquidos,<sup>74</sup> e etc.

A versatilidade sintética e as diversas possíveis aplicações dos azocompostos, tornam estes materiais atraentes tanto para a comunidade científica quanto para o campo industrial. Na área dos cristais líquidos, por exemplo, a funcionalização destes materiais moles com grupos azos permitem um controle da fase líquido cristalina, e podem ser utilizados diretamente na obtenção dos mesógenos ou podem ser dopados em moléculas maiores ou compostos poliméricos.

## 1. 7 Cristais Líquidos

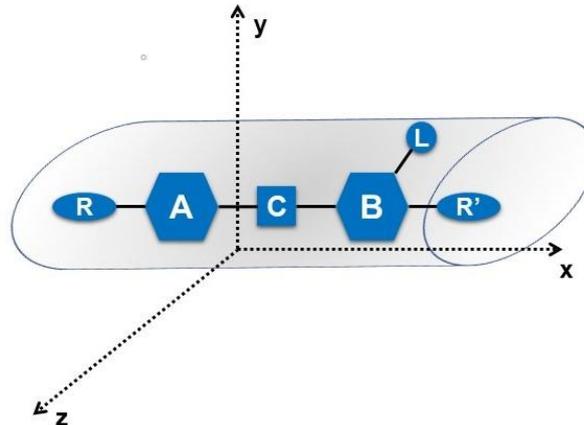
Os cristais líquidos (CLs) são materiais moles funcionais automontados de natureza dinâmica, que apresentam tanto ordem quanto mobilidade em níveis moleculares, supramoleculares e macroscópicas.<sup>75</sup> Eles são definidos como “toda organização molecular que combinam ordem e fluidez”, ou seja, representam um estado intermediário entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico.<sup>76</sup>

Entre os vários materiais macios funcionais, os cristais líquidos colunares merecem atenção especial devido à sua capacidade para formar superestruturas altamente ordenadas unidimensional (1D) que podem ser utilizados para aplicações em eletrônica orgânica – OLEDs, OFETs e OPVCs (do inglês – “Organic *Photovoltaic Cells*”).<sup>77-78</sup>

Os CLs podem ser divididos em duas grandes classes: os CLs termotrópicos (CLTs) e os CLs liotrópicos.<sup>79</sup> Os termotrópicos são formados por moléculas com elevada anisometria de forma, e a unidade geradora de mesomorfismo é a própria molécula. Como o próprio nome indica a formação da fase (ou mesofase) líquido cristalina é dependente da temperatura. Estes materiais podem apresentar comportamento enantiotrópico – a fase líquido cristalina é observada tanto no aquecimento quanto no resfriamento do material –, e monotrópico – o composto apresenta mesofase apenas durante o resfriamento. Esta classe se subdivide em duas: os CLTs calamíticos e os CLTs discóticos [ou simplesmente cristais líquidos discóticos (CLDs)].

Os CLTs calamíticos são formados por moléculas alongadas em forma de haste (bastão – do inglês “rod-like”), conferindo uma elevada anisometria geométrica. Estas moléculas geralmente apresentam núcleos rígidos centrais **A** e **B**, que podem ser anéis aromáticos, heteroaromáticos ou heterocíclicos. Estes podem ser ligados por grupos conectores (**C**), podendo-se destacar os grupos éster (– COO –), amida (– CONH –), azo (– N = N –), e ligações triplas (– C ≡ C –), ou ainda podem ser ligados diretamente. As unidades terminais (**R** e **R'**) são frequentemente longas cadeias alifáticas, ligadas diretamente ao anel ou através de ligação do tipo éter (-OR-); ou grupos compactos, como nitro, ciano e halogênios. O grupo lateral (**L**) pode ser utilizado com o objetivo de promover um melhoramento das propriedades líquido cristalinas (ver figura 4).

**Figura 4.** Representação ilustrativa da anisotropia geométrica ( $x \gg y, z$ ) e da estrutura de uma molécula de CLT calamítico.



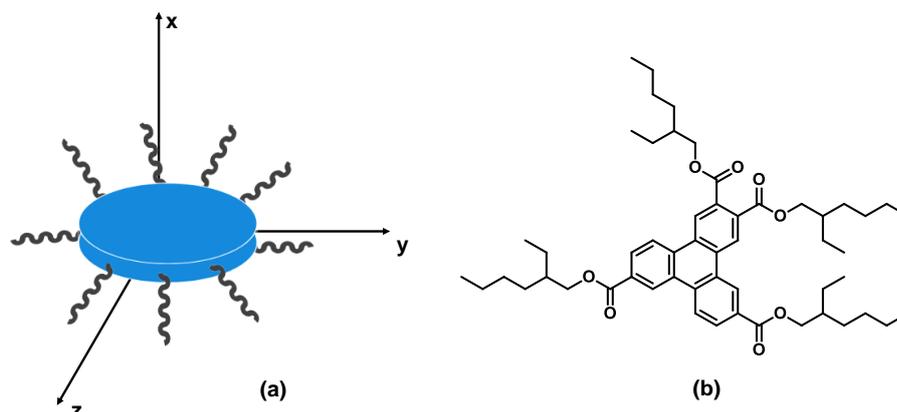
Fonte: Adaptado de Westphal, 2013.<sup>80</sup>

Os CLTs calamíticos geralmente exibem dois tipos de mesofases: nemática e esmética. A fase nemática, representada pela letra **N**, é a menos ordenada de todas as mesofases calamíticas, apresentando apenas ordem orientacional. Esta é considerada a fase mais importante do ponto de vista tecnológico, devido a sua larga utilização nos displays desenvolvidos nas últimas décadas.

Quando comparadas a fase **N**, as fases esméticas (**Sm**) apresentam, além da ordem orientacional de longo alcance, também ordem posicional de curto alcance, por esta razão, as moléculas organizam-se em camadas.<sup>81</sup> Destas as mais observadas são as mesofases esmética A (**SmA**) – com os longos eixos moleculares orientados perpendiculares ao plano das camadas – e a esmética C (**SmC**) – com arranjo molecular que apresenta um ângulo de inclinação  $\theta$  em relação à normal da camada.

Os CLDs apresentam uma unidade central planar – em geral aromáticos – ligado a cadeias periféricas – que conferem fluidez ao mesógeno (molécula) –, estas moléculas exibem uma anisotropia geométrica semelhante a discos.<sup>82</sup> Na figura **5a** é mostrado uma ilustração de uma molécula discótica; e na figura **5b**, um exemplo de molécula discótica com mesofase colunar hexagonal a temperatura ambiente<sup>83</sup> é apresentada.

**Figura 5. (a)** Representação ilustrativa de uma molécula discótica ( $x, z \gg y$ ). **(b)** Exemplo de uma molécula discótica<sup>83</sup>.



Assim como os CLTs calamíticos, os cristais líquidos discóticos podem exibir vários tipos de mesofases, com variado grau de organização. As duas principais são as fases: nemática discótica (**N<sub>D</sub>**) e colunar (**Col**).

Dependendo do sistema de organização, as mesofases colunares podem ser classificadas em colunar: hexagonal (Col<sub>h</sub>), retangular (Col<sub>r</sub>) ou oblíqua (Col<sub>ob</sub>). Entre estas três a mais comumente encontrada é a mesofase colunar hexagonal, a qual é caracterizada pelo empacotamento hexagonal das moléculas. Esta fase pode apresentar uma orientação homeotrópica das moléculas – onde suas colunas estão perpendiculares à superfície – este tipo de alinhamento é interessante e promissor para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas.<sup>77</sup>

A automontagem controlada de moléculas  $\pi$  conjugadas em arquiteturas supramoleculares ordenadas é um tema de crescente interesse de pesquisa para a adequação das suas funcionalidades e para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos. A indução de propriedades líquido cristalinas em materiais  $\pi$  conjugados é uma das abordagens promissoras para controlar os processos de auto-organização e automontagem molecular e, conseqüentemente, melhorar as propriedades dinâmicas e anisotrópicas.<sup>84</sup>

Com base no que foi previamente exposto, o presente trabalho consiste na síntese e caracterização de compostos funcionalizados derivados do Fenaceno e do Azobenzeno, assim como na caracterização e estudos eletro-ópticos destes materiais para possíveis aplicações em eletrônica orgânica.

# Capítulo 2:

# Objetivos

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar compostos tetracarboxi-funcionalizados, e investigar as propriedades térmicas e optoeletrônicas para possíveis aplicações em eletrônica orgânica.

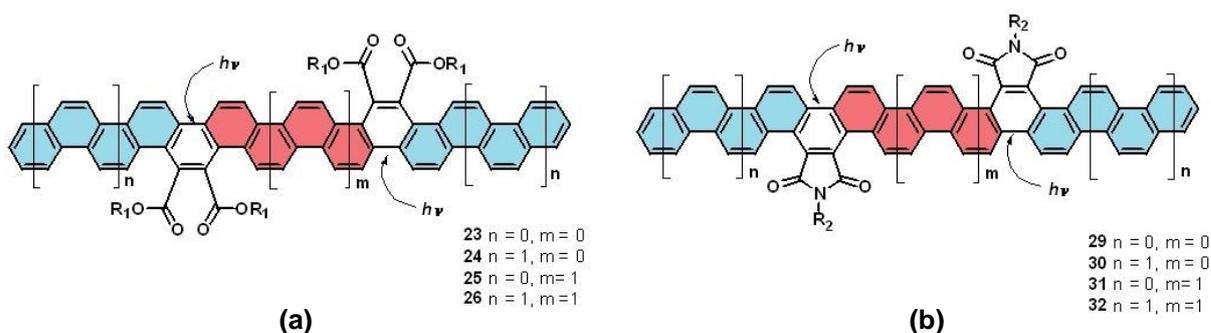
### 2.2 Objetivos Específicos

O objetivo geral deste trabalho será alcançado mediante os seguintes objetivos específicos:

#### Série 1: Fenacenos-tetracarboxi-funcionalizados

- Sintetizar os blocos de construções derivados do criseno e naftaleno;
- Sintetizar os fenacenos-tetracarboxi-funcionalizados (ésteres e diimidas, ver figura 6) a partir de reações glicoxílica de Perkin e fotociclizações oxidativas, e deste modo, obter fenacenos com um número maior de anéis aromáticos fundidos (com 12 e 14);

**Figura 6.** Moléculas-alvo: **(a)** Fenacenos-tetracarboxilatos e **(b)** -tetracarboxidiimidas.

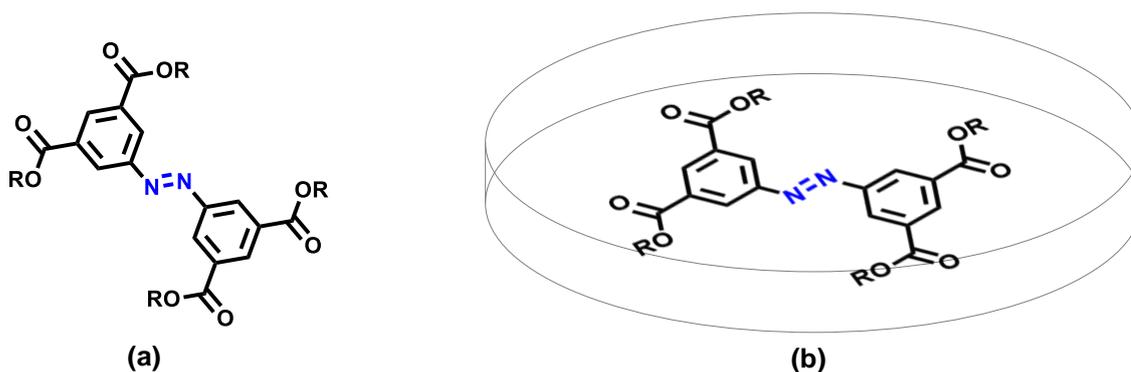


- Caracterizar os compostos intermediários e finais através de ponto de fusão, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ) e  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ), e espectrometria de massas ou análise elementar;
- Estudar as propriedades de absorção óptica em solução das moléculas finais através de análises na região do ultravioleta e visível (UV / Vis);
- Investigar o caráter doador / aceitador de elétrons dos compostos finais por meio de análises de voltametria cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*) e voltametria de pulso diferencial (DPV – *Differential Pulse Voltammetry*).

Série 2: Azobenzenos-tetracarboxi-funcionalizados

- Sintetizar os azobenzeno-tetracarboxi-funcionalizados com estrutura discótica (ver figura 7) a partir do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico;

**Figura 7.** (a) Estrutura geral dos azobenzeno-tetracarboxi-funcionalizados; (b) possível organização em forma de disco.



- Caracterizar os compostos através de espectroscopia na região do Infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas;
- Investigar as propriedades térmicas mediante análises de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) e análises termogravimétricas (TGA);

- Estudar a propriedade óptica dos compostos através da espectroscopia na região do ultravioleta e visível.

# **Capítulo 3: Resultados e Discussão**

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Fenacenos Tetracarboxi-funcionalizados

Fenacenos maiores que [6]fenaceno (também conhecido como fulmineno), têm sido isolado do alcatrão de hulha em processos industriais<sup>85</sup>. Mallory e co-autores<sup>39, 42-43</sup> sintetizaram os [7] e [11]fenacenos, obtidos através de reações de condensação de Wittig seguidos por fotociclizações dos estilbenos precursores.

A dificuldade em trabalhar com este tipo de material, que apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e alto ponto de fusão, levou os pesquisadores a buscar estratégias que melhorassem tais propriedades. A estratégia utilizada por Mallory e colaboradores<sup>39, 42-43</sup> foi a funcionalização destes compostos através da inserção de grupos alquílicos (*n*-pentil e *tert*-butil), com isso foram obtidos compostos com uma melhor solubilidade e menor ponto de fusão.

#### 3.1.1 Planejamento Sintético

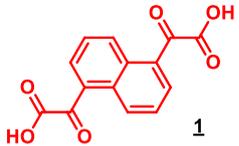
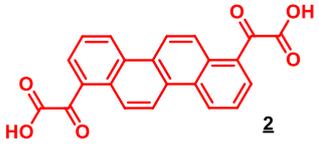
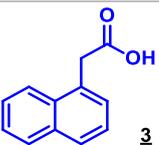
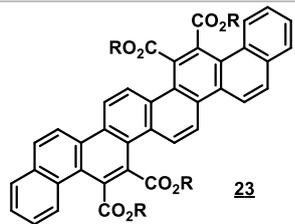
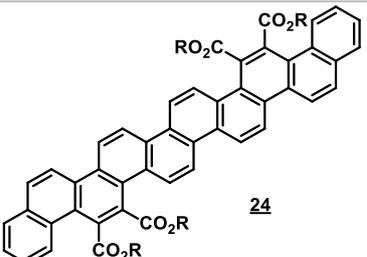
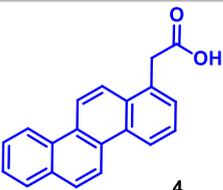
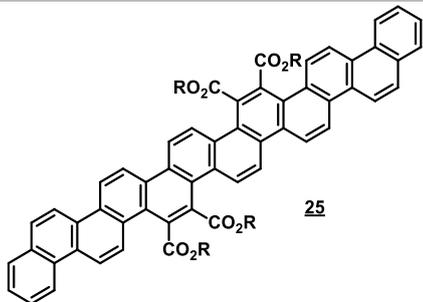
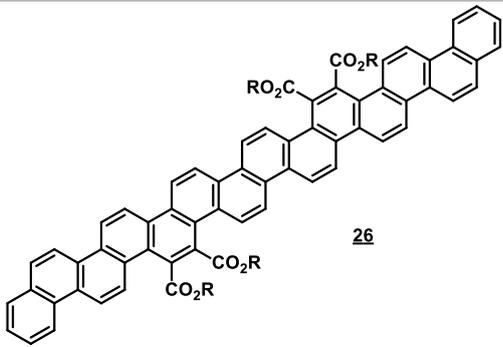
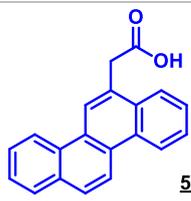
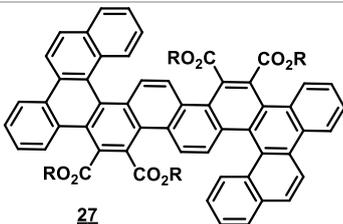
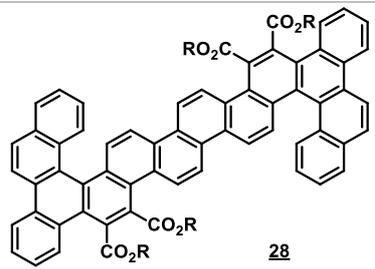
As reações de condensação de Perkin entre ácidos arilglioílicos e ácidos arilacéticos seguidos por esterificação *in situ* conduz aos arilenobis(arilmaleatos). Estes bismaleatos quando fotociclizados oxidativamente podem render tetraésteres arenotetracarboxílicos. Bock e colaboradores<sup>35, 55, 86</sup> utilizam desta estratégia sintética para a obtenção de arenos policíclicos carboxi-funcionalizados.

Cabral *et al.*<sup>44</sup> e Ferreira *et al.*<sup>87</sup> obtiveram excelentes resultados utilizando as reações de Perkin seguidas por fotociclização oxidativa, para a obtenção de dibenzopentacenoditiofenos e [7]helicenos, respectivamente. Esta metodologia se for realizada com fragmentos de Fenacenos bifuncionalizados, como o ácido 1,5-naftilenodiglioílico e o ácido 1,7-crisenilenodiglioílico como blocos de construção centrais, podem levar a longos fenacenos substituídos com quatro grupos alquil-éster como grupos solubilizadores.

Assim, a estratégia sintética principal utilizada neste trabalho é baseada na reação de Perkin, seguida por fotociclizações oxidativas para a obtenção dos

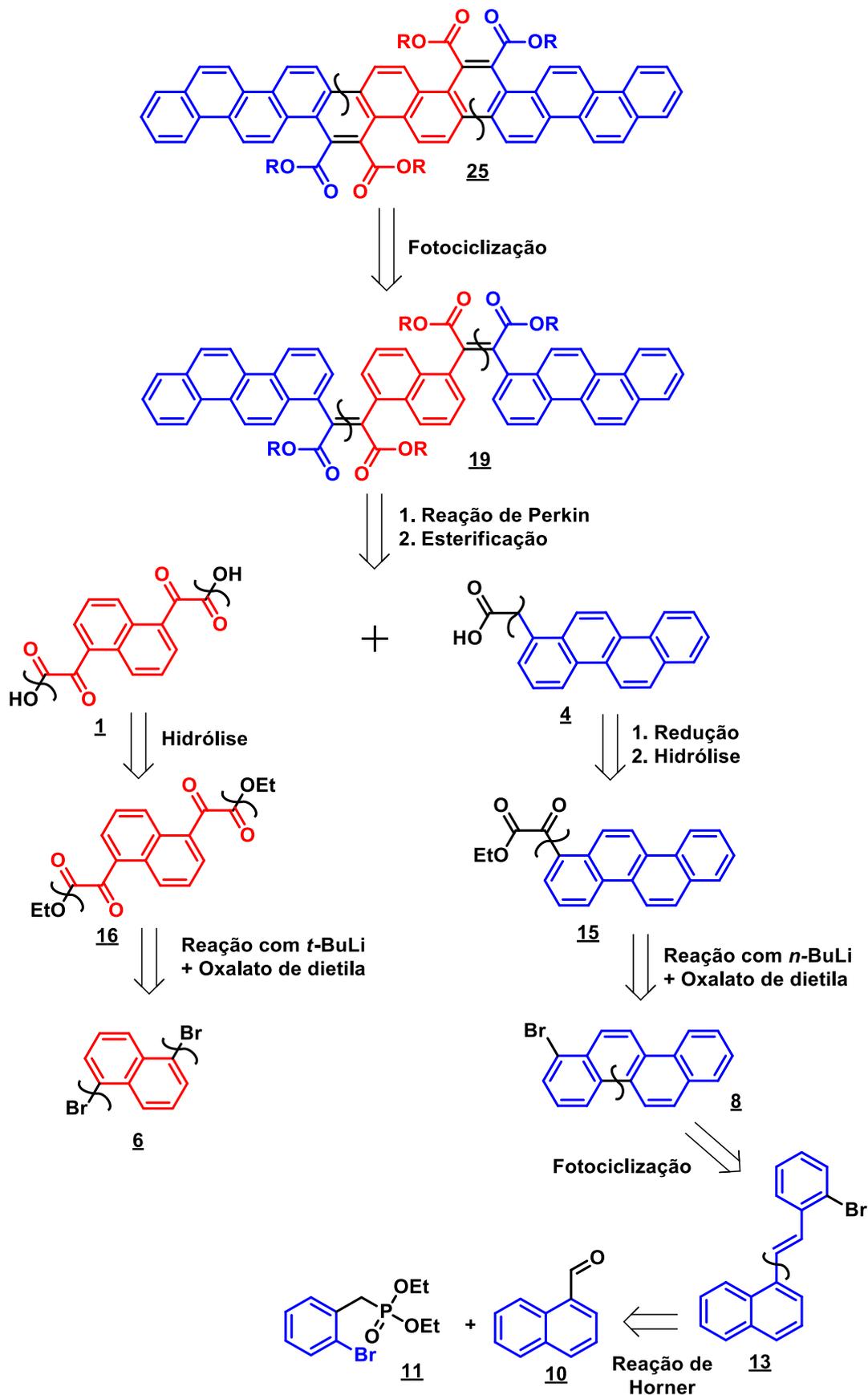
compostos finais. Foram propostos inicialmente oito compostos utilizando derivados do naftaleno e criseno como bloco de construções. Na tabela 1 são mostrados os compostos finais propostos para esta série.

**Tabela 1.** Moléculas-alvo a partir dos derivados do ácido naftileno-1,5-digloxiílico e do ácido crisenileno-1,7-digloxiílico como blocos de construção central.

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| <p><b>Ácidos digloxiílicos</b></p>   |  <p><b>1</b></p> <p>Ácido 1,5-naftilenodigloxiílico</p> |  <p><b>2</b></p> <p>Ácido 1,7-crisenilodigloxiílico</p> |  |
| <p><b>Ácidos arilacéticos</b></p>  |  <p><b>3</b></p> <p>Ácido 1-naftilacético</p>           |  <p><b>23</b></p>   |  <p><b>24</b></p> |
|  <p><b>4</b></p> <p>Ácido 1-crisenilacético</p> |  <p><b>25</b></p>                                     |  <p><b>26</b></p>                                      |  |
|  <p><b>5</b></p> <p>Ácido 6-crisenilacético</p> |  <p><b>27</b></p>                                     |  <p><b>28</b></p>                                     |  |

No esquema 12 é apresentada uma breve análise retróssintética para o composto **25**, denominado de forma geral de [12]fenaceno.

Esquema 12. Retrossíntese do composto [12]Fenaceno tetracarboxi-funcionalizado (**25**).

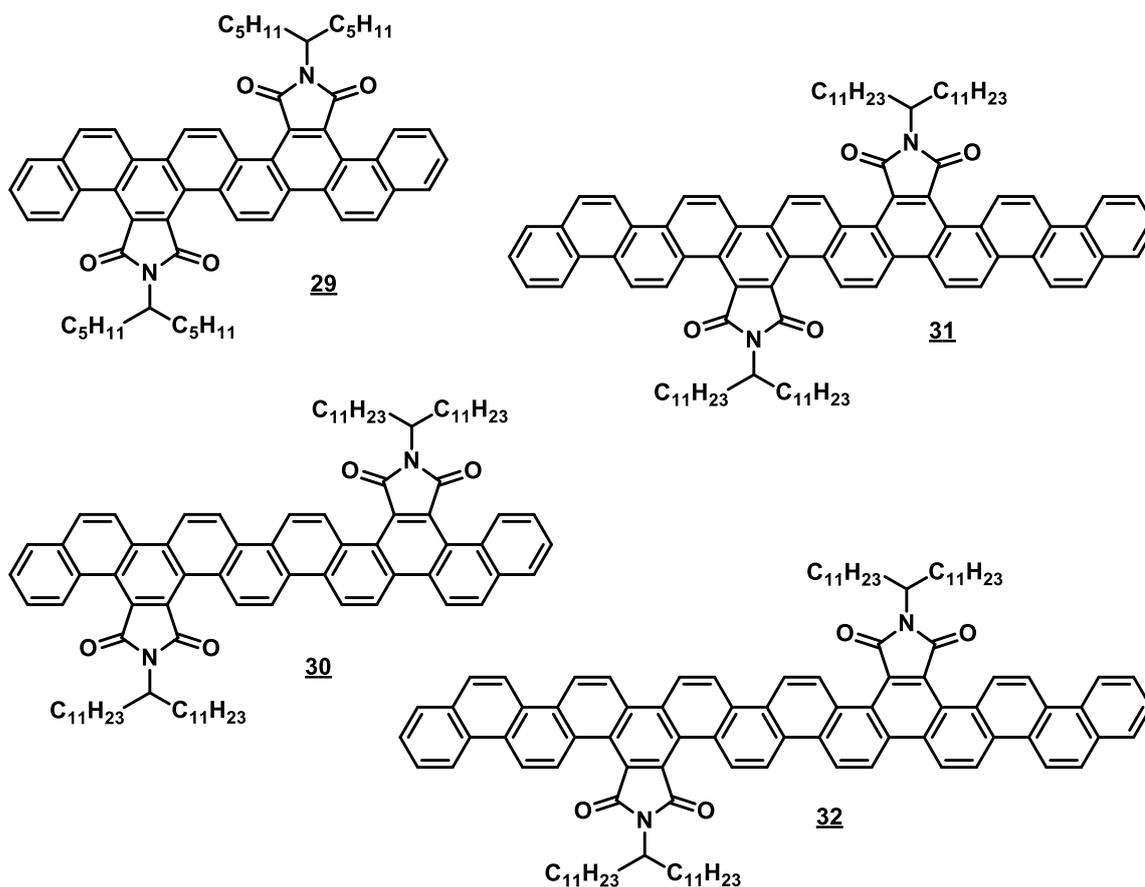


A primeira desconexão está baseada em uma fotociclização oxidativa do bismaleato (**19**), este, por sua vez, é obtido através de reações de Perkin seguida por esterificação *in situ* (segunda desconexão) a partir dos blocos de construções **1** e **4**, o ácido 1,7-naftilenodigloxílico e o ácido 1-crisenilacético, respectivamente. Seguindo a desconexão do composto **1** (esquerda do esquema 12), pode-se observar que duas etapas serão necessárias para a sua obtenção, em ordem decrescente são: hidrólise, reação com *t*-BuLi seguida por adição de oxalato de dietila.

No lado direito do esquema 12, a partir da desconexão do composto **4**, observa-se um caminho sintético inicial similar para a obtenção do ácido **1**, na qual a etapa sintética diferencial é a primeira (ordem decrescente). Ou seja, há uma reação de redução seguida por hidrólise *in situ*; em seguida, reação com *n*-BuLi com adição posterior de oxalato de dietila; fotorreação oxidativa, e por fim, reação de Horner, entre o aldeído e o fosfonato.

Com o intuito de estudar as propriedades eletrônicas de tais materiais e comparar suas propriedades, foram propostas as sínteses de tetracarboxidiimidas a partir dos ésteres dos Fenacenos obtidos. As imidas são caracterizadas por apresentar deficiência em elétrons, e deste modo podem ser usados como um par aceitador de elétrons para aplicações em eletrônica orgânica. A figura 8 mostra as tetracarboxidiimidas propostas para este trabalho.

**Figura 8.** Estruturas das Fenacenos-tetracarboxidiimidas obtidas a partir dos Fenacenos-tetracarboxilatos.



### 3. 1. 2 Síntese e Caracterização Estrutural

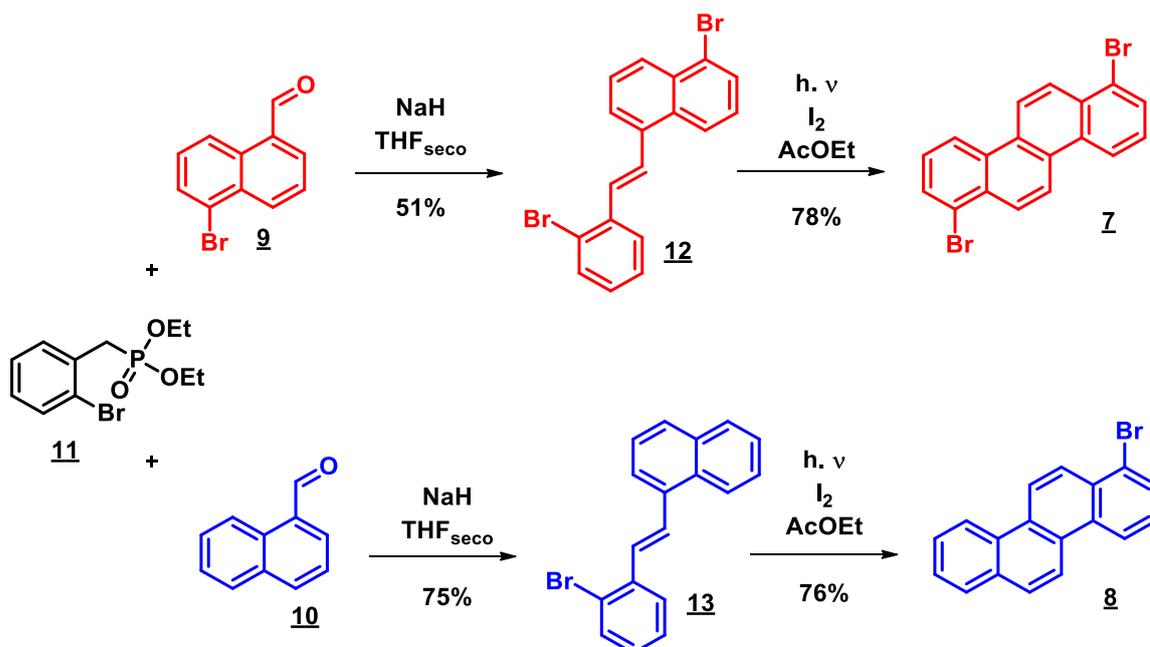
Todos os compostos foram caracterizados por ponto de fusão, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1H$ ) e Carbono-13 (RMN  $^{13}C$ ), Análise Elemental e/ou Espectrometria de Massas (ver apêndice A).

As sínteses dos compostos intermediários e finais serão discutidas ao longo desta seção. Os compostos 17, 23 e 29 foram previamente sintetizados pelo grupo de pesquisa, porém não publicados, logo estão aqui inseridos com o objetivo de melhorar e comparar as discussões das propriedades dos materiais posteriormente sintetizados. Estes compostos foram publicados em conjunto com os sintetizados neste trabalho.

## 3. 1. 2. 1 Blocos de Construções

O composto **11** [(2-bromobenzil)fosfonato de dietila] foi previamente sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura.<sup>88</sup> O esquema 13 apresenta a rota sintética inicial para a obtenção dos compostos intermediários (blocos de construções) utilizados neste trabalho.

Esquema 13. Rotas sintéticas para a obtenção dos intermediários-chave **7** e **8**.

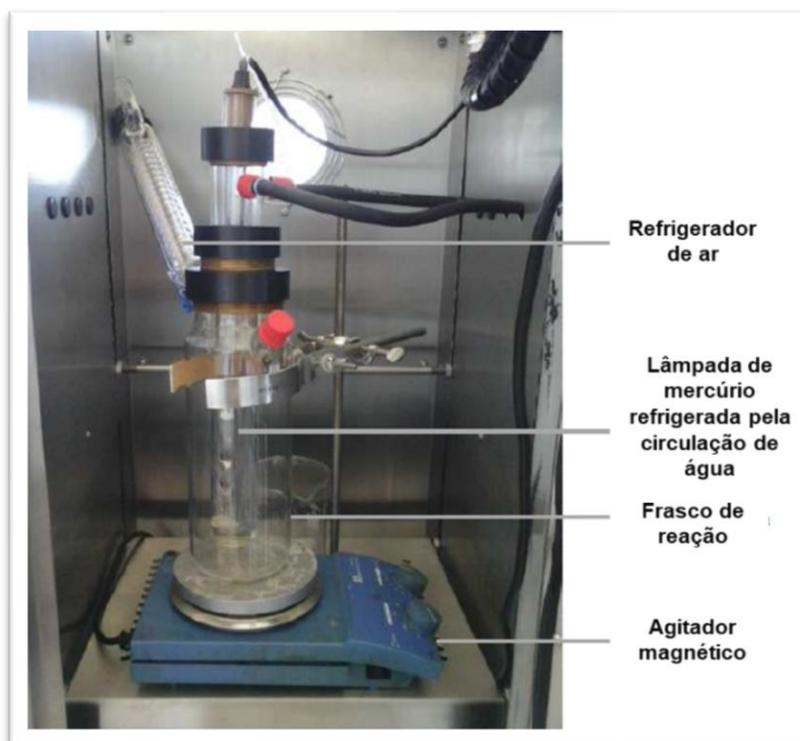


Os compostos **12** [*E*-1-bromo-5-(2-(2-bromofenil)etenil)-naftaleno] e **13** [*E*-1-(2-(2-bromofenil)etenil)-naftaleno] foram sintetizados via reação de Horner<sup>89</sup>, com os respectivos aldeídos **9** (5-bromo-1-naftaldeído) e **10** (1-naftaldeído), hidreto de sódio e THF seco. A reação de Horner é utilizada na obtenção de alcenos com alta seletividade *E* (*trans*) a partir de aldeídos ou cetonas.<sup>90</sup>

A partir dos naftilestilbenos **12** e **13**, foram sintetizados, respectivamente, o 1,7-dibromocriseno (**7**) e o 1-bromocriseno (**8**) por meio de reações de fotociclações oxidativas em acetato de etila, à temperatura ambiente, na presença de iodo e oxigênio. Estas reações mostraram-se bastantes práticas e simples, e independentes da concentração. Após 24 horas de reação o produto precipitava puro, e filtrações eram realizadas.

As reações foram realizadas utilizando um fotorreator Pechl, irradiado por uma lâmpada de mercúrio de 150 W de média pressão, dentro de um tubo de imersão de borosilicato, no qual circula água de refrigeração (ver figura 9).

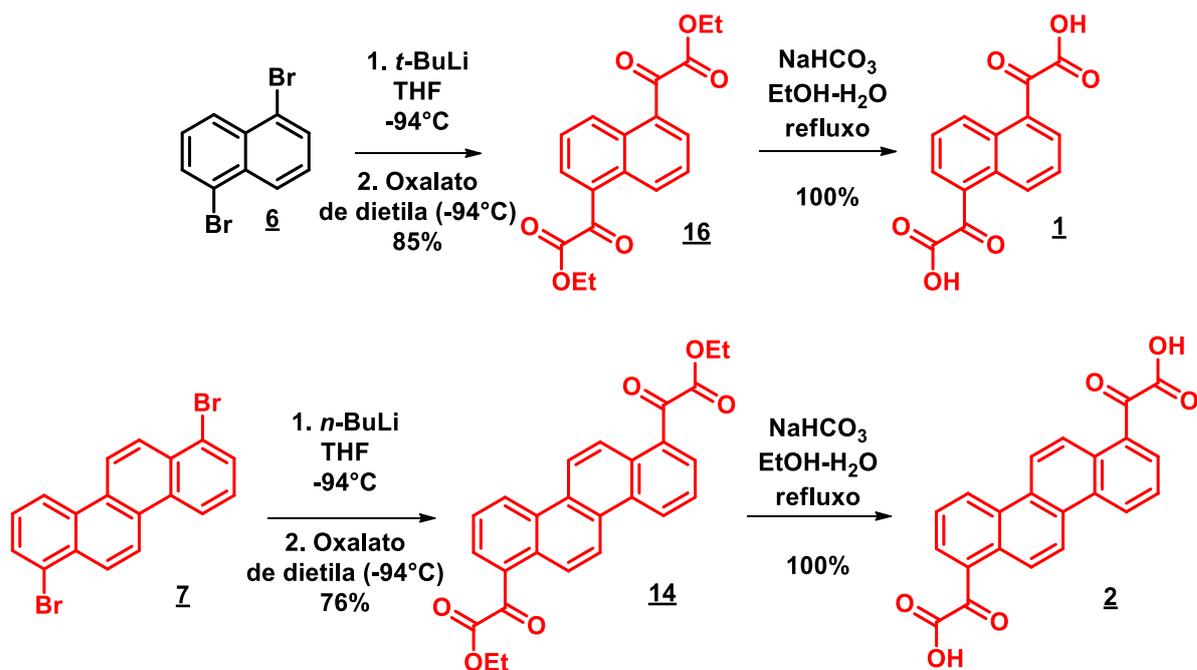
**Figura 9.** Imagem do Fotorreator Pechl com lâmpada de mercúrio utilizado nas reações de fotocilizações oxidativas.



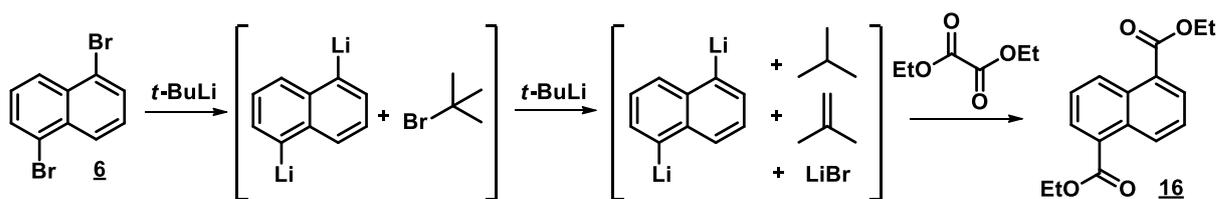
As rotas sintéticas para a obtenção dos blocos de construções derivados do criseno e do naftaleno estão apresentadas no esquema 14.

O éster diglioxílico **14** foi sintetizado por tratamento com *n*-BuLi, em presença de THF seco a -94°C (banho de acetona e nitrogênio líquido), seguida por adição de oxalato de dietila, a partir do respectivo 1,7-dibromocriseno (**7**), obtendo-se um rendimento de 76%.

Os ácidos diglioxílicos **1** e **2** foram obtidos através de reações de hidrólises dos respectivos diésteres **16** e **14** em meio de bicarbonato de sódio, etanol e água, sob refluxo de 24h. Ambos apresentaram rendimento quantitativo de 100% (ver esquema 14).

**Esquema 14.** Rotas sintéticas para a obtenção dos blocos de construções centrais **1** e **2**.


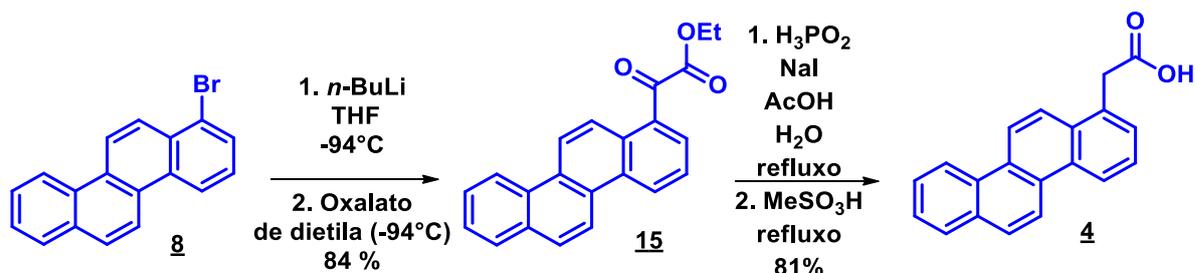
Enquanto que na preparação do composto **16**, o 1,5-dibromonaftaleno (**6**) foi tratado com *t*-BuLi para evitar reação de butilação. Diferente do observado para os dibromoarenos maiores, o composto **6** não pode sofrer duas substituições quando *n*-BuLi é usado. O composto majoritário obtido é o 5-butilnaftil-1-glioxilato, porque o intermediário reacional, o 1,5-dilítionaftaleno, reage apenas uma vez por substituição nucleofílica com o bromobutano, o qual é formado como produto lateral no meio reacional. Assim, foram usados dois equivalentes de *t*-BuLi por grupo, e desta forma o 2-bromo-2metilpropano formado pela reação de troca do brometo pelo lítio, reage de modo imediato com outra molécula de *t*-BuLi, gerando os compostos inertes 2-metilpropeno e 2-metilpropano por  $\beta$ -eliminação (ver esquema 15).

**Esquema 15.** Obtenção do composto **16**. Detalhes da reação de **6** com *t*-BuLi e dietiloxalato.


O monoéster glioxílico **15** foi obtido de forma similar aos ésteres diglioxílicos, como mostra o esquema 16. Em seguida foi reduzido com concomitante hidrólise,

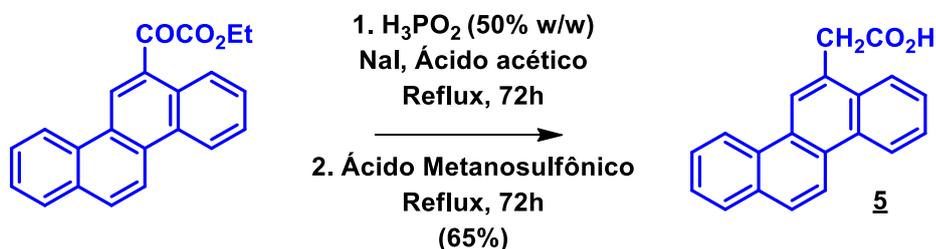
obtendo-se desta forma o ácido arilacético **4**. Para esta última reação seguiu metodologia previamente descrita na literatura,<sup>90-91</sup> na etapa 1 usou-se ácido hipofosforoso, iodeto de sódio e ácido acético, sob refluxo por 48 h, e na etapa 2, o ácido metanosulfônico foi adicionado, e a reação permaneceu sob refluxo por mais 90h. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e o composto filtrado. O composto **4** apresentou rendimento de 81%.

Esquema 16. Rota sintética para a obtenção do composto ácido arilacético **4**.



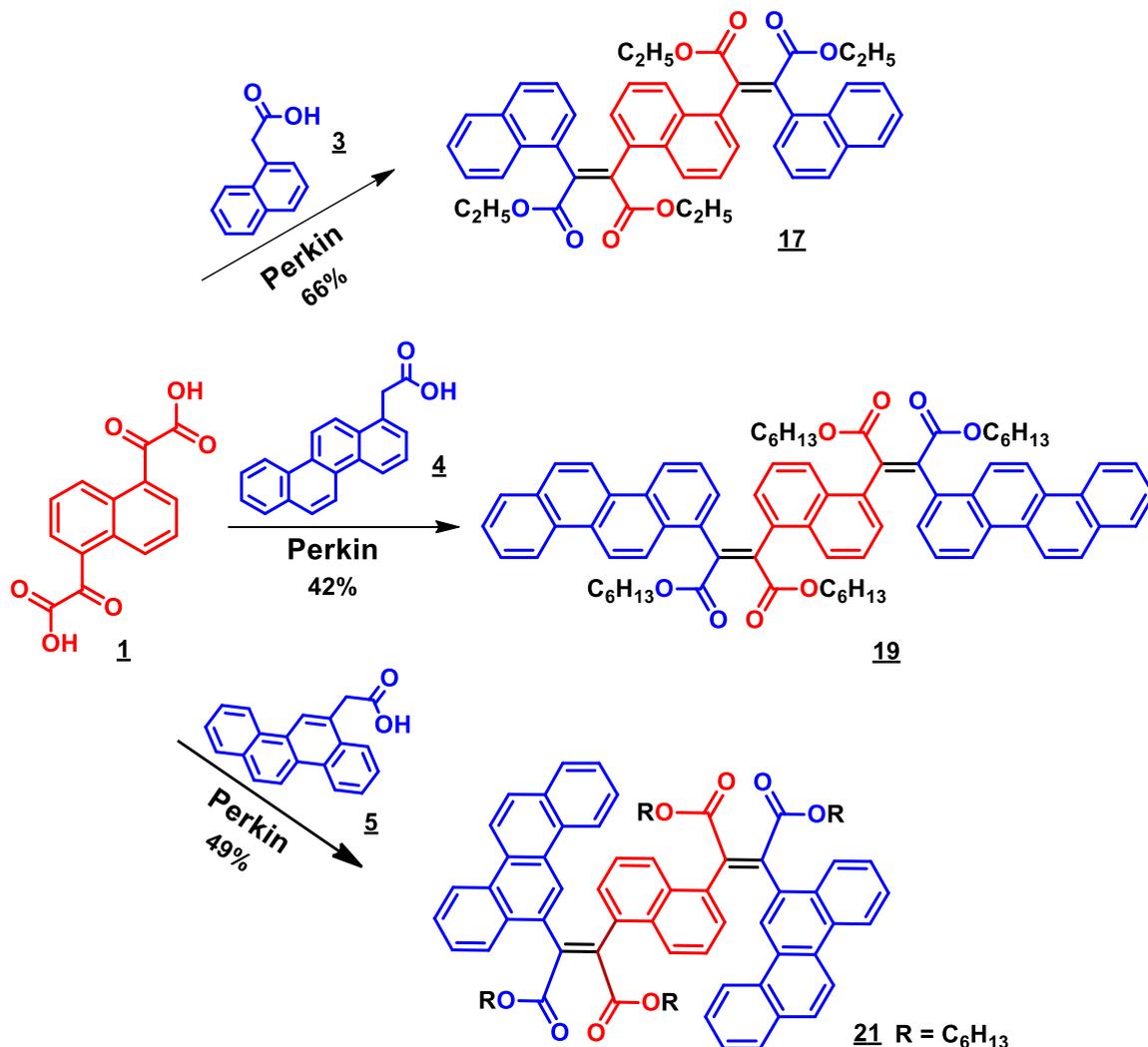
O composto **3** (ácido naftlen-1-il acético) é comercial, enquanto que o composto **5** (ácido crisen-6-il acético) foi sintetizado seguindo a metodologia usada para a obtenção do composto **4** como mostrado no esquema 17 (ver tabela 1). Este composto foi relatado na literatura.<sup>87, 93</sup>

Esquema 17. Síntese do composto **5**.



### 3. 1. 2. 2 Produtos Perkin

Os bismaleatos **17**, **18**, **19**, **20**, **21** e **22** foram obtidos através de duplas condensações de Perkin seguindo metodologia estabelecida na literatura<sup>35, 55, 87</sup>. No esquema 18 são mostradas as rotas sintéticas para a obtenção dos bismaleatos **17**, **19** e **21**.

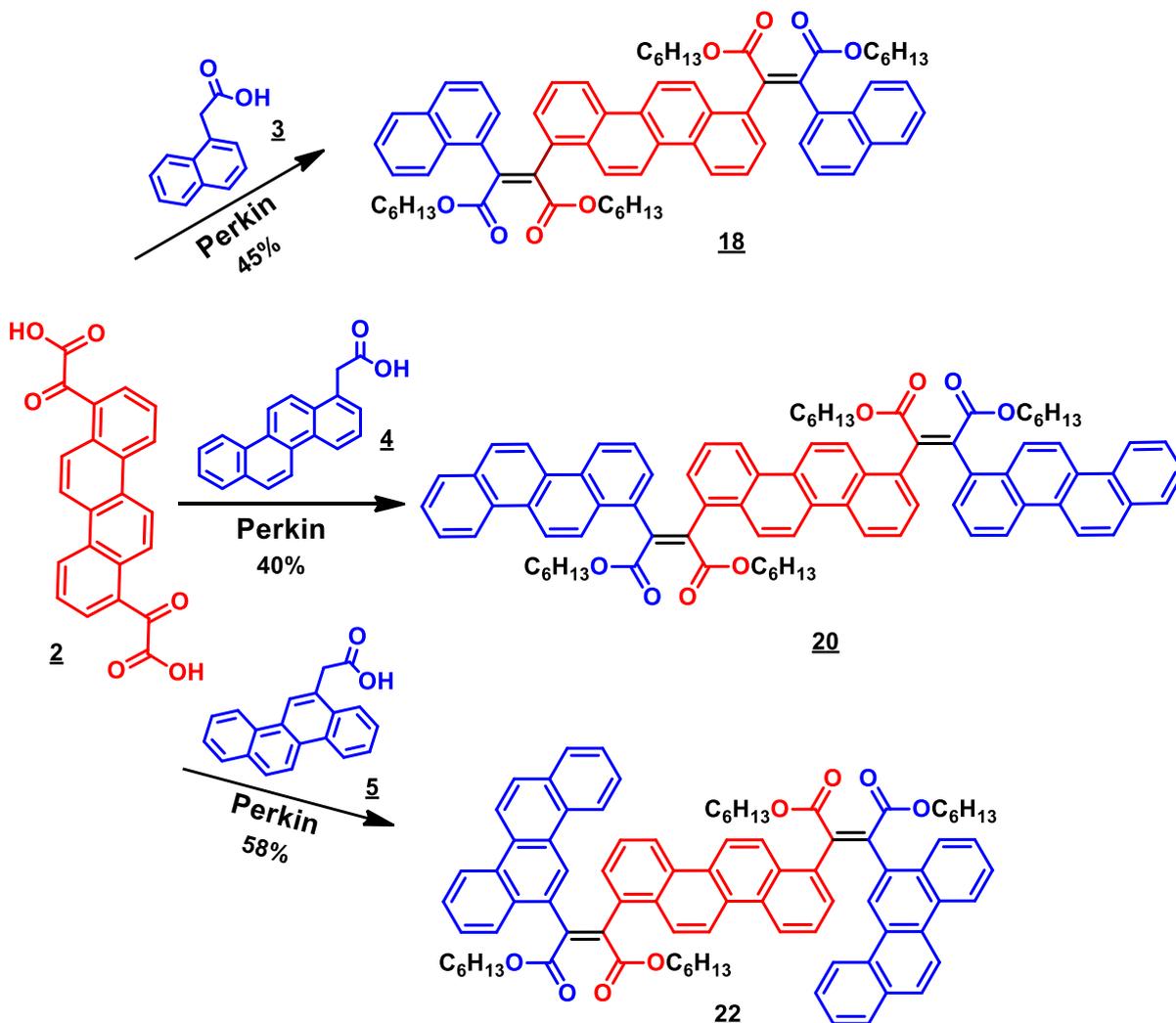
Esquema 18. Rotas sintéticas para a obtenção dos compostos **17**, **19** e **21** via reação de Perkin.


A partir da reação entre o ácido naftileno-1,5-digloxílico (**1**) e os ácidos arilacéticos **3**, **4** e **5** em meio de anidrido acético, trietilamina, e THF seco, seguido por esterificação *in situ* com álcool (etanol para **17** e hexan-1-ol para **19** e **21**), brometo de alquila (1-bromoetano para **17** e 1-bromohexano para **19** e **21**) e DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), foram obtidos os respectivos bismaleatos **17**, **19** e **21**, com rendimentos moderados de 66%, 42% e 49%.

Para sintetizar os bismaleatos **18**, **20** e **22**, foi seguido o mesmo procedimento metodológico utilizado para os demais, porém a partir do ácido crisenileno-1,7-digloxílico (**2**) e os ácidos arilacéticos **3**, **4** e **5**. Na etapa de esterificação, foram

utilizados o hexan-1-ol e o 1-bromohexano. No esquema 19 é apresentado as rotas sintéticas, assim como o rendimento de cada reação.

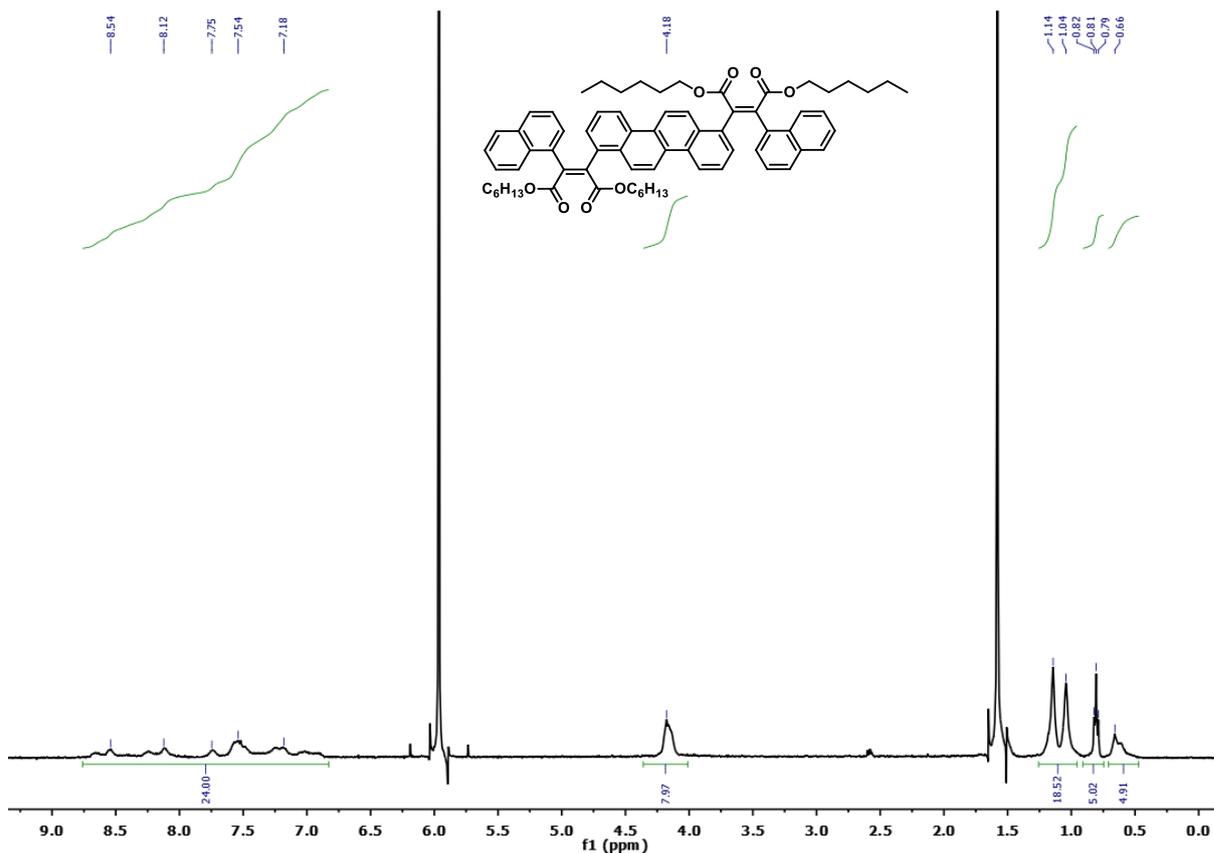
**Esquema 19.** Rotas sintéticas para a obtenção dos bismaleatos **18**, **20** e **22** via reação de Perkin.



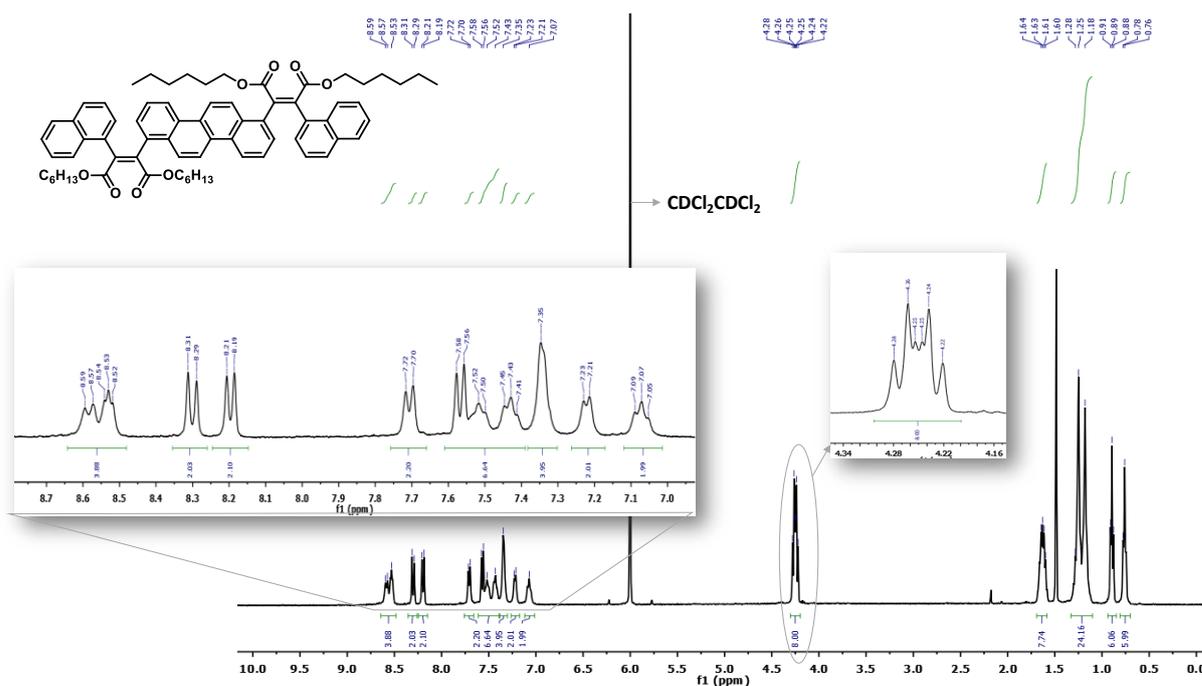
**Perkin:** 1. Et<sub>3</sub>N, Ac<sub>2</sub>O, THF<sub>seco</sub>, refluxo; 2. ROH, RBr, DBU, THF<sub>seco</sub>, refluxo.

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos bismaleatos à temperatura ambiente mostram extenso alargamento do pico devido as rotações lentas na escala de tempo da análise, deste modo, os espectros foram registados a 100 °C em tetracloretoetano-d<sub>2</sub> (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>), conduzindo a melhoria parcial. Na figura 10, é apresentado o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **18** (representativo) à temperatura ambiente.

Figura 10. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz) do composto **18** à temperatura ambiente.



À temperatura ambiente os sinais dos hidrogênios não estão definidos, como pode ser observado no RMN  $^1\text{H}$  da molécula **18**. Na figura 11, um novo espectro de RMN  $^1\text{H}$  para **18** é mostrado, este foi obtido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . A elevação da temperatura faz com que as rotações das moléculas durante a medida sejam aceleradas, o que proporciona uma melhor definição e visualização dos sinais dos hidrogênios destas moléculas.

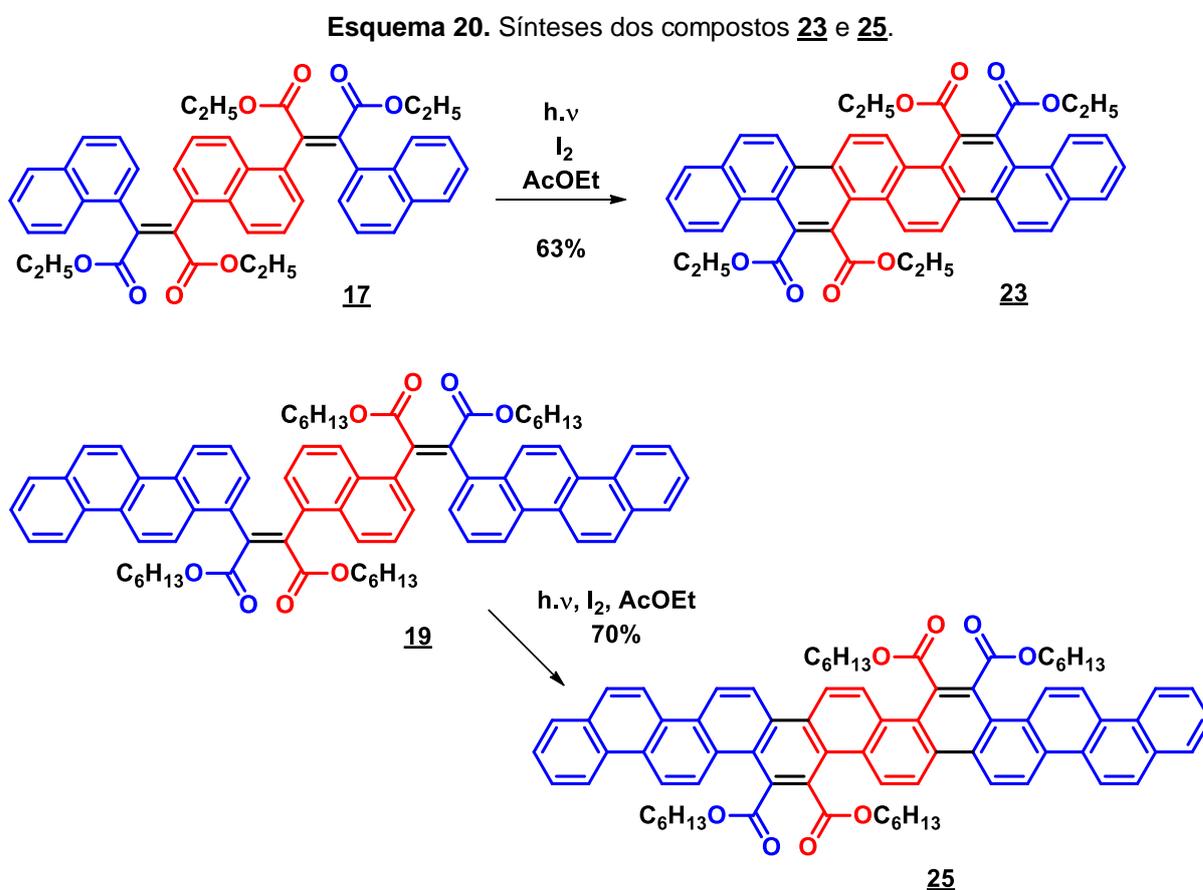
**Figura 11.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **18** obtido a 100 °C.


A partir da ampliação da região aromática é possível observar o conjunto de sinais esperados para a molécula **18**, sendo eles: seis dupletos – com integração de 2H para cada um; quatro tripletos – com integração de 2H para cada um; e um singleto com integração de quatro hidrogênios (singleto largo), perfazendo um total de vinte e quatro prótons. Na região alifática, são observados dois tripletos concernentes aos doze hidrogênios das metilas em 0,76 ppm ( $J = 7,0$  Hz, 6H) e 0,89 ppm ( $J = 7,0$  Hz, 6H). Dois multipletos são observados nas regiões entre 1,32 – 1,11 ppm e 1,68 – 1,57 ppm, atribuídos aos hidrogênios metilênicos das cadeias. E em 4,26 ppm e 4,24 ppm são observados os sinais referentes aos oito hidrogênios metilênicos alfa aos grupos ésteres.

### 3. 1. 2. 3 Fenacenos-tetracarboxilatos

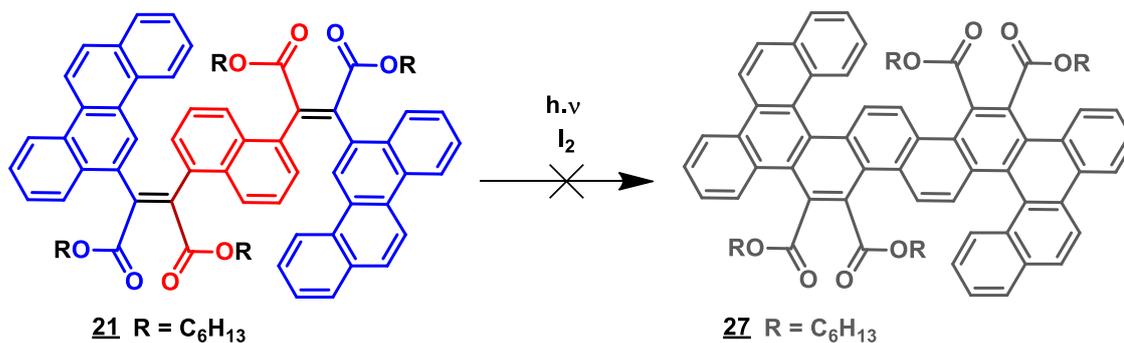
Os Fenacenos-tetracarboxilatos **23**, **24**, **25**, **26** e **28** foram obtidos a partir dos respectivos bismaleatos **17**, **18**, **19**, **20** e **22**, em acetato de etila, na presença de iodo e oxigênio, através de fotociclização oxidativa no fotorreator anteriormente mencionado.

No esquema 20 é mostrada as sínteses dos compostos **23** e **25** a partir dos bismaleatos **17** e **19**. Estes compostos apresentaram rendimentos moderados nesta etapa, com 63% e 70%, respectivamente.



O composto **25** não precipitou diretamente no frasco do fotorreator (como ocorreu para outros compostos) mesmo após 48 h de reação. Apenas em uma situação, foi observado precipitação do material, entretanto o composto não apresentou elevada pureza como os seus homólogos. A elevada solubilidade do composto **25** em acetato de etila, em relação aos compostos **24** e **26**, com grupos solubilizantes idênticos, por exemplo, pode ser devida a tendência de agregação que o grupo central não substituído – o criseno para **24** e **26** – ser muito mais forte, do que para o naftaleno central (**25**), que é mais curto e estericamente mais protegido.

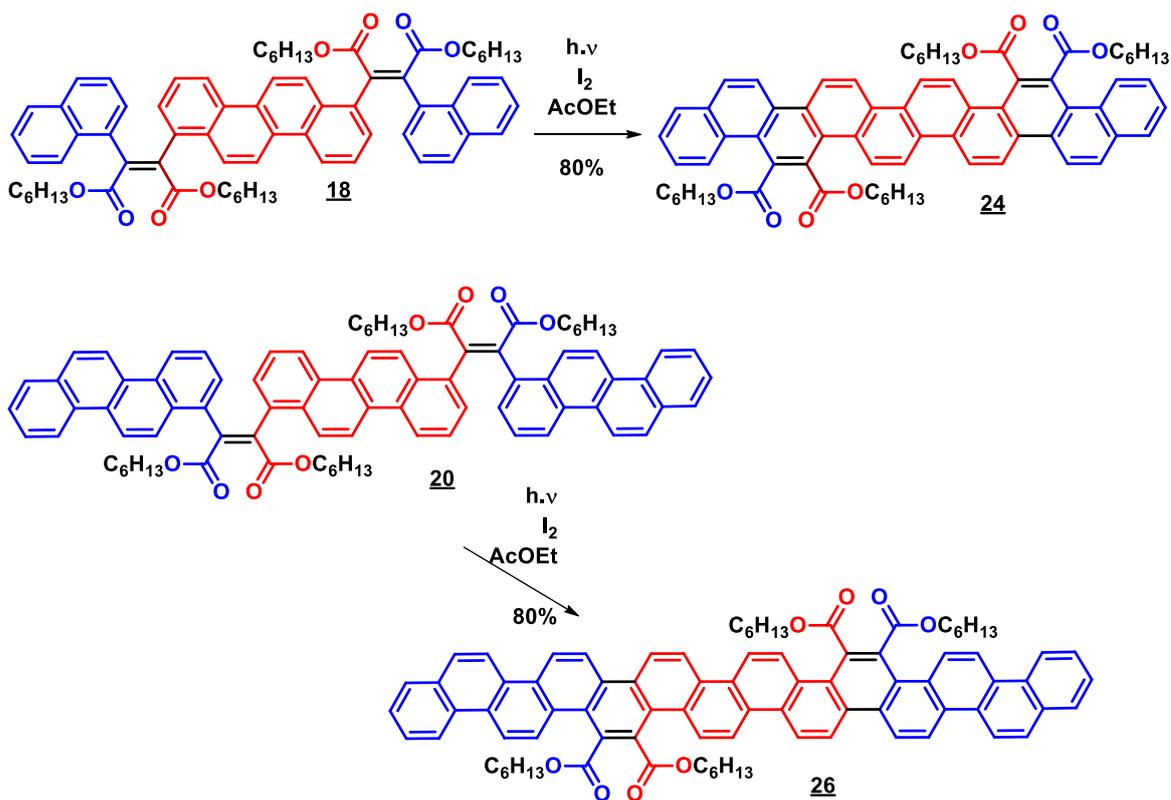
Para continuar a série de compostos com o naftaleno como bloco de construção central, o bismaleato **21** foi reagido sob as mesmas condições que os demais, entretanto não foi possível obter o composto **27**, conforme esquema 21.

Esquema 21. Tentativa sintética para obtenção do composto **27**.

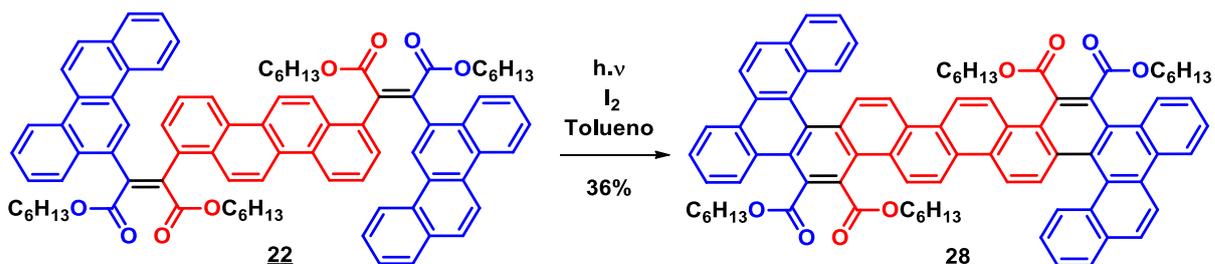
Diversas tentativas com diferentes condições reacionais – variação do solvente: acetato de etila, tolueno, tolueno:dioxano (2:1); variação da concentração – foram realizadas com o objetivo de sintetizar a molécula **27**, todas sem sucesso. A ausência de ciclização deste composto pode ser atribuída a efeitos estéricos. O espaçador central apresenta apenas dois anéis aromáticos (derivado do naftaleno), ou seja, é curto, o que pode gerar a tensão estérica e impedir o fechamento das ligações.

No esquema 22 são mostradas as sínteses dos compostos **24** e **26** com os respectivos rendimentos reacionais.

Os compostos **24** e **26** foram obtidos praticamente puros após aproximadamente sete horas de reação, estes compostos precipitaram dentro do frasco do fotorreator, sendo necessário apenas uma filtração, sem maiores purificações. A molécula **26** apresenta baixa solubilidade em solventes de uso comum no laboratório, como  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , o que pode ser justificado pelo longo sistema poliaromático.

**Esquema 22.** Rotas sintéticas para a obtenção dos Fenacenos-tetracarboxilatos **24** e **26**.


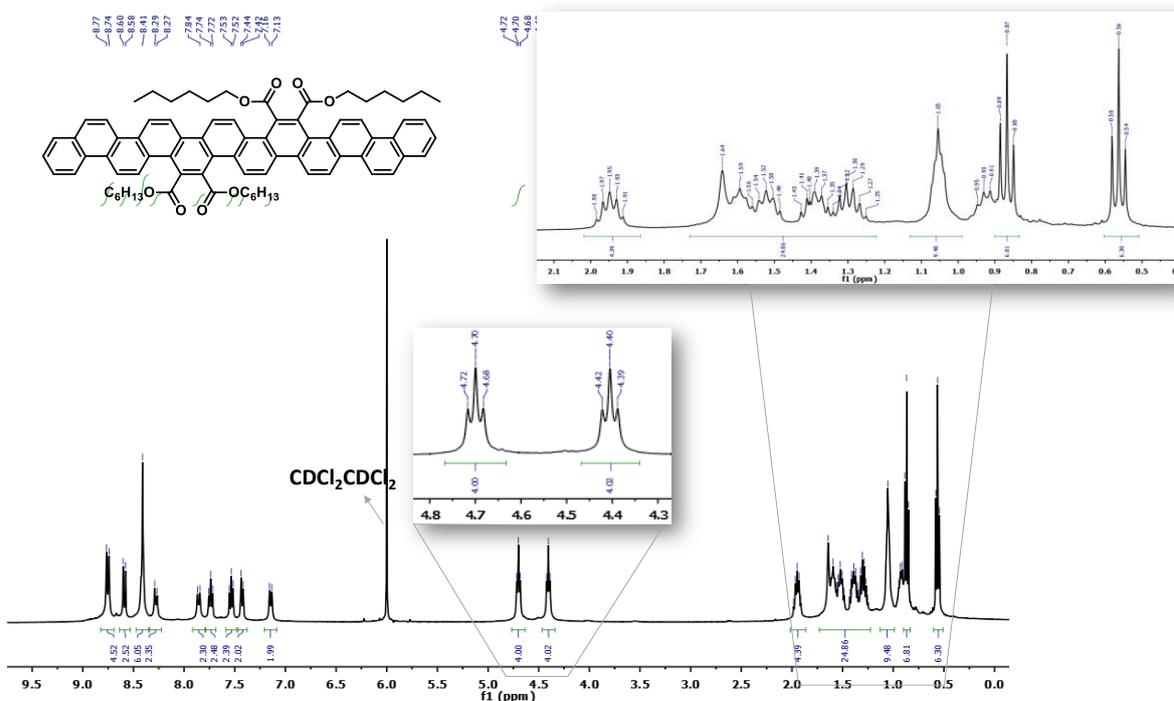
A molécula **28** foi sintetizada seguindo o mesmo procedimento sintético usado para os demais Fenacenos, porém foi utilizado tolueno (quente) ao invés de acetato de etila, devido à baixa solubidade do bismaleato **22**. O composto apresentou baixo rendimento 36%, que pode ser atribuído à baixa solubilidade do bismaleato no solvente utilizado na reação. A seguir, no esquema 23 encontra-se a síntese do composto **28**.

**Esquema 23.** Síntese do composto **28**.


Na figura 12 é apresentado o espectro de RMN  $^1H$  do composto **25**, obtido em tetracloreto de etano- $d_2$ .

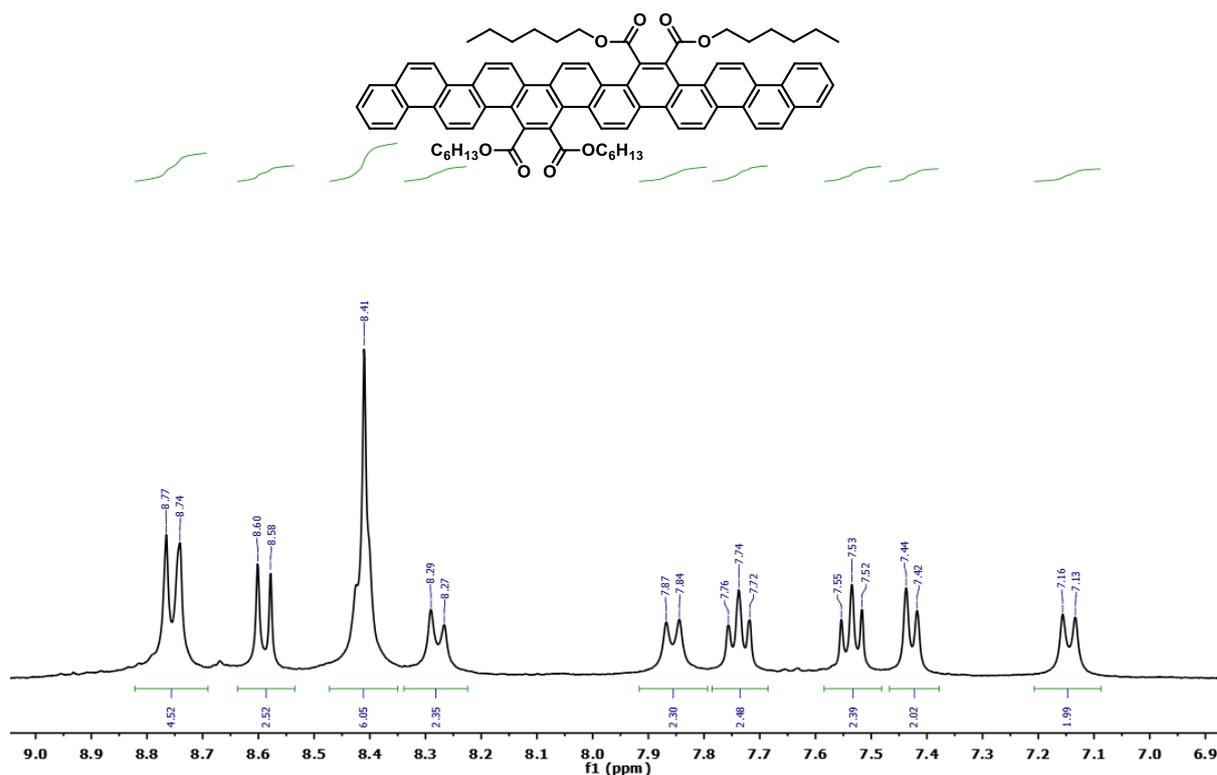
Na região alifática (ampliada) observa-se os dois tripletos referentes aos doze hidrogênios das metilas, em 0,56 ppm ( $J = 7,0$  Hz, 6H) e 0,87 ppm ( $J = 7,0$  Hz, 6H). Entre 1,95 ppm e 0,92 ppm encontram-se os sinais referentes aos prótons metilênicos das cadeias (total de 32H). Em de 4,41 ppm ( $J = 7,0$  Hz) e 4,70 ppm ( $J = 7,0$  Hz) são observados dois tripletos cada um com integração de quatro hidrogênios, concernentes aos prótons metilênicos alfa aos grupos ésteres.

Figura 12. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **25**.



A figura 13 apresenta a ampliação da região aromática do espectro de RMN  $^1\text{H}$  da molécula **25**.

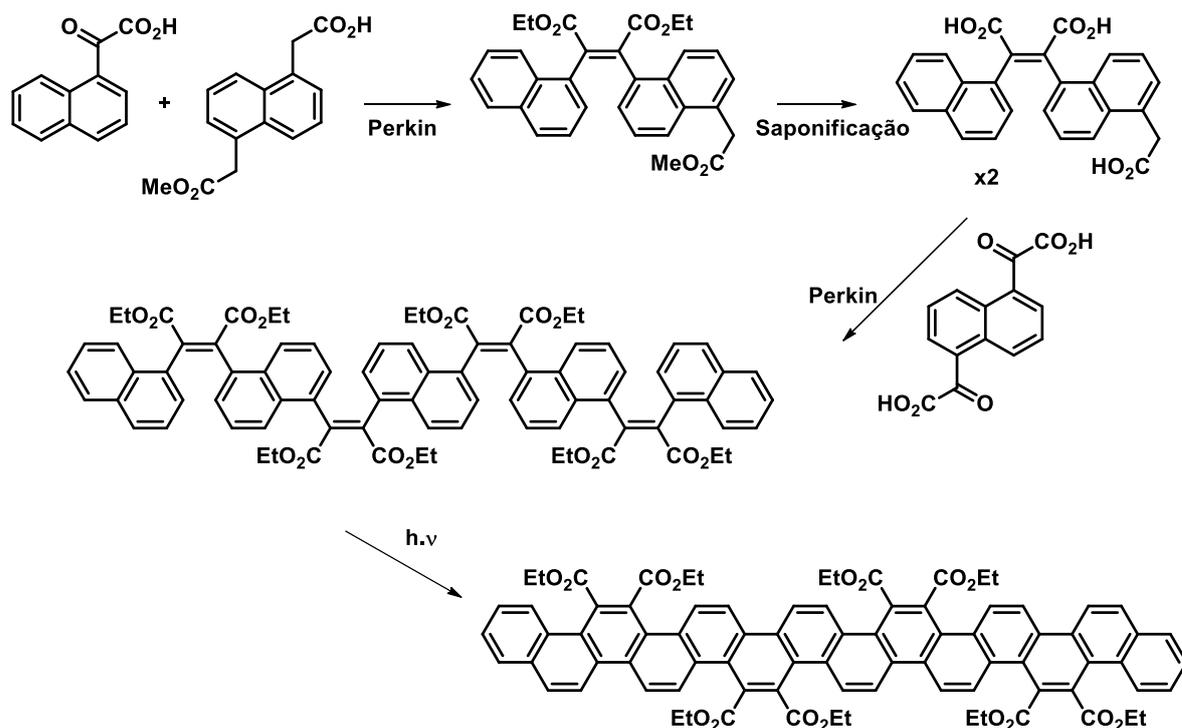
**Figura 13.** Ampliação da região aromática do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **25**.



Na região ampliada pode-se observar os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, com o conjunto de sinais característicos ao sistema. São observados seis dupletos, em 8,75 ppm (4H), 8,59 ppm (2H), 8,28 ppm (2H), 7,86 ppm (2H), 7,43 ppm (2H) e 7,15 ppm (2H). Em 8,41 ppm é observado um singlete largo com integração de seis hidrogênios; e em 7,74 ppm e 7,54 ppm têm-se dois tripletos cada um com integração de dois prótons.

Naulet *et al.*<sup>54</sup> publicou recentemente o composto [14]fenaceno-octa-funcionalizado, ou seja, com oito grupos ésteres. Para a obtenção deste composto, foram utilizadas reações de proteções e desproteções nos derivados do naftaleno. Além de condensações de Perkin e reação de fotociclicação oxidativa, ver esquema 24.

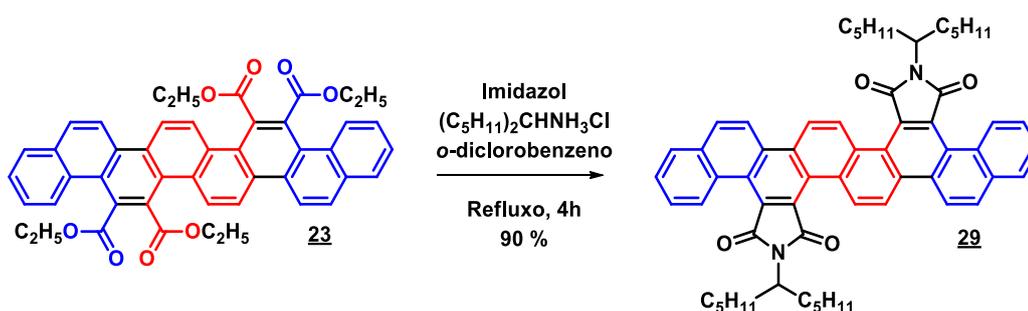
**Esquema 24.** Esquema sintético para obtenção do [14]fenaceno com oito grupos ésteres publicado por Naulet *et al.*<sup>54</sup>



### 3. 1. 2. 4 Fenacenos-tetracarboxidiimidas

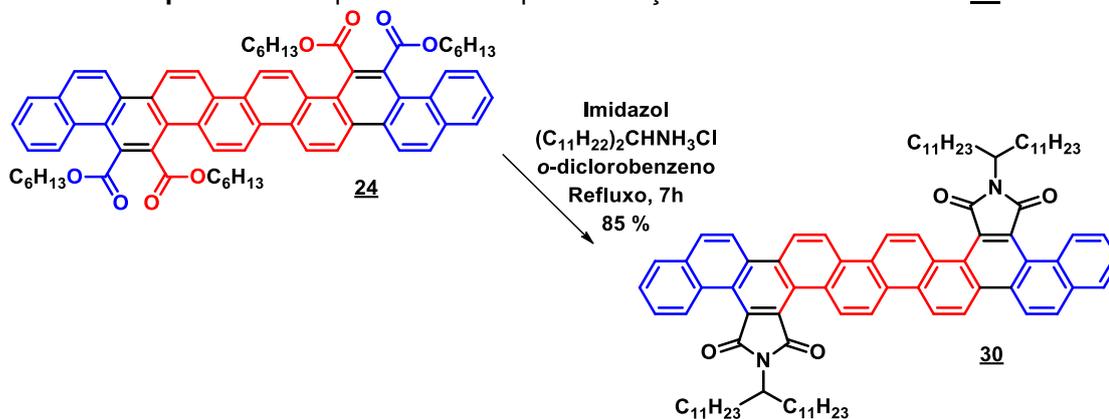
As *N,N*-dialquilimididas foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita na literatura.<sup>44</sup> A diimida **29** foi obtida através da reação de condensação do Fenaceno tetracarboxilato **23** com a amina simétrica (cloridrato de 6-aminoundecano), na presença de imidazol e refluxo em *o*-diclorobenzeno. O cloridrato de 6-aminoundecano foi utilizado para evitar possível ausência de cristalização do material (ver esquema 25).

**Esquema 25.** Esquema sintético para obtenção da tetracarboxidiimida **29**.

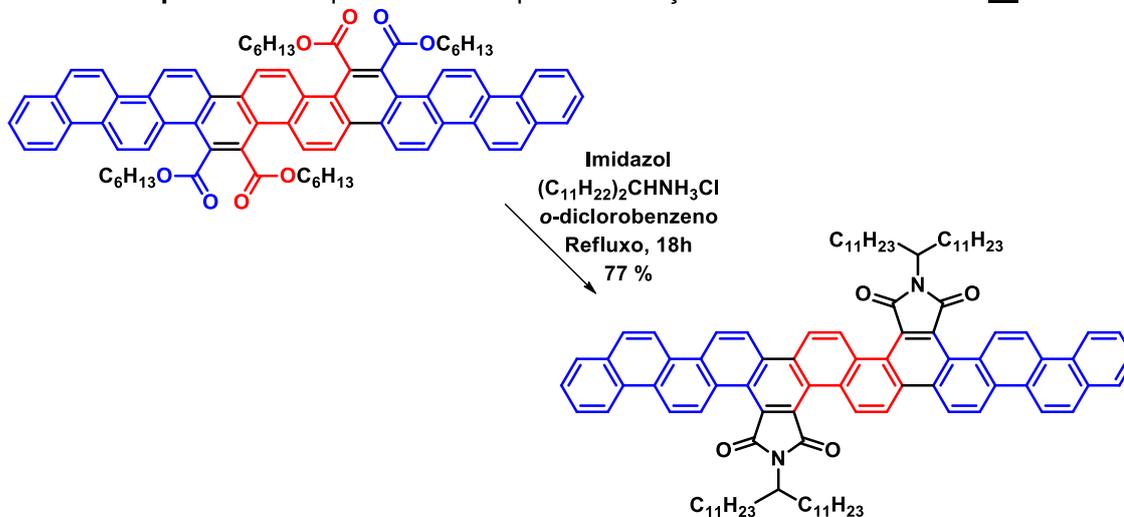


Nos esquemas 26, 27 e 28 são mostradas as sínteses para a obtenção dos Fenacenos-tetracarboxidiimidas **30**, **31** e **32**.

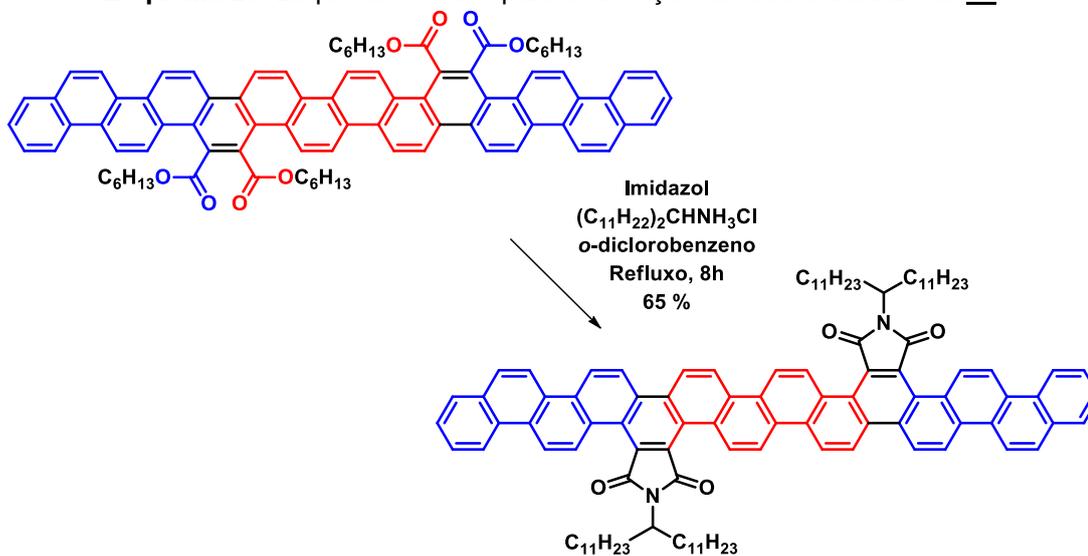
**Esquema 26.** Esquema sintético para obtenção da tetracarboxidiimida **30**.



**Esquema 27.** Esquema sintético para a obtenção da tetracarboxidiimida **31**.



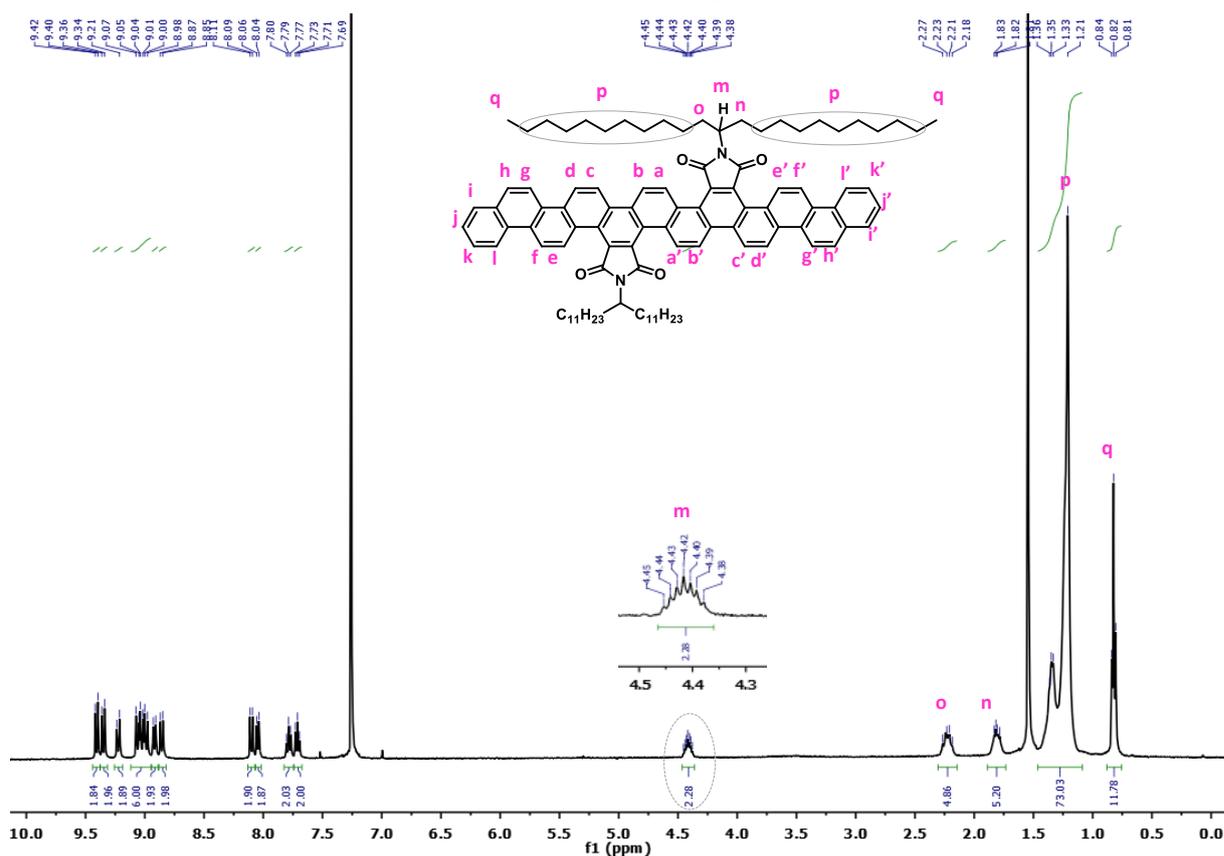
**Esquema 28.** Esquema sintético para a obtenção da tetracarboxidiimida **32**.



Para sintetizar as Fenacenos-tetracarboxidiimidas **30**, **31** e **32** seguiu-se o mesmo procedimento sintético usado para a diimida **29**, a partir dos respectivos Fenacenos-tetracarboxilatos **24**, **25**, e **26**, entretanto, para estas reações utilizou-se o cloridrato de 12-aminotricosano. As reações apresentaram rendimentos de excelentes a moderados, o composto **32** exibiu o menor rendimento da série (65%), o que pode ser atribuído a perdas durante o processo de purificação.

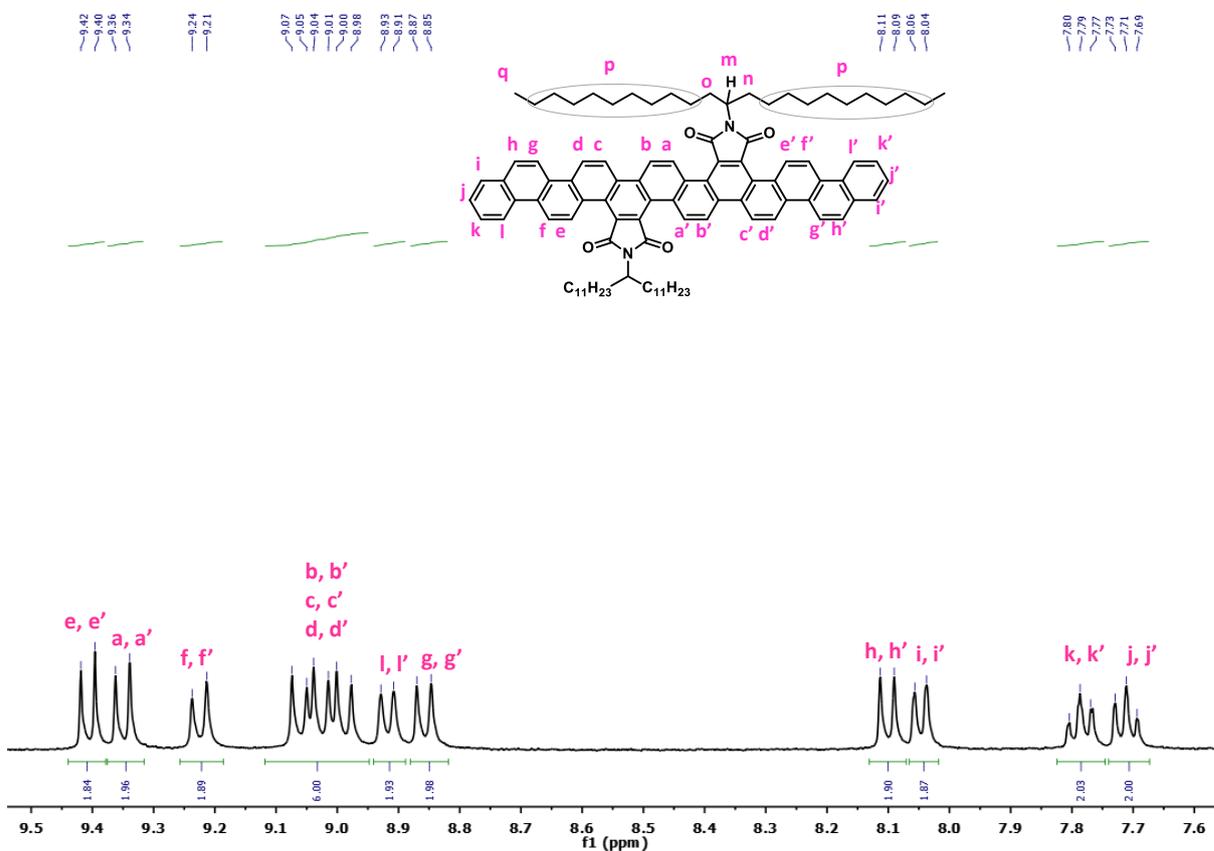
As diimidas foram caracterizadas pelos respectivos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Na figura 14 é apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **31** com as respectivas atribuições na região alifática. Em 0,81 ppm encontra-se o tripleto ( $J = 7,0$  Hz) referente aos doze hidrogênios das metilas (**q**); entre 1,45 – 1,12 ppm, o multipletto referente aos oitenta e dois hidrogênios metilênicos (marcados como **p**); nos intervalos de 1,86 – 1,74 ppm e 2,28 – 2,15 ppm encontram-se, respectivamente, dois multipletos (**n** e **o**) referentes aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao carbono metínico. E em 4,41 ppm observa-se um triplo tripleto ( $J = 10$  Hz, 5 Hz) referente os dois hidrogênios metínicos (**m**).

**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **31** com as sugestões de atribuições dos sinais dos prótons da região alifática.



Para melhor visualizar o espectro de RMN  $^1\text{H}$  da molécula **31**, na figura 15, encontra-se a ampliação da região aromática.

**Figura 15.** Ampliação da região aromática do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) com as sugestões de atribuições dos sinais dos prótons do composto **31**.



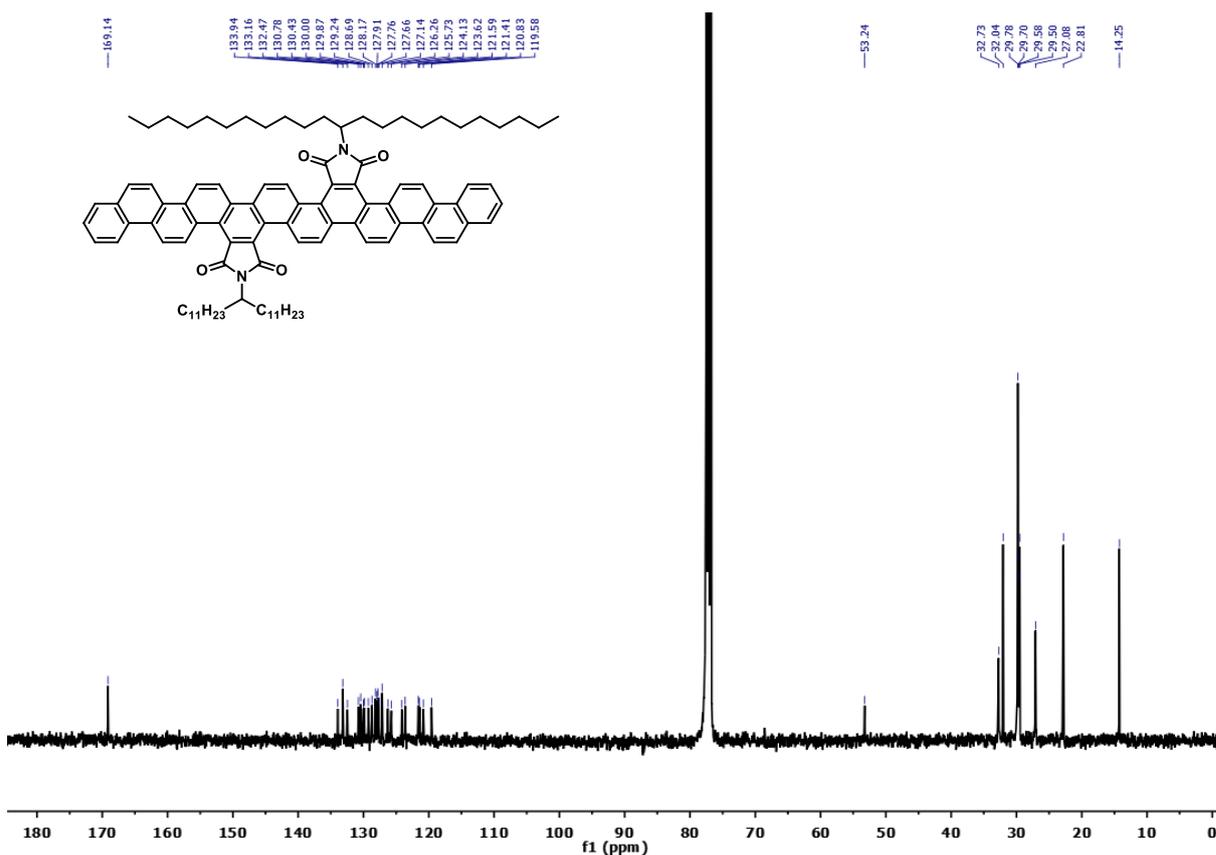
Devido a simetria do composto as atribuições sugeridas foram feitas usando a nomenclatura (**letra, letra'**) para facilitar a discussão. A molécula apresenta dez dupletos e dois tripletos.

Em 9,40 ppm encontra-se o dupletos ( $J = 9,0$  Hz) atribuído aos dois hidrogênios aromáticos marcados como **e, e'**; em 9,34 ppm é observado o segundo dupletos ( $J = 9,0$  Hz) conferido aos hidrogênios marcados como **a, a'** – estes hidrogênios tendem a ser mais desblindados pela proximidade do grupo imida, e deste modo apresentam um maior deslocamento químico. Um dupletos sugerido aos dois prótons **f, f'** é encontrado em 9,22 ppm ( $J = 9,0$  Hz). Em 9,05 ppm ( $J = 9,0$  Hz), 9,02 ppm ( $J = 9,0$  Hz) e 8,98 ppm ( $J = 9,0$  Hz), encontram-se três dupletos sobrepostos, atribuídos aos hidrogênios marcados como **b, b'**, **c, c'** e **d, d'**. Os hidrogênios marcados como **l, l'** e

**g**, **g'** apresentam dois dupletos em 8,91 ppm ( $J = 8,0$  Hz) e 8,85 ppm ( $J = 9,0$  Hz), respectivamente. Em 8,09 ppm ( $J = 9,0$  Hz) encontra-se o sinal referente aos hidrogênios marcados como **h**, **h'**; e em 8,04 ppm o duplete ( $J = 8,0$  Hz) sugerido aos hidrogênios marcados como **i**, **i'**. Os dois tripletos aparecem em 7,78 ppm ( $J = 8,0$  Hz) e em 7,70 ( $J = 8,0$  Hz), atribuídos aos hidrogênios marcados como **k**, **k'** e **j**, **j'**.

O espectro de RMN de carbono-13 apresentado na figura 16 confirma a estrutura do composto **31**.

Figura 16. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **31**.

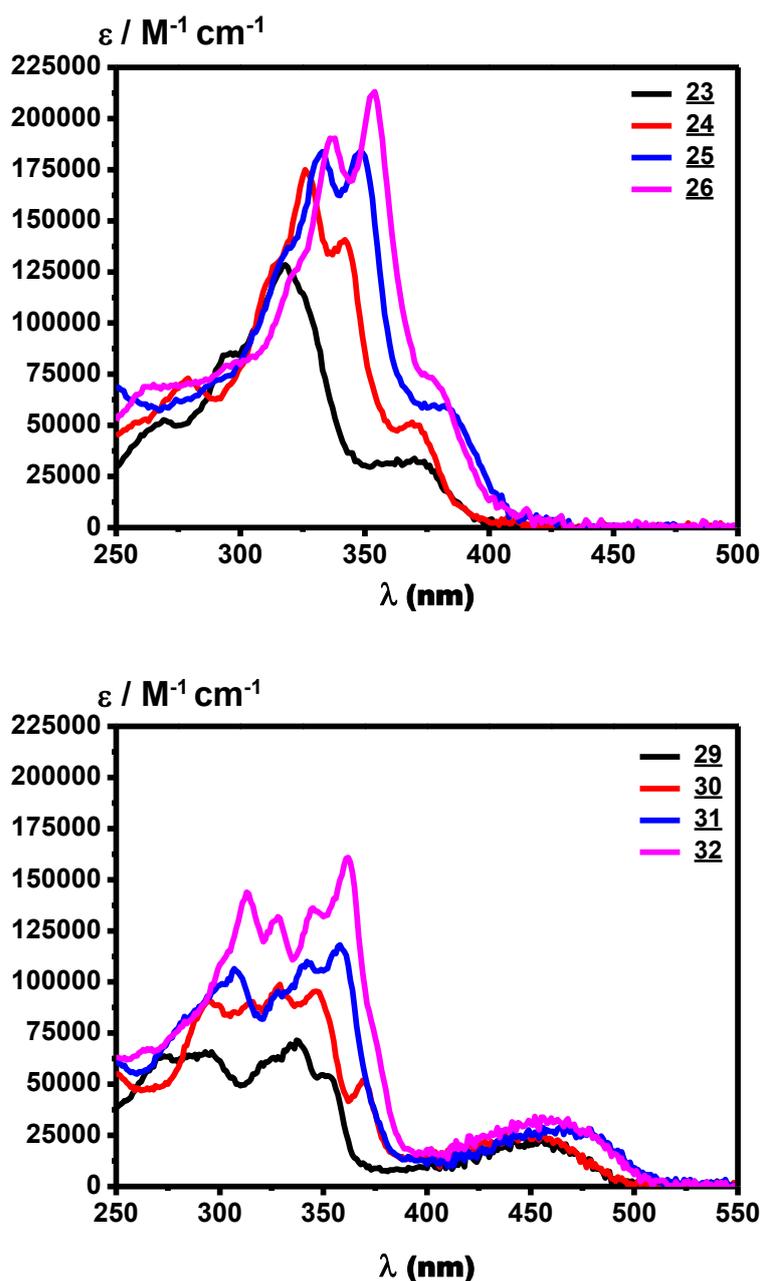


Na região alifática, observa-se o sinal em 14,3 ppm referentes aos carbonos das metilas; entre 32,8 – 22,9 ppm encontram-se os sinais concernentes aos carbonos metilênicos das cadeias alifáticas; e em 53,3 ppm tem-se o sinal atribuído aos carbonos metínicos ligados aos nitrogênios das imidas. Entre 134,0 – 119,6 ppm são observados os sinais referentes aos carbonos do sistema aromático. E em 169, 2 ppm observa-se o sinal dos carbonos das carbonilas.

### 3. 1. 3 Absorção Óptica

Os estudos de absorção óptica foram realizados em solução de  $\text{CHCl}_3$ , com uma concentração de  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ . A figura 17 apresenta os espectros de absorção dos [8], [10], [12] e [14] Fenacenos-tetraésteres (**23**, **24**, **25** e **26**) e dos – tetracarboxidiimidas (**29**, **30**, **31** e **32**).

Figura 17. Espectros de absorção óptica dos [8], [10], [12] e [14] Fenacenos Tetraésteres (**23-26**) e Tetracarboxidiimidas (**29-32**) ( $2,5 \mu\text{mol. L}^{-1}$  em  $\text{CHCl}_3$ ).



Pode-se observar um deslocamento batocrômico à medida que os espectros dos fenacenos-tetracarboxilatos são comparados, ou seja, dos compostos **23** para o **26**, o tal efeito é atribuído ao aumento da extensão dos anéis aromáticos fundidos. As diimidias também apresentam o mesmo efeito, porém de modo mais discreto.

A energia do *band gap* óptico foi determinada através do espectro de absorção obtido em solução. Tomou-se como referência o comprimento de onda de absorção de menor energia ( $\lambda$ ), o qual corresponde às transições  $\pi-\pi^*$ , e aplicou-se a equação 1

$$E_g^{opt} = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{Equação (1)}$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 4,136 \times 10^{-15}$  eV. s) e  $c$  é a velocidade da luz ( $c = 2,998 \times 10^8$  m. s<sup>-1</sup>).

Os espectros de absorção óptica tanto dos ésteres quanto das imidas apresentaram comprimentos de onda das bandas de absorção para os homólogos menores praticamente idênticos, 415 nm para os ésteres **23** e **24**, o que corresponde a um *band gap* óptico de 2,99 eV; e, 505 nm para as imidas **29** e **30**, correspondente a 2,46 eV de *band gap* óptico.

Para os homólogos de maiores, os comprimentos de onda também foram similares, 430 nm (2,38 eV) para os ésteres **25** e **26**; e, 520 nm (2,38 eV) para as imidas **31** e **32**.

Estes valores sugerem que o posicionamento dos substituintes influencia no *band gap* óptico destas moléculas. O *band gap* óptico diminui à medida que se aumenta o comprimento dos fragmentos periféricos dos arenos não substituídos, ou seja, dos naftalenos periféricos para os crisenos periféricos – do [10]Fenaceno-tetraéster (**24**) para o [12]Fenaceno-tetraéster (**25**) ou do [10]Fenaceno-tetracarboxidiimida (**30**) para o [12]Fenaceno-tetracarboxidiimida (**31**).

Entretanto, os valores permanecem constantes se o comprimento do fragmento do areno não substituído central aumenta, isto é, quando passamos do naftaleno central para o crisenos central – do **23** para o **24**, ou **25** para o **26**, ou **29** para o **30**, ou **31** para o **32**. Neste caso, a influência do aumento global do cromóforo no intervalo

do *band gap* óptico é compensado à medida que os substituintes são simultaneamente separados.

Comportamento semelhante ao observado para os Fenacenos foi observado anteriormente por Durola *et al.*<sup>46</sup> em dinafto[1,2-*a*;1',2'-*h*]antracenos tetracarboxi-substituídos. Nestes nafto-antracenos, os *band gap* ópticos foram menores quando os substituintes estavam próximos à metade do sistema do areno alongado, ou seja, a influência dos substituintes no *band gap* aumentava se os substituintes conectados estavam mais perto um do outro.

### 3. 1. 4 Caracterização Eletroquímica

Com o objetivo de avaliar o caráter doador/aceitador de elétrons dos ésteres e das imidas, foram realizadas análises de voltametria cíclica (CV – do inglês *Cyclic Voltammetry*) e voltametria de pulso diferencial (DPV – *Differential Pulse Voltammetry*), em solução de diclorometano usando Ferroceno como padrão interno (ver Apêndices A2).

Para todos os compostos, o primeiro potencial de oxidação (1º Ox.) mostrou-se irreversível, assim como o primeiro potencial de redução (1º Red.) dos ésteres foi irreversível. Sob estas condições, apenas as imidas apresentaram uma quase-reversibilidade.

A irreversibilidade destes materiais não é uma surpresa, tendo em vista os largos valores de *band gap* para estes tipos de sistemas. Enquanto que, a reversibilidade do potencial de redução das imidas está em concordância com o caráter aceitador de elétrons, previamente relatado na literatura.<sup>94</sup>

A partir do potencial do par Fc/Fc<sup>+</sup> (ferroceno/ferrocênio), que tem o valor de -4,8 eV, foi possível calcular o valor para os níveis de energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia ( $E_{HOMO}$ ) e do orbital molecular não ocupado de mais baixa energia ( $E_{LUMO}$ ) através da relação:  $E_{HOMO} = -4,8 - E_{oxid}$  e  $E_{LUMO} = -4,8 - E_{red}$ .<sup>95</sup> Os primeiros potenciais de oxidação e redução correspondentes aos níveis HOMO e LUMO, apresentaram valores de  $-5,85 \pm 0,15$  eV e  $-2,7 \pm 0,1$  eV para os quatro ésteres e de  $-5,9 \pm 0,15$  eV e  $-3,2$  eV para as quatro diimidas, respectivamente (ver tabela 2).

Pode-se observar que ambas as energias HOMO e LUMO são fracamente dependentes do comprimento das moléculas, e as  $E_{HOMO}$  apresentam uma baixa

influência dos substituintes. Entretanto, a diferença nas energias LUMO entre ésteres e imidas é bastante expressiva, o que indica o forte caráter aceitador de elétrons das imidas.

**Tabela 2.** Primeiros potenciais de oxidação e redução, valores das energias de HOMO e LUMO, *band gaps* eletroquímico e óptico.

| Fenaceno  | 1º Ox.<br>(eV) <sup>[a]</sup> | 1º Red.<br>(eV) <sup>[a]</sup> | E <sub>HOMO</sub><br>(eV) <sup>[b]</sup> | E <sub>LUMO</sub><br>(eV) <sup>[b]</sup> | Redox<br>Gap<br>(eV) | Opt. Gap<br>(nm) | Opt. Gap<br>(eV) |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|--|--|----------------------|------------------|------------------|
| <b>23</b> | +1.16                         | -2.09                          | -5.96                                    | -2.71                                    | 3.25                 | 415              | 2.99             |
| <b>24</b> | +0.96                         | -2.13                          | -5.76                                    | -2.67                                    | 3.09                 | 415              | 2.99             |
| <b>25</b> | +0.96                         | -2.07                          | -5.76                                    | -2.73                                    | 3.03                 | 430              | 2.88             |
| <b>26</b> | +0.92                         | -2.17                          | -5.72                                    | -2.63                                    | 3.09                 | 430              | 2.88             |
| <b>29</b> | +1.24                         | -1.61                          | -6.04                                    | -3.19                                    | 2.85                 | 505              | 2.46             |
| <b>30</b> | +1.08                         | -1.66                          | -5.88                                    | -3.14                                    | 2.74                 | 505              | 2.46             |
| <b>31</b> | +1.06                         | -1.57                          | -5.86                                    | -3.23                                    | 2.63                 | 520              | 2.38             |
| <b>32</b> | +0.96                         | -1.62                          | -5.76                                    | -3.18                                    | 2.58                 | 520              | 2.38             |

[a] Versus Ferrocene (Fc) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [b] A partir do Fc/Fc<sup>+</sup> a -4,80 eV abaixo do vácuo.

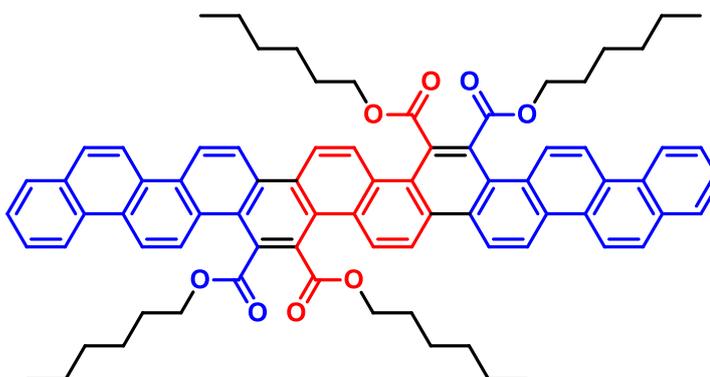
Como os primeiros potenciais de oxidação e as energias HOMO são praticamente independentes da substituição, enquanto que os primeiros potenciais de redução e as energias LUMO diferem consideravelmente entre ésteres e imidas, pode-se supor que a carga positiva injetada na oxidação permaneça localizada no núcleo do sistema poliaromático, e a carga negativa injetada na redução tende a se localizar nos substituintes carboxílicos. Deste modo, as diferenças observadas entre os intervalos dos *band gaps* óptico e eletroquímico de 0,1 – 0,4 eV correspondem as energias de ligação do éxciton, e são semelhantes aos valores observados para os dinaftoantracenos (0,15 – 0,35 eV)<sup>46</sup> anteriormente mencionados.

Devido a irreversibilidade das transições redox e da solubilidade limitada em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  destes materiais (principalmente para o composto **32**), os valores encontrados para HOMO e LUMO, e o *band gap* eletroquímico são menos precisos do que o *band gap* óptico obtido através dos espectros de absorção.

### 3. 1. 5 [12]Fenaceno-tetracarboxilato (**25**): um cristal líquido inesperado

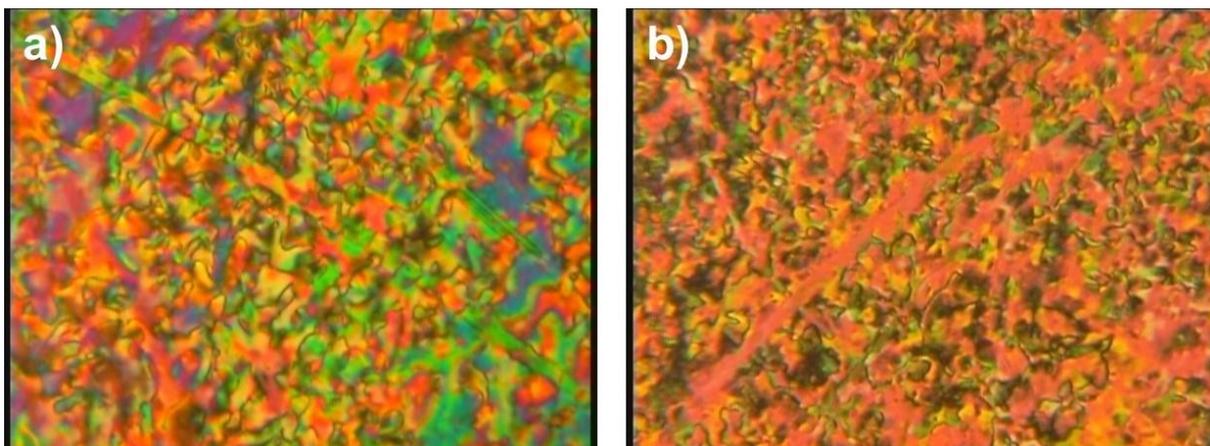
As moléculas inicialmente planejadas não apresentam as características comuns necessárias para a obtenção de cristais líquidos, como anisotropia geométrica, ou seja, quando um dos eixos da molécula é mais alongado do que os outros dois. Contrariando as expectativas, o composto **25** apresentou propriedade líquido cristalina (figura 18).

**Figura 18.** Estrutura do composto **25** – cristal líquido nemático monotrópico.



Através de análises de microscopia óptica de luz polarizada, foi possível identificar a mesofase como nemática (**N**) monotrópica (fase líquido cristalina apenas durante o resfriamento). O composto exibe textura mármore típica **N** (ver figura 19).

**Figura 19.** Fotomicrografias do composto **25** obtidas por MOLP. a) Fase N a 225 °C durante o resfriamento; b) Fase N a temperatura ambiente. Taxa = 10 °C.min<sup>-1</sup>.



A fotomicrografia **19a** da fase nemática foi obtida a 225 °C, enquanto que **19b** foi tomada à temperatura ambiente. O composto **25** apresentou transição cristal para o estado líquido isotrópico a 210 °C durante o ciclo de aquecimento; e durante o resfriamento o composto entrou na mesofase nemática em torno de 206 °C, durante o ciclo de resfriamento, dados obtidos por DSC (10 °C.min<sup>-1</sup>). Não foram observados picos referentes a cristalização do material, o que indica a permanência da fase líquido cristalina à temperatura ambiente.

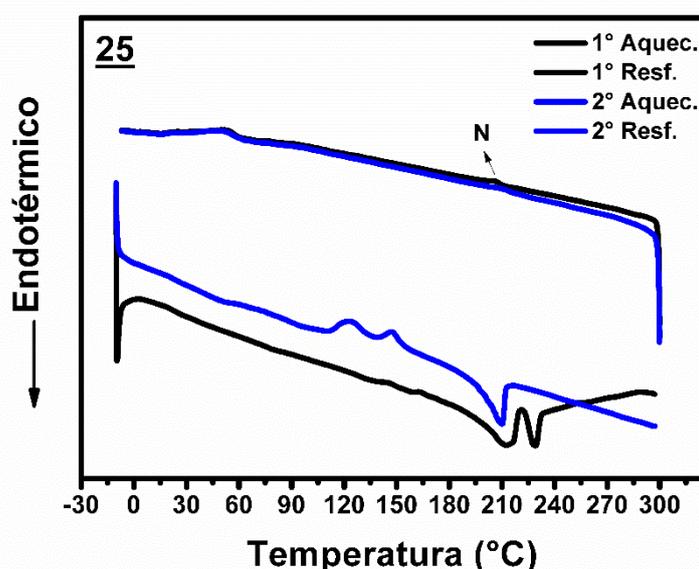
Com intuito de observar a permanência da fase **N** à temperatura ambiente, o sistema de análise, ou seja, as lâminas de análise foram expostas a perturbações externas pelo contato de uma espátula esfregando uma lâmina à outra. Mesmo após esta perturbação, lâminas deslizavam entre si, o que configura a ausência de cristalização do material. Entretanto, após semanas na bancada observou-se que o composto estava cristalizado. Materiais que apresentam este tipo de comportamento são caracterizados como metaestáveis, na literatura diversos casos são relatados.<sup>96-97</sup>

Através da análise de DSC (figura 20) é possível confirmar as transições previamente visualizadas por microscopia óptica. Para o primeiro ciclo de aquecimento (em preto), observa-se duas transições (dois picos) referentes a transições cristal-cristal. No primeiro ciclo de resfriamento, temos um leve pico referente a transição do estado líquido isotrópico para a mesofase nemática com valor energético de 0,042 KJ.mol<sup>-1</sup>. Não foi observado pico referente a cristalização do

material, o que indica a permanência do material na fase líquido cristalina à temperatura ambiente.

No segundo ciclo de aquecimento (em azul) observa-se dois picos exotérmicos não tão acentuados, o que pode indicar uma cristalização do material. O segundo ciclo de resfriamento exibe perfil semelhante ao do primeiro ciclo. Confirmando o caráter metaestável do material.

**Figura 20.** Termograma do composto **25** obtido por DSC a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Primeiro (preto) e segundo (azul) ciclo de aquecimento / resfriamento.



Com o objetivo de verificar a permanência da fase líquido cristalina à temperatura ambiente e confirmar a fase nemática, estudos de raios X foram realizados. No primeiro ensaio, a amostra do composto **25** foi aquecida até a mesofase, e em seguida deixou-se o material cristalizando lentamente até a temperatura de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (utilizou-se nitrogênio líquido), e a determinados intervalos de temperatura os difratogramas foram tomados. Como pode-se observar na figura 21, a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando a amostra está na fase líquido cristalina, não é observado nenhum pico de cristalização. A  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  alguns picos de cristalização começam a crescer; a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  percebe-se o aumento do número de picos, o que indica a cristalização do material; e a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a amostra encontra-se completamente cristalizada.

Figura 21. Difratograma do composto **25** durante resfriamento lento.

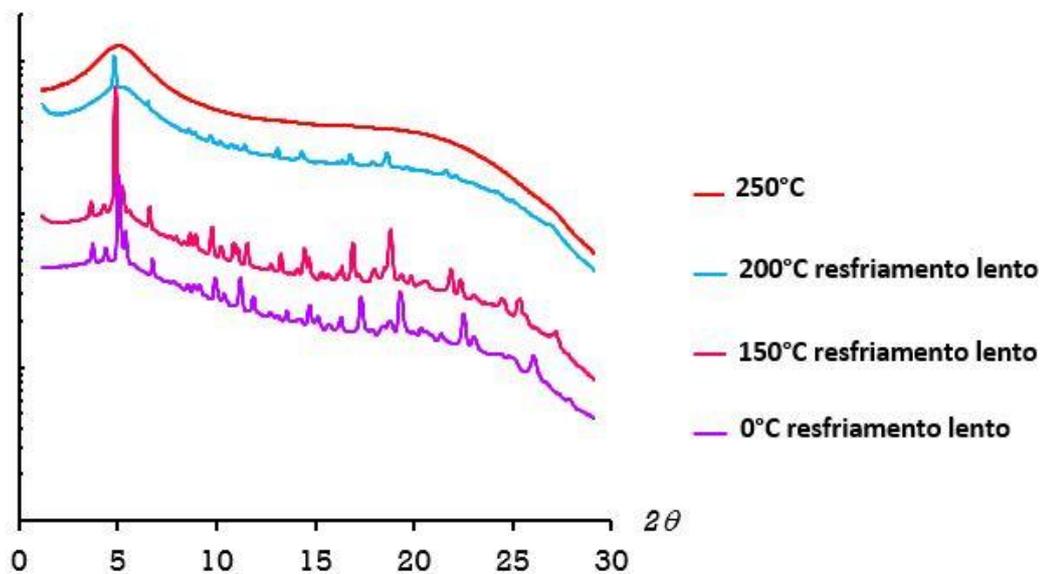
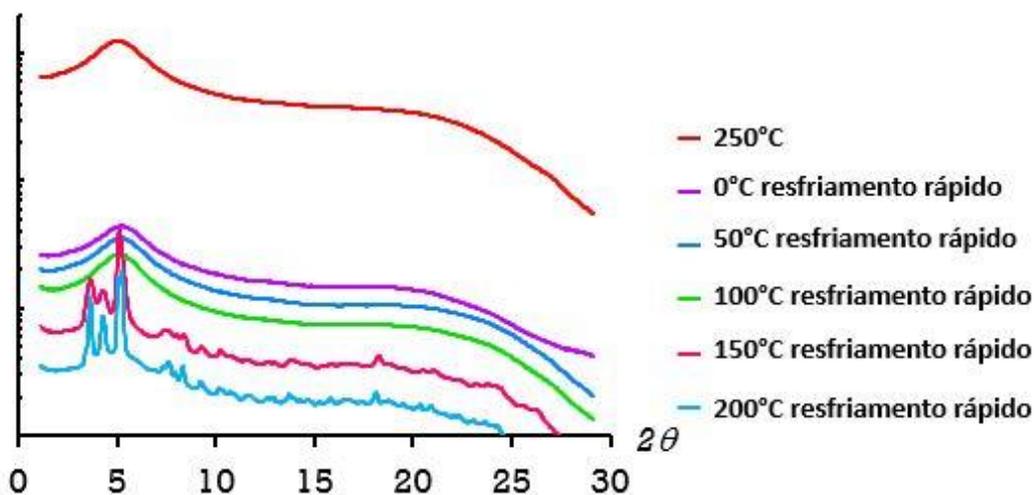


Figura 22. Difratograma do composto **25** durante ensaio de resfriamento rápido da amostra analisada.



No segundo ensaio (figura 22), a amostra foi novamente aquecida até a fase nemática, mas desta vez o material foi resfriado rapidamente. Pode-se observar que a 250 °C a amostra está na mesofase (vermelho) e quando resfriada abruptamente para 0 °C (lilás) ela permanece com o mesmo padrão, o que indica a permanência da fase N nesta temperatura. Em seguida a amostra foi aquecida até à temperatura de 50 °C (azul), 100 °C (verde), 150 °C (magenta), 200 °C (azul claro). Não são observados picos referentes a cristalização até a temperatura de 100 °C. Estes dados corroboram com os observados através do DSC do composto 25, onde o termograma

mostrou picos exotérmicos durante o segundo aquecimento em torno de 125 °C. E como pode-se ver a 150 °C os picos de cristalização estão presentes.

A partir dos dados apresentado pode-se inferir que o composto **25** apresenta fase líquido cristalina nemática à temperatura ambiente, porém com um caráter metaestável, e possíveis perturbações no sistema podem levar a cristalização do material.

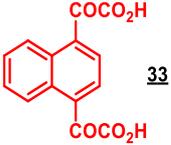
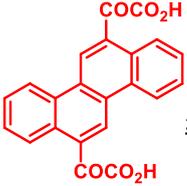
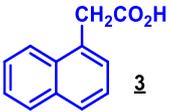
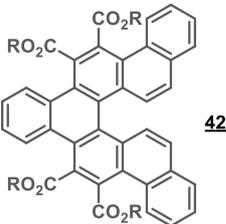
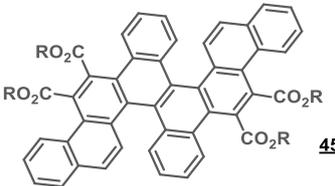
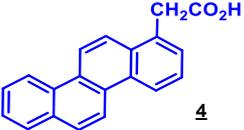
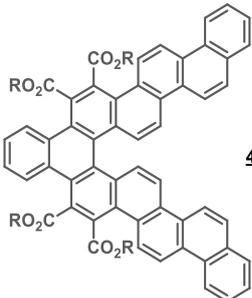
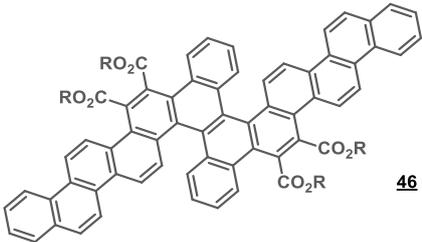
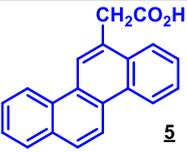
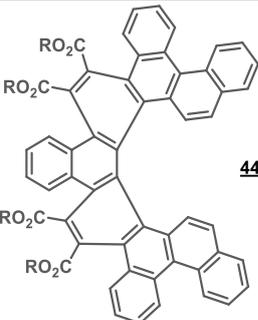
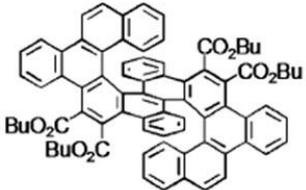
Com o objetivo de obter compostos com melhores propriedades líquido cristalinas – por exemplo, compostos enantiotrópicos, com pontos de clareamento mais baixos e/ou que apresentem mesofases à temperatura ambiente – modificações foram planejadas a partir do composto **25**. Foram planejadas novas moléculas a partir de alterações da cadeia alifática de seis carbonos, por cadeias maiores e menores, com e sem ramificações. Entretanto, por um erro sistemático na reação inicial, ou seja, na reação de saponificação do éster **25**, não foi possível obter os materiais planejados.

### **3. 1. 6 Compostos derivados do ácido naftileno-1,4-digloixílico e do ácido crisenileno-6,12-digloixílico**

Além dos compostos apresentados, duas novas séries de compostos foram propostas para este trabalho. Estas novas moléculas seriam derivadas de dois blocos de construções, do ácido naftileno-1,4-digloixílico e do ácido crisenileno-6,12-digloixílico, conforme apresentados na tabela 3.

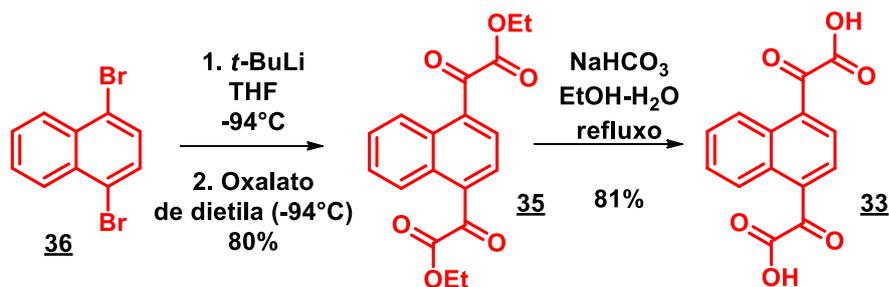
Estes compostos foram planejados com o objetivo de obter mais compostos com estruturas helicoidais, assim como foi obtido o duplo [7]heliceno a partir dos ácidos digloixílico e acético derivados do 6,12-criseno, previamente publicado<sup>87</sup> (em verde na tabela 3).

**Tabela 3.** Moléculas-alvo a partir dos derivados do ácido naftileno-1,4-digloxiílico e do ácido crisenileno-6,12-digloxiílico como blocos de construção central.

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;"><b>Ácidos digloxiílicos</b></p> <p><b>Ácidos arilacéticos</b></p>                                |  <p style="text-align: center;"><b>33</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>34</b></p>                             |
|  <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>45</b></p>                             |
|  <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>  |  <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>                             |
|  <p style="text-align: center;"><b>5</b></p> |  <p style="text-align: center;"><b>44</b></p> | <p style="text-align: center;">Ferreira <i>et al</i><sup>67</sup>.</p>  |

As sínteses destes compostos helicoidais seguiram as mesmas metodologias previamente apresentadas para os Fenacenos. O composto **34** (ácido crisenileno-6,12-digloxiílico) foi previamente preparado seguindo a metodologia relatada na literatura.<sup>93</sup>

Para a obtenção do ácido naftileno-1,4-digloxiílico (**33**), seguiu-se metodologia similar para seu isômero, o ácido naftileno-1,5-digloxiílico (**1**). No esquema 29 é mostrada a rota sintética para obtenção deste composto.

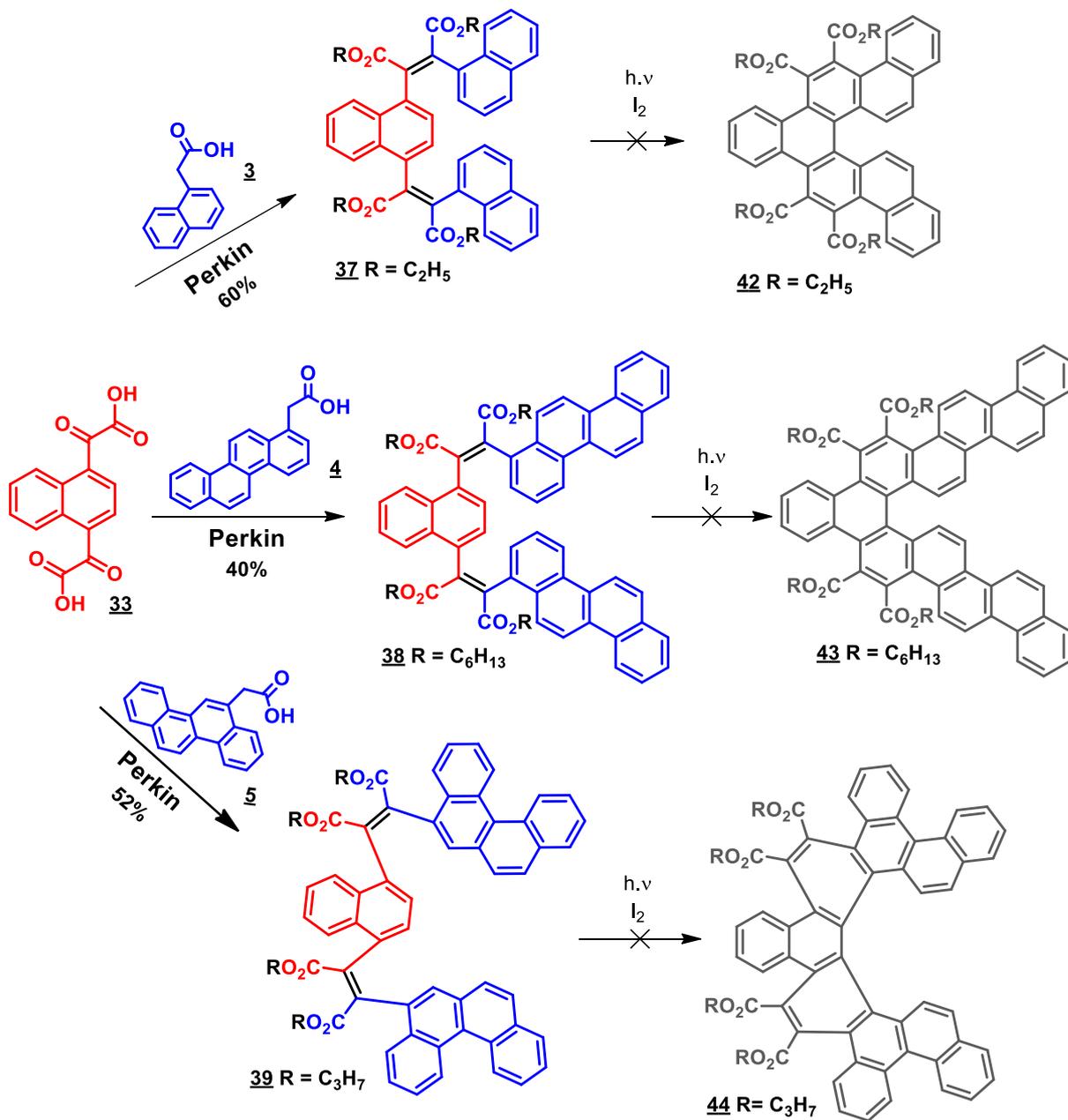
Esquema 29. Rota sintética para a obtenção do ácido naftileno-1,4-digloioxílico (**33**).

O composto **36** foi dissolvido em THF seco, e em seguida resfriado a  $-94^\circ\text{C}$  ( $\text{N}_2$  líquido + acetona), em seguida o  $t\text{-BuLi}$  foi adicionado gota a gota, controlando a temperatura para evitar o aumento da mesma, tendo em vista ser uma reação bastante exotérmica. Após o devido tratamento (ver procedimentos experimentais), o digloxilato **35** foi obtido com rendimento de 80%. Este por sua vez sofreu reação de hidrólise, originando o ácido digloioxílico **33**.

A partir dos ácidos digloioxílicos e dos ácidos aril acéticos, as condensações de Perkin foram realizadas, e posteriormente as reações de fotociclações. No esquema 30 é mostrado as rotas sintéticas para os bismaleatos obtidos a partir do naftaleno central, e as fotorreações planejadas.

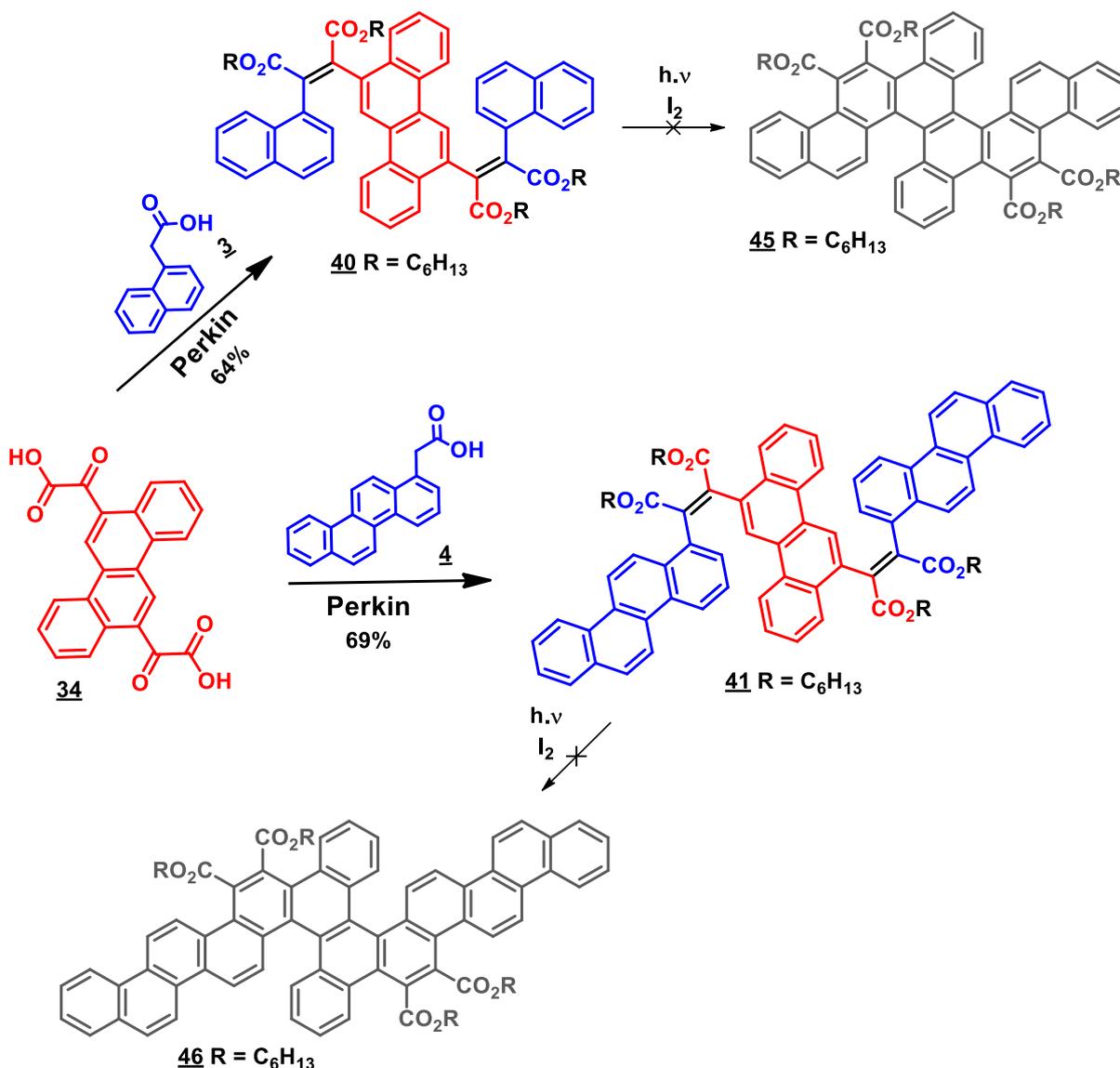
Como pode-se observar no esquema 30 os bismaleatos foram obtidos através das reações de Perkin, os compostos foram obtidos com rendimentos moderados. Entretanto, todas as reações de fotociclações falharam.

**Esquema 30.** Rotas sintéticas para a obtenção das moléculas-alvo a partir do ácido naftileno-1,4-digloxiílico.



**Perkin:** 1. Et<sub>3</sub>N, Ac<sub>2</sub>O, THF<sub>seco</sub>, refluxo; 2. ROH, RBr, DBU, THF<sub>seco</sub>, refluxo.

O mesmo comportamento foi observado para as sínteses dos compostos com estruturas helicoidais derivadas do ácido crisenileno-6,12-digloxiílico (**34**) (ver esquema 31). Diferente do observado para o duplo [7]heliceno (**47**) previamente publicado<sup>87</sup>, as reações via fotocilização oxidativa não funcionaram, e nenhum dos demais compostos desta série foi alcançado.

Esquema 31. Rotas sintéticas para a obtenção dos compostos **45** e **46**.


**Perkin: 1.** Et<sub>3</sub>N, Ac<sub>2</sub>O, THF<sub>seco</sub>, refluxo; **2.** ROH, RBr, DBU, THF<sub>seco</sub>, refluxo.

Algumas hipóteses podem ser levantadas na tentativa de explicar a ausência do fechamento das ligações, e conseqüente obtenção dos materiais. Mallory *et al.*<sup>98</sup> explica a ausência de ciclização do 9,10-difenilfenantreno para obtenção do dibenzotrifenileno, supondo uma baixa densidade eletrônica nas duas posições *orto* entre as quais a nova ligação deveria ser formada.

Scholz *et al.*<sup>99-100</sup> determinou, para determinado número de moléculas, o número de valência livre no primeiro estado excitado (Fr\*) dos átomos que estariam envolvidos em qualquer das fotociclizações possíveis, e descobriu que o modo

preferencial para o fechamento do anel está de acordo com o maior valor de  $Fr^*$ . Laarhoven e colaboradores<sup>101</sup> relatam a metodologia de Scholz, e indicam que as fotocilizações irão ocorrer quando a soma dos números de valência dos átomos envolvidos ( $\Sigma Fr^*$ ) seja maior que 1. Estes autores afirmam ainda que compostos com diferentes possibilidades de ciclização será obtido a partir do intermediário com a maior energia de ressonância.

Pode-se imaginar ainda, o efeito de impedimento estérico atribuído as cadeias alifáticas ou ao conjunto de anéis aromáticos como a razão para a inércia fotoquímica.<sup>102</sup> As moléculas podem apresentar preferência a configuração *trans* em relação a *cis*, esta última seria pré-requisito para a obtenção dos compostos almejados.

Para uma explicação mais acurada e detalhada das razões que levaram a não obtenção dos compostos seriam necessários estudos mais aprofundados, como cálculos teóricos ou análises do produto obtido através de espectrometria de massas, entretanto não foi o foco deste trabalho.

## 3. 2 Azobenzenos Tetracarboxi-Funcionalizados

Os azos corantes em uma variedade de estruturas químicas, têm sido o foco de intensos estudos pela comunidade científica e industrial devido às suas propriedades químicas e físicas.<sup>64, 68, 103</sup> O grupo azo pode atuar como um interruptor óptico em materiais moles, onde as propriedades funcionais destes materiais podem ser ajustadas pela fotoisomerização *E-Z-E* reversível da ligação N = N quando expostos à luz.<sup>70</sup> Suas aplicações podem ser ampliadas devido à prontidão dessas moléculas para serem incorporadas em polímeros,<sup>104</sup> cristais líquidos,<sup>105-106</sup> montagem de multicamadas,<sup>107</sup> biomateriais,<sup>108</sup> e devido à possibilidade de ajustar suas propriedades por meio de substituição do anel.<sup>109</sup>

Algumas macroestruturas derivadas do azobenzeno meta-substituído, apresentaram propriedades interessantes, destacando-se a obtenção de cristais líquidos colunares com fases hexagonais em uma ampla faixa de temperatura.<sup>74, 110-111</sup>

Neste tópico é apresentada uma série de compostos azobenzenos-tetracarboxilatos, onde as cadeias alifáticas lineares ou ramificadas, podem resultar melhores propriedades de processabilidade e térmicas. O padrão meta de substituição também oferece uma maneira de investigar possíveis arranjos colunares da estrutura, uma vez que eles possuem uma forma semelhante a um disco. Algumas moléculas apresentam baixo ponto de fusão, e dois deles são líquidos à temperatura ambiente.

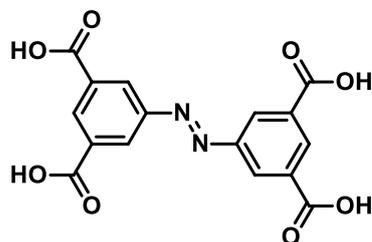
### 3. 2. 1 Planejamento Sintético

Moléculas com estruturas discóticas, tais como cristais líquidos discóticos, apresentam uma ampla gama de aplicações tecnológicas e um grande interesse pela comunidade científica. Em busca por novos materiais que possam apresentar diferentes aplicações e cujas propriedades podem ser variadas através de fatores externos, foram planejadas dez novas moléculas derivadas do azobenzeno.

A obtenção de azobenzeno-tetracarboxifuncionalizado seguiu duas etapas. A primeira consistiu na síntese do centro, o ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (ver figura 23). O núcleo azobenzeno foi escolhido devido as propriedades de

fotoisomerização reversível do grupo azo, esta propriedade intrínseca pode possibilitar a estes materiais aplicações tecnológicas promissoras.<sup>72</sup>

**Figura 23.** Estrutura do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico - centro das moléculas-alvo.



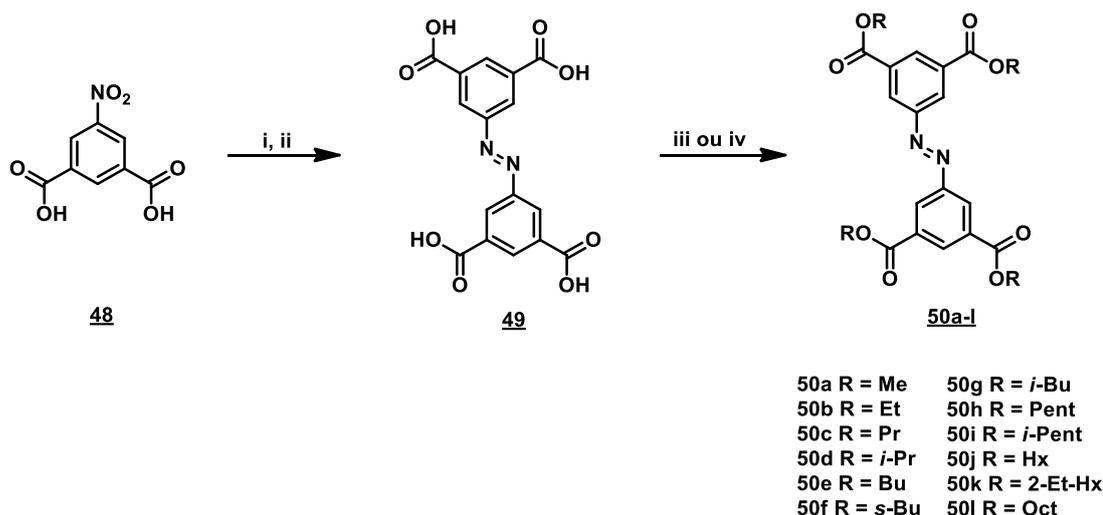
**Ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico**

O ácido 3,3',5,5'-tetracarboxílico é bastante utilizado na preparação de cristais líquidos<sup>74, 110-111</sup>, MOFs<sup>112-113</sup> (do inglês – *Metal-Organic Framework*), polímeros de coordenação<sup>114</sup>, fotorreceptores aniônicos<sup>115</sup>, por exemplo. Vários métodos são descritos para a obtenção deste ácido, os mais comuns são: acoplamento com sal de diazônio<sup>68</sup>, redução do grupo nitro utilizando dextrose<sup>74, 116</sup> ou zinco metálico<sup>117</sup> em meio aquoso alcalino e oxidação do grupo amino utilizando permanganato de potássio<sup>118</sup>. Neste trabalho, utilizou-se a reação de redução do grupo nitro pela dextrose em meio alcalino.

Para a segunda etapa, cadeias alifáticas lineares ou ramificadas foram conectadas ao centro através de grupos ésteres, de diversos tamanhos. Os materiais foram planejados para serem obtidos de forma simples e barata, e por isso a reação de Fischer foi escolhida. Esta reação de esterificação consiste no refluxo de um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador ácido. Foram escolhidos dez álcoois, sendo eles: etanol, propanol, propan-2-ol (*iso*-propanol), butan-1-ol, butan-2-ol (*sec*-butanol), 2-metil-propan-1-ol (*iso*-butanol), pentan-1-ol, 3-metil-butan-1-ol (*iso*-pentanol), hexan-1-ol, 2-etil-hexan-1-ol e octan-1-ol.

### 3. 2 .2 Síntese e Caracterização Estrutural

O esquema 32 mostra a rota sintética utilizada para a obtenção das moléculas-alvo. O composto **50a** foi recentemente relatado na literatura.<sup>115, 119</sup>

**Esquema 32.** Rota sintética para a obtenção das moléculas-alvo.


**Condições:** i. Dextrose, NaOH, H<sub>2</sub>O, ii. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. iii. ROH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(cat.), reflux 24h ou iv. 1. SOCl<sub>2</sub>, DMF<sub>(cat.)</sub>, reflux 18h; 2. ROH, Py, reflux, 48h.

O ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (**49**) foi sintetizado de acordo com procedimento previamente relatado na literatura.<sup>74, 116, 120</sup> A metodologia consiste em na redução do grupo nitro através da dextrose (*D*-glucose) em meio alcalino. A dextrose é considerada um agente redutor suave, simples, barato, e possível de ser feito em escalas maiores<sup>121</sup>, o qual converte o grupo nitro em nitroso, e em seguida para hidroxilamina. Em meio básico, o grupo nitroso e a hidroxilamina reagem formando o composto azoxi, que sofre nova redução para o respectivo azocomposto.<sup>74</sup> A síntese apresentou um bom rendimento (70%) quando comparado com dados da literatura.<sup>74</sup>

As moléculas-alvo foram sintetizadas via esterificação da Fischer – uma reação catalisada por ácido entre um ácido carboxílico e um álcool –, com exceção dos compostos **50k** e **50l**. Como esta reação é um processo de equilíbrio, é necessário assegurar que o equilíbrio esteja deslocado para a formação dos ésteres, logo utilizou-se um grande excesso dos álcoois.

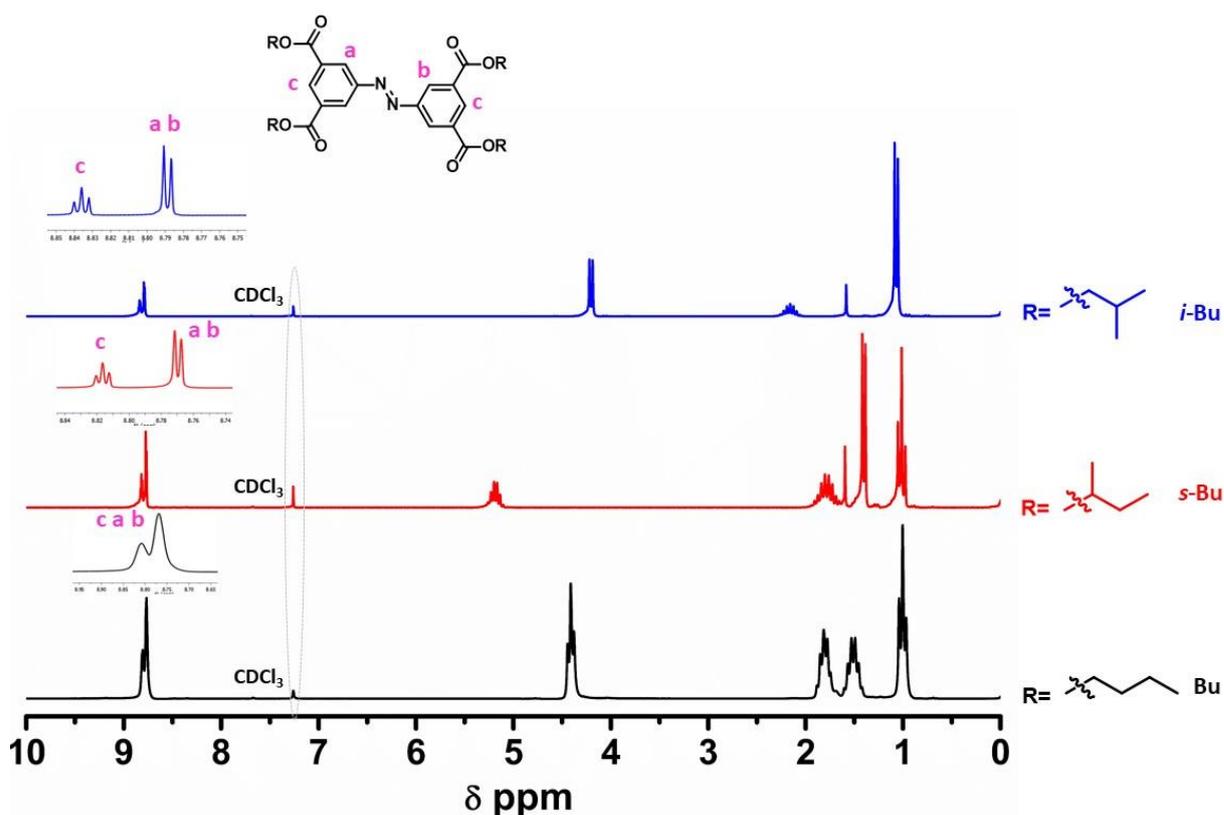
Os compostos **50k** e **50l** foram obtidos via reação com cloreto de ácido, devido ao elevado ponto de ebulição dos respectivos álcoois, 2-etil-hexan-1-ol (184,0 °C) e octan-1-ol (194,8 °C).

Todas as moléculas foram caracterizadas por espectroscopia na região do Infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ), espectrometria de massas e ponto de fusão.

Nos espectros de IV de todos os compostos da série **50a-l** são observadas bandas de estiramento C – H  $sp^3$  entre 2985 – 2875  $\text{cm}^{-1}$ , em aproximadamente 1720  $\text{cm}^{-1}$  estão as bandas de estiramento características da carbonila de ésteres e duas bandas correspondentes a ligação C – O de ésteres são encontradas em torno de 1242  $\text{cm}^{-1}$  e de 1193  $\text{cm}^{-1}$  (ver apêndices B).

Os RMNs  $^1\text{H}$  da série dos azobenzenos tetracarboxilatos apresentam o mesmo padrão de sinais para os hidrogênios aromáticos, na região alifática são observadas diferenças significativas nos sinais devido aos diferentes substituintes. Na figura 24 são mostrados os RMNs  $^1\text{H}$  dos compostos **50g** (azul), **50f** (vermelho) e **50e** (preto), substituídos com butil, *s*-butil e *i*-butil, respectivamente.

**Figura 24.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  dos compostos **50g** (400 MHz), **50f** (400 MHz) e **50e** (200 MHz), substituídos com butil, *s*-butil e *iso*-butil, respectivamente.

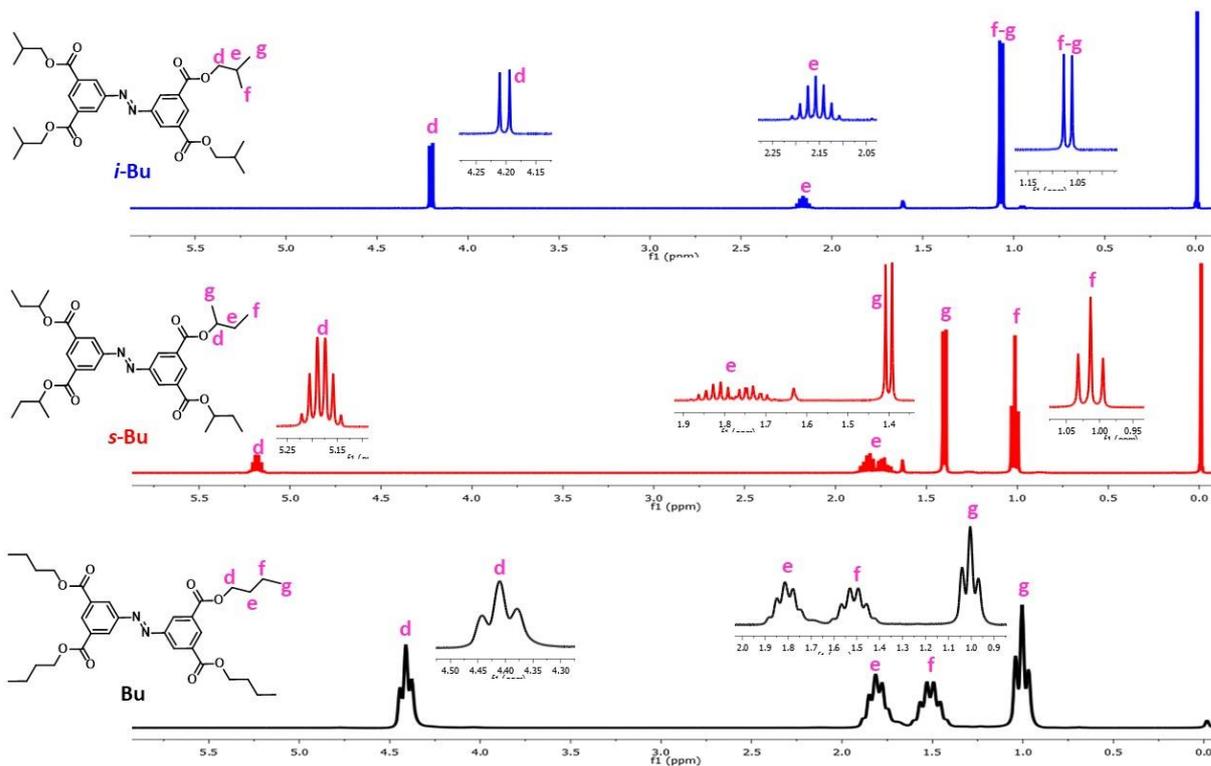


Como pode ser observado na ampliação, os hidrogênios aromáticos apresentam dois sinais característicos, um triploto referente ao hidrogênio entre as duas carbonilas do núcleo azobenzeno e um duplete referente aos hidrogênios próximos da ligação N = N. Para o composto **50e** (Bu) (preto), não é possível visualizar a separação dos sinais em duplete e triploto, devido à baixa potência do espectrômetro (200 MHz), observa-se apenas um multipeto com integração de 6H.

O composto **50f** (s-Bu) (vermelho) apresenta os sinais definidos, com triploto em 8,82 ppm referentes aos hidrogênios aromáticos marcados em **c** ( $J = 1,6$  Hz) e duplete em 8,77 ppm concernante aos quatro hidrogênios aromáticos (**a** e **b**) ( $J = 1,6$  Hz); o mesmo padrão foi observado para **50g** (*i*-Bu) (azul), com triploto levemente deslocado (comparando-se a **50f**) em 8,84 ppm referente aos dois hidrogênios aromáticos (**c**) ( $J = 1,6$  Hz) e duplete em 8,79 ppm referente aos quatro hidrogênios aromáticos próximos a ligação azo (**a** e **b**) ( $J = 1,6$  Hz).

Na figura 25 é mostrada uma ampliação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos acima citados, **50g** (*i*-Bu), **50f** (s-Bu) e **50e** (Bu) entre 0 – 6,0 ppm (aproximadamente).

**Figura 25.** Ampliação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) entre 0 – 6,0 ppm (aproximadamente) dos compostos **50g** (*i*-Bu), **50f** (s-Bu) e **50e** (Bu), com as respectivas atribuições.



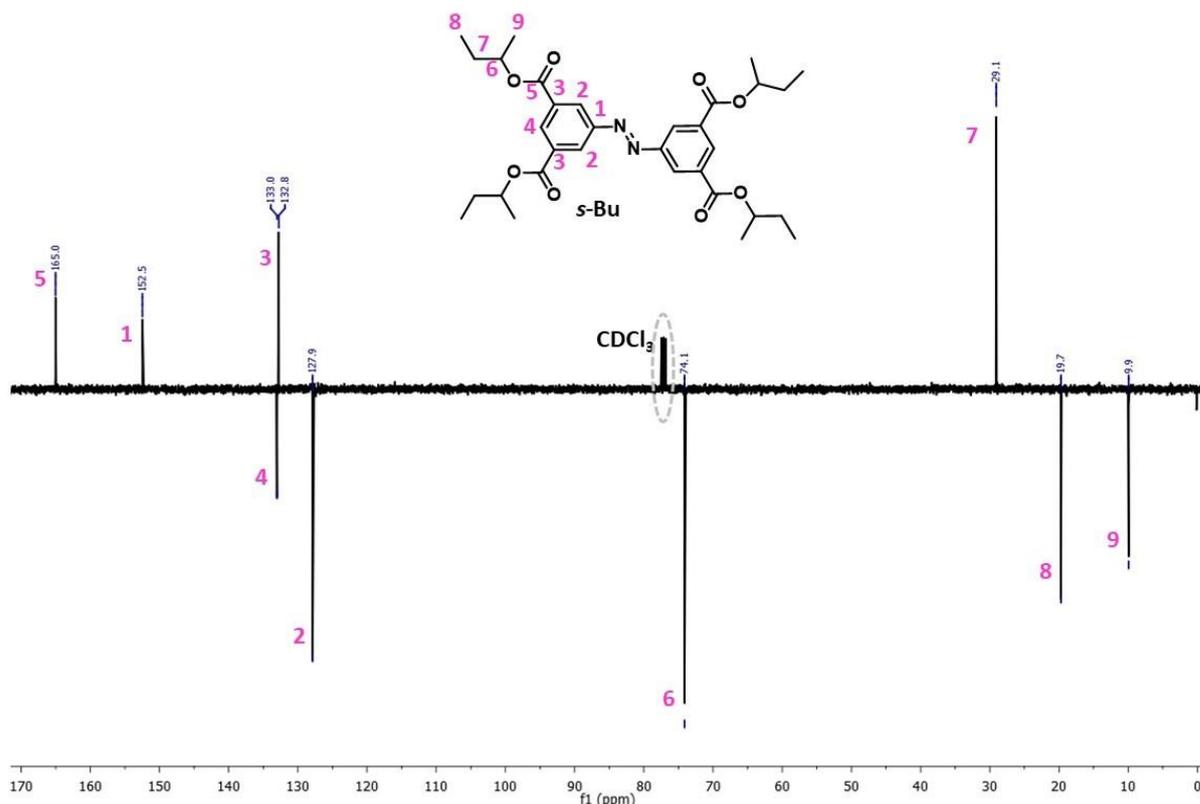
O sinal em 0,0 ppm é referente ao TMS. Para o composto substituído com butil, encontram-se um tripleto em 4,41 ppm ( $J = 6,3$  Hz) referentes aos oito hidrogênios metilênicos alfa ao grupo éster (marcado como **d**). Os multipletos em 1,94 – 1,69 ppm e 1,63 – 1,38 ppm referem-se aos dezesseis hidrogênios metilênicos marcados como **e** e **f**, respectivamente.

O composto **50f** substituído com o grupo *s*-butil, apresentou os sinais característicos do grupo. Entre 5,23 – 5,13 ppm encontra-se um multipletto referente aos quatro hidrogênios metínicos (marcados como **d**). Apesar deste sinal aparentar um sexteto definido não foi possível calcular as constantes de acoplamento, e por isso, considerou-se com um multipletto. Na região de 1,89 – 1,67 ppm encontra-se multipletto referente aos oito hidrogênios metilênicos (**e**). Em 1,40 ppm observa-se um dupletto ( $J = 6,3$  Hz) com integração de doze hidrogênios concernente ao grupo metila ligado ao carbono secundário (**g**). E os hidrogênios da metila ligadas ao carbono primário (marcados como **f**), aparecem como um tripleto em 1,01 ppm ( $J = 7,5$  Hz).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  ampliado de **50g** apresentou os sinais característicos do grupo substituinte *i*-butil. Em 4,20 ppm ( $J = 6,7$  Hz) encontra-se um dupletto referente aos hidrogênios metilênicos alfa ao oxigênio da carbonila (**d**); em 2,24-2,07 ppm está o multipletto referente aos hidrogênio metínico (**e**); e, um dupletto é observado na região de 1,07 ppm ( $J = 6,7$  Hz) referente aos vinte e quatro hidrogênios das duas metilas (**f-g**) ligada ao carbono terciário.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  da série dos azobenzenos-tetracarboxilatos (**50a-l**) apresentam similaridades de sinais, e deste modo, o espectro referente ao composto **50f** com o substituinte *s*-butil será discutido (figura 26).

**Figura 26.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **50f** (s-Bu) em  $\text{CDCl}_3$  com as respectivas atribuições.



O espectro de RMN de carbono-13 do composto **50f** disposto na figura 26 mostra os nove sinais característicos, com suas respectivas atribuições. Em 165,0 ppm observa-se o sinal referente aos quatro carbonos da carbonila (**5**); entre 152,5 – 127,9 ppm (**1**, **4**, **3** e **2**) encontram-se os quatro sinais referente aos doze carbonos aromáticos. Na região alifática, encontram se em 74,1 ppm o sinal referente aos carbonos secundários (**6**) ligados aos oxigênios da carbonilas; em 29,1 ppm o sinal dos carbonos metilênicos (**7**); e, em 19,7 e 9,9 ppm (**8** e **9**, respectivamente) estão os sinais dos carbonos das metilas.

Os compostos desta série foram caracterizados do mesmo modo, e os seus espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão no apêndice A, e a lista com os sinais podem ser encontradas na seção experimental. No apêndice A, também, estão os espectros de massas de alta resolução que confirmam as estruturas das moléculas-alvo, e na seção experimental estão os valores  $m/z$  calculados e encontrados para estes materiais.

## 3. 2. 3 Análise Térmica

As propriedades térmicas dos compostos foram investigadas através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e análise termogravimétrica (TGA – do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*). Os dados obtidos através das análises de DSC e TGA estão dispostos na tabela 4.

**Tabela 4.** Transições térmicas e temperaturas de decomposição dos compostos **3a-l**.

| Compostos  | Grupo alquila  | Transições – T [ $\Delta H$ ] <sup>a</sup> ( $\Delta S$ ) <sup>a</sup>                                    | T <sub>dec</sub> <sup>b</sup> |
|------------|----------------|---|-------------------------------|
| <b>50a</b> | Me             | Cr <b>232</b> [29,7] (58,8) l<br>l <b>224</b> [29,4] (59,1) Cr  | 320                           |
| <b>50b</b> | Et             | Cr <b>186</b> [39,8] (86,7) l<br>l <b>171</b> [40,4] (91,0) Cr  | 327                           |
| <b>50c</b> | Pr             | Cr <b>121</b> [36,7] (93,1) l<br>l <b>104</b> [36,3] (96,2) Cr  | 335                           |
| <b>50d</b> | <i>i</i> -Pr   | Cr <b>148</b> [14,5] (34,4) Cr' <b>169</b> [32,2]<br>(72,8) l<br>l <b>79</b> [3,9] (11,1) Cr <sup>c</sup> | 306                           |
| <b>50e</b> | Bu             | Cr <b>99</b> [45,3] (121,7) l<br>l <b>87</b> [46,0] (127,7) Cr  | 353                           |
| <b>50f</b> | <i>s</i> -Bu   | Cr <b>118</b> [28,6] (73,1) l<br>l <b>75</b> [20,7] (59,4) Cr   | 317                           |
| <b>50g</b> | <i>i</i> -Bu   | Cr <b>142</b> [41,7] (100,4) l<br>l <b>122</b> [43,8] (110,8) Cr  | 363                           |
| <b>50h</b> | Pent           | Cr <b>76</b> [48,5] (139,0) l<br>l <b>60</b> [50,3] (151,0) Cr  | 364                           |
| <b>50i</b> | <i>i</i> -Pent | Cr <b>84</b> [23,3] (65,2) l<br>l <b>50</b> [21,1] (65,3) Cr  | 366                           |
| <b>50j</b> | Hx             | Cr <b>18</b> [8,41] (28,9) Cr' <b>32</b> [14,5]<br>(47,6) l<br>l... <sup>d</sup>                          | 370                           |
| <b>50k</b> | 2-Et-Hx        | l <sup>e</sup>  | 360                           |
| <b>50l</b> | Oct            | l <sup>e</sup>  | 368                           |

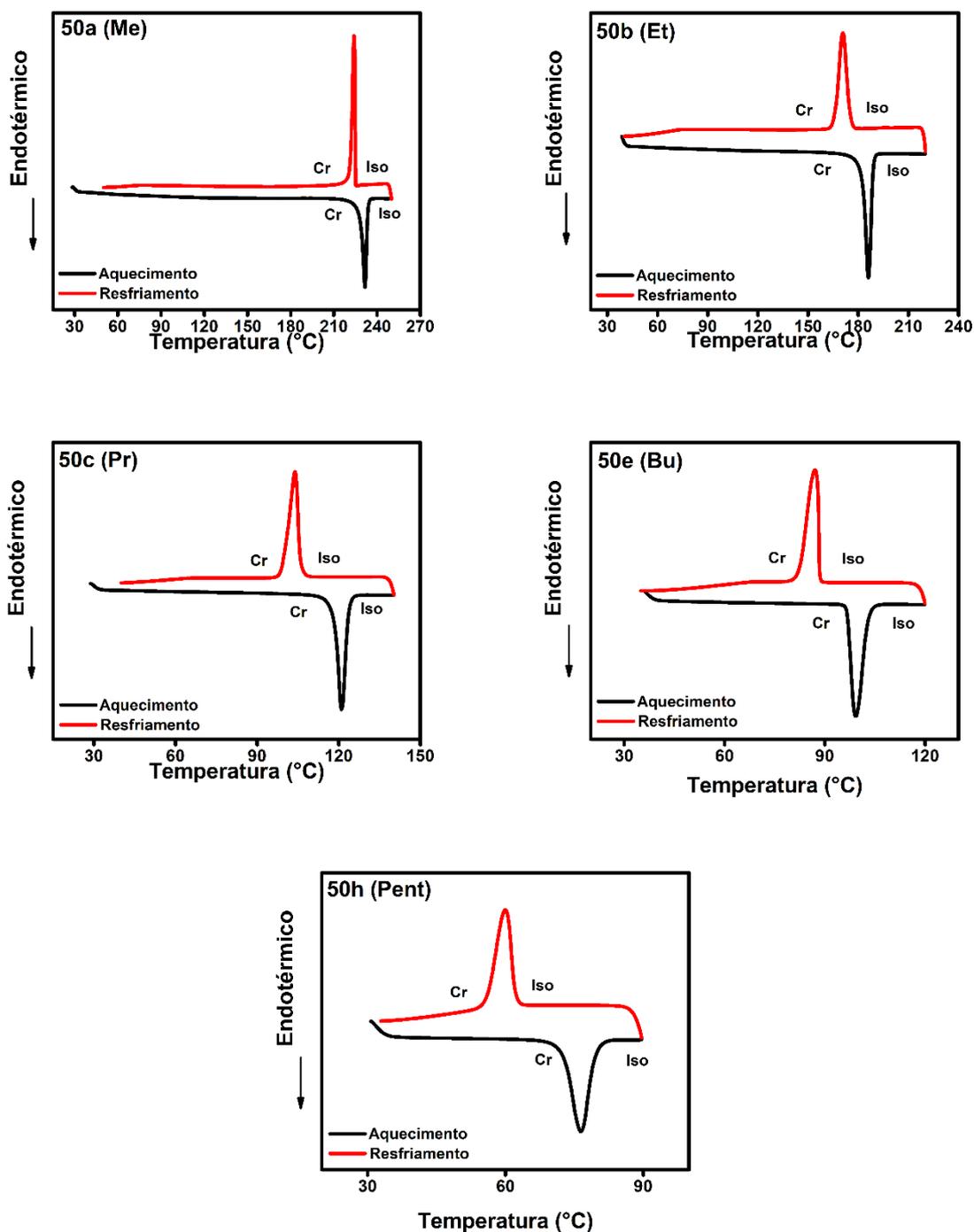
Nota: <sup>a</sup> Temperaturas de transição em °C e entalpias de transição em kJ. mol<sup>-1</sup> e entropias de transição em J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> determinadas por ciclos de DSC (temperatura peak) durante aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) (10 °C.min<sup>-1</sup>). Cr = cristal; l = líquido isotrópico. <sup>b</sup> Temperaturas (°C) determinada por TGA, onset da decomposição sob atmosfera de nitrogênio (20 °C.min<sup>-1</sup>). <sup>c</sup> Parcialmente cristalizado. <sup>d</sup> Composto não cristalizou durante o resfriamento. <sup>e</sup> Composto líquido.

A partir dos dados mostrados na tabela 4, pode-se inferir uma relação inversamente proporcional entre os compostos que apresentam cadeias lineares e o seu ponto de fusão. Ou seja, à medida que o número de carbonos aumenta a ponto de fusão destes materiais diminuem (Me > Et > Pr > Bu > Pent > Hx > Oct). O composto **50a** (Me) apresenta ponto de fusão a 232 °C enquanto que o composto **50i** (Oct) é líquido a temperatura ambiente.

Além disso, os compostos com cadeias alifáticas lineares exibem um aumento gradual do intervalo de histerese – tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou. Isto é, os compostos mantêm-se no estado isotrópico na ausência de energia na forma de calor, e a cristalização ocorre em temperatura abaixo do ponto de fusão. A variação de temperatura de fusão-cristalização ( $\Delta T_{\text{fusão-cristalização}}$ ) para **50a** é 8 °C, **50b** é 15 °C, **50c** é 17 °C, **50e** é 12 °C, **50h** é 16°C. Este comportamento pode ser melhor observado através dos termogramas obtidos por DSC, ver figura 27.

Diferente do observados para as moléculas com cadeias lineares, ao comparar os isômeros percebe-se um aumento no ponto de fusão destes compostos, ou seja, **50d** (*i*-Pr) > **50c** (Pr), **50g** (*i*-Bu) > **50f** (*s*-Bu) > **50e** (Bu), **50i** (*i*-Pent) > **50h** (Pent).

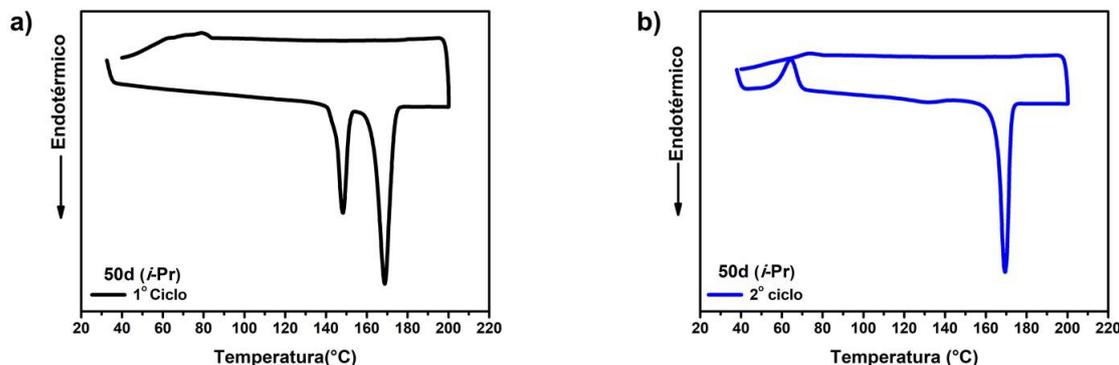
Figura 27. Termogramas dos compostos **50a**, **50b**, **50c**, **50e** e **50h** obtidos por DSC a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (segundo ciclo de aquecimento/resfriamento).



O composto **50d** apresentou comportamento interessante, através de análises de DSC (ver figura 28) foi possível observar que o material com cadeias isopropílicas, exibiu um perfil mais cristalino no primeiro aquecimento, com uma transição cristal-cristal a  $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguida por uma transição para o isotrópico a  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, a

amostra cristalizou parcialmente durante o primeiro ciclo de resfriamento (ver termograma em preto na figura 28a), com uma pequena variação de entalpia de 3,9 KJ.mol<sup>-1</sup> a 79 °C.

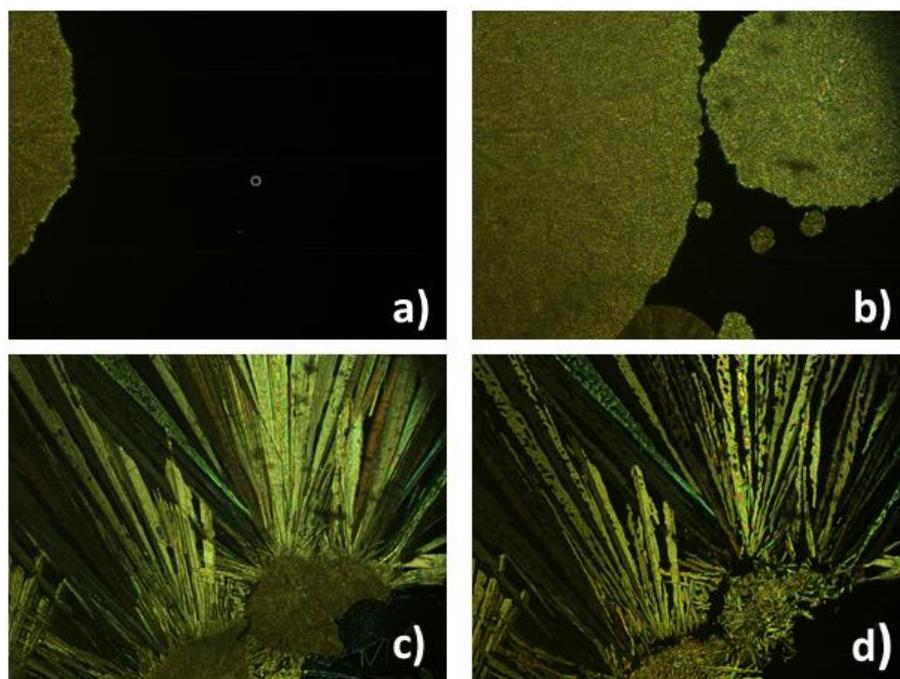
**Figura 28.** Termogramas do composto **50d** obtidos por DSC a 10 °C.min<sup>-1</sup>. **a)** Primeiro ciclo (preto) de aquecimento/resfriamento; **b)** segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (azul).



No segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, a molécula **50d** iniciou uma cristalização em torno de 65 °C. Um pico exotérmico pode ser visualizado (figura 28b), seguido por posterior fusão a 169 °C. Para o segundo ciclo de resfriamento, foi observado perfil semelhante ao do primeiro ciclo, o que indica a ausência de cristalização total do composto **50d** (*i*-Pr).

As análises de microscopia de luz polarizada (MOLP) confirmaram os dados obtidos por DSC, como pode ser visto na figura 29.

**Figura 29.** Fotomicrografias do composto **50d** obtidas por MOLP ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ): a) Cristalização parcial a  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante o primeiro resfriamento; b) cristalização a  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante o segundo aquecimento; c) crescimento de cristais em forma de agulhas a  $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante o segundo aquecimento; e d) transição para o estado isotrópico a  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante o segundo aquecimento.

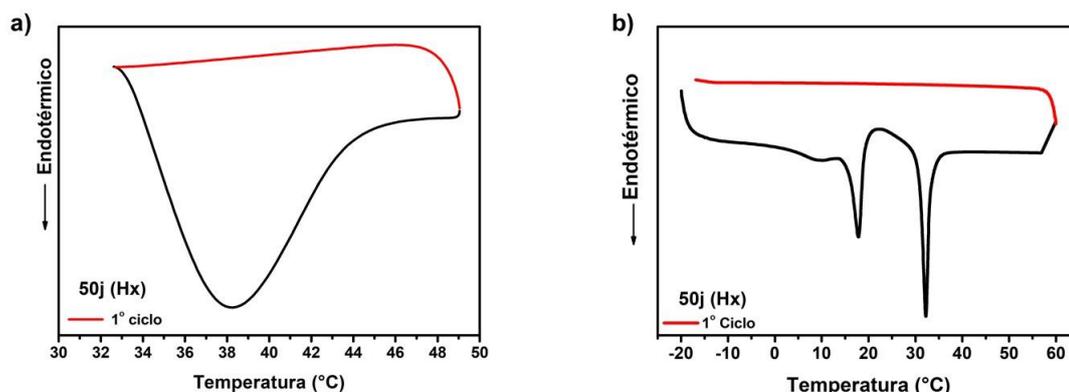


Pode-se observar nas fotomicrografias o crescimento da cristalização do composto **50d** no primeiro ciclo de resfriamento (figura 29a). E assim como visto por DSC, esta cristalização do material é parcial. Enquanto que, na figura 29b é possível visualizar o crescimento dos cristais durante o segundo ciclo de aquecimento. Em meio a estrutura cristalina previamente formada durante o aquecimento, observa-se o crescimento de cristais em forma de agulhas (figura 29c); e na figura 29d, nota-se o início da fusão do material à temperatura de  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

Os termogramas do composto **50j** (Hx) tomados a partir da temperatura ambiente e a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  são apresentados nas figuras 30a e 30b, respectivamente. Quando a análise foi realizada à temperatura ambiente, apenas um pico de fusão largo a  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  é observado durante o primeiro ciclo de aquecimento, ligeiramente acima da temperatura ambiente, enquanto que no ciclo de resfriamento nenhum índice de cristalização é notado. Contudo, quando a amostra foi submetida à temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dois picos são observados; o primeiro, a  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente à uma transição cristal-cristal, e o segundo é o pico de fusão do material a  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Observou-se uma maior organização do material quando o mesmo foi submetido à baixa temperatura, o que pode justificar a melhor definição dos picos no termograma à baixa temperatura.

Entretanto, em ambas as análises, os ciclos adicionais de aquecimento / resfriamento não mostraram transições para este material, o que indica que este composto permanece em uma fase líquida metaestável.

**Figura 30.** Termograma do composto **50j (Hx)** obtido por DSC a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . a) 1º ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho) – análise realizada à temperatura ambiente; b) 1º ciclo de aquecimento (preto) e resfriamento (vermelho) – análise realizada à baixa temperatura.



O efeito de histerese também é notório ao comparar os isômeros com cadeias alquílicas de mesmo número de carbonos. O composto **50e** (Bu) apresenta uma faixa de histerese de  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto que para **50f** (racemato de *s*-Bu) é de  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para **50g** (*i*-Bu) é de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . É possível observar um aumento no intervalo da histerese que segue a ordem de  $s\text{-Bu} > i\text{-Bu} > \text{Bu}$ , este comportamento pode estar associado à estabilidade das cadeias ramificadas, o que resulta a conservação do material no estado isotrópico por mais tempo quando comparado ao de cadeia linear.

Uma possível explicação para o maior efeito de histerese do composto **50f** quando comparado a **50g**, pode ser a posição da ramificação. O composto **50f** tem sua ramificação mais próxima do grupo éster, e por efeito indutivo pode proporcionar uma maior estabilidade ao material, diferente do composto **50g** que tem sua ramificação um pouco mais distante do grupo éster.

Os isômeros de cinco e três carbonos também mostram uma diferença no intervalo da histerese. O composto **50h** (*n*-Pent) exibiu um intervalo de  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto que **50i** (*i*-Pent) apresenta  $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguindo a ordem de aumento de histerese de cadeias ramificadas em relação a cadeias lineares com  $i\text{-Pent} > n\text{-Pent}$ . O **50c** (*n*-Pr) apresenta um intervalo de  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ao mesmo tempo que a faixa para **50d** (*i*-Pr) é aproximadamente  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguindo a ordem de aumento de histerese com  $i\text{-Pr} > n\text{-Pr}$ .

Os resultados mostram que o alongamento e a ramificação das cadeias alquílicas suprimem a cristalização de forma eficiente. Os compostos **50k**, com substituintes racêmicos de 2-etil-hexil (ver figura 31), é líquido à temperatura ambiente, assim como o seu isômero **50l** (oct), ambos não apresentaram cristalização mesmo quando deixados em repouso no freezer.

**Figura 31.** Imagem do composto **50k** (Hexil) líquido a temperatura ambiente.



Resultados semelhantes foram relatados anteriormente, onde a ramificação racêmica dos grupos alquila em uma variedade de policíclicos de tetraalquil-arenotetracarboxilatos aumentam a estabilidade da mesofase, quando os compostos são cristais líquidos, assim como suprimem a cristalização dos materiais.<sup>44, 122-123</sup>

### 3. 2. 4 Absorção Óptica

A fotoisomerização dos compostos azo foi investigada em solução de diclorometano espectroscópico a  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Para realizar as análises, as soluções foram previamente preparadas e mantidas no escuro por 48h, este processo tem por objetivo obter o maior número de moléculas na configuração *E*, considerada a mais estável segundo dados da literatura.<sup>64, 124-125</sup>

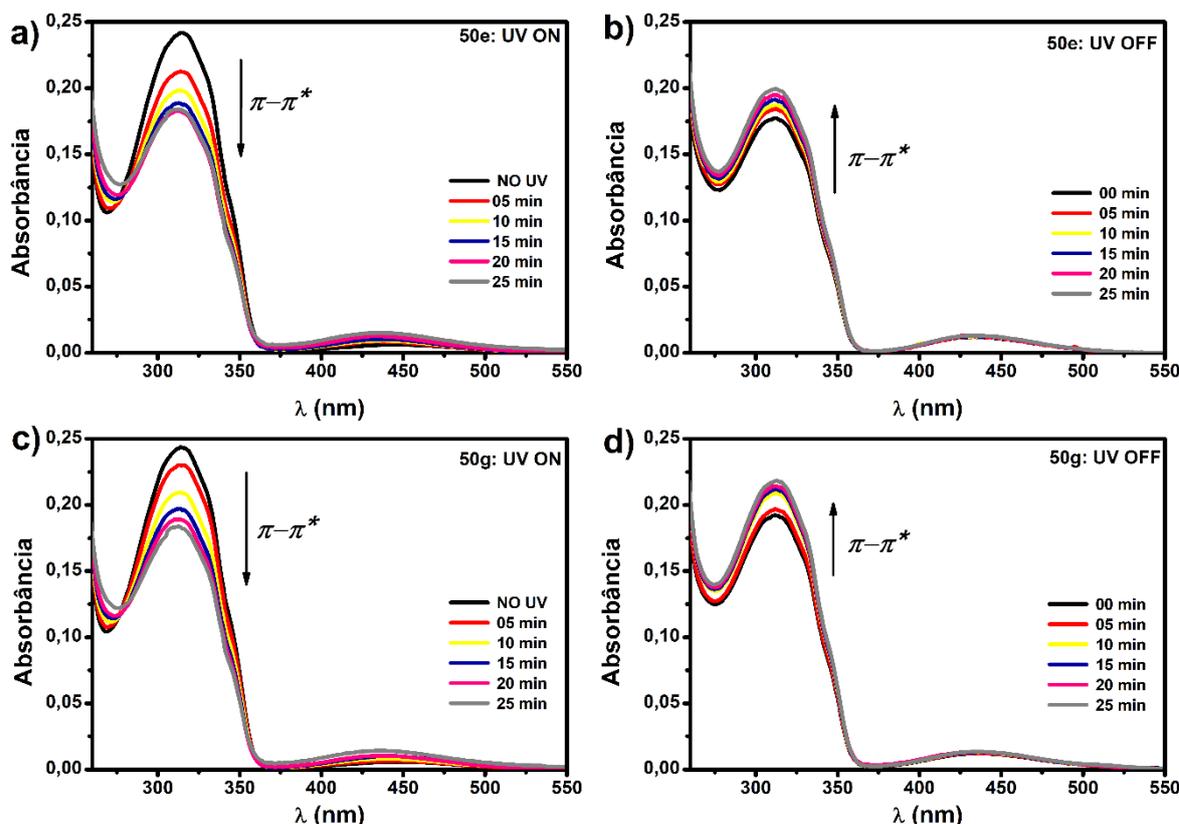
O ensaio consistiu em irradiar estas soluções em intervalos de tempo com luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 365 nm. A luz foi irradiada diretamente sobre a solução contida dentro de uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm de comprimento (tampada para evitar evaporação do solvente), e a cada intervalo de tempo os espectros de UV-Vis foram registrados – excitação das amostras. Após

o período de excitação, as soluções foram mantidas no escuro, de modo a induzir a isomerização de volta, e novas medidas foram realizadas. Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

A investigação mostrou que todas as moléculas exibem espectros de absorção semelhantes, com uma banda intensa com comprimento de onda máximo de absorção em aproximadamente 314 nm referente as transições  $\pi-\pi^*$ . Estes materiais exibiram também banda de transição  $n-\pi^*$  (fraca) em aproximadamente 434 nm. Todos os compostos apresentaram valores de absorvidade molar ( $\epsilon_{\text{máx}}$ ) para a transição  $\pi-\pi^*$  na ordem de  $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 32 são mostrados os espectros de absorção dos compostos **50e** e **50g**, de forma representativa – tendo em vista que todos os compostos apresentaram o mesmo padrão de absorção, antes e depois da irradiação com a 365 nm.

**Figura 32.** a) Espectro de absorção de **50e** (Bu) em solução com diferentes tempos de exposição à luz UV (fotoisomerização **E-Z**); b) espectro referente a fotoisomerização de volta **Z-E** para **50e** (Bu). c) espectro de absorção de **50g** (*i*-Bu) em solução com diferentes tempos de exposição à luz UV (fotoisomerização **Z-E**); d) espectro referente a fotoisomerização de volta **Z-E** para **50g** (*i*-Bu).



NO UV: corresponde à ausência de luz UV (0 min de iluminação de luz UV). Todos os espectros em solução de diclorometano ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

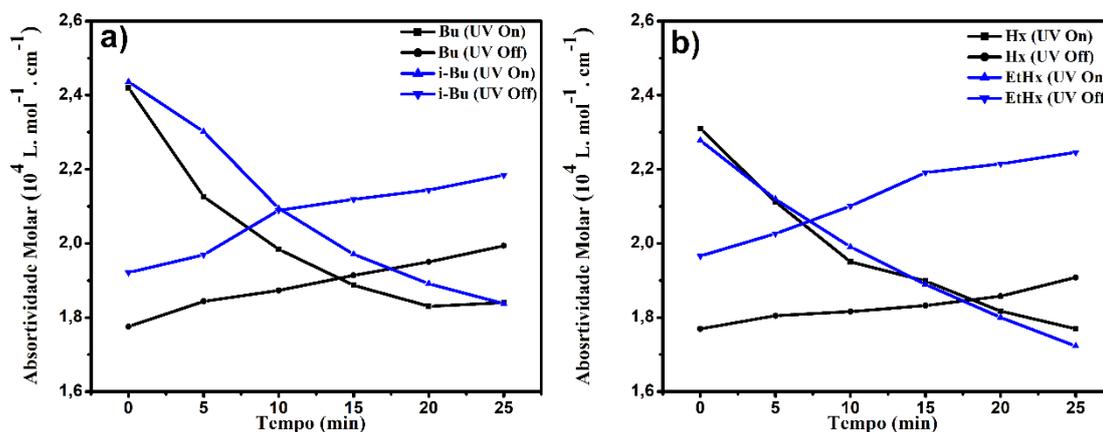
Os compostos **50e** e **50g** apresentaram valores de comprimento de onda para absorvância máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em 315 nm ( $\epsilon_0 = 2,4 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e 314 nm ( $\epsilon_0 = 2,4 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente, referentes as intensas transições  $\pi-\pi^*$ . Estas transições correspondem ao composto *E*-tetra-azobenzeno. E absorções fracas atribuídas às transições  $n-\pi^*$  em 449 nm para **50e** e em 448 nm para **50g**, estas transições são referentes aos compostos na configuração *Z*.

A irradiação da solução de cada material pela luz UV a partir de um intervalo da banda de transição  $\pi-\pi^*$  (foram considerados os  $\lambda_{\text{máx}}$  de cada composto) provoca a isomerização *E-Z* [figura 32a (**50e**) e 32c (**50g**)], que estabelece um estado de equilíbrio entre a forma *E* termodinamicamente mais estável do tetra-azobenzeno e a sua forma *Z* metaestável.<sup>125</sup> Como resultado, a intensidade da banda de transição  $\pi-\pi^*$  diminui gradualmente, mediante o tempo de exposição à luz UV, e simultaneamente há um aumento de intensidade da banda  $n-\pi^*$  atribuída ao *Z*-tetra-azobenzeno, o que torna o sistema rico em moléculas na configuração *Z*.

Nas figuras 32b (**50e**) e 32d (**50g**) são mostrados os espectros de absorção quando as soluções foram mantidas no escuro, e pode-se observar a um aumento gradual da intensidade da banda de absorção referente a transição  $\pi-\pi^*$ , o que indica o processo de isomerização *Z-E* (*cis-trans*) dos compostos.

A figura 33 apresenta um gráfico da absorvidade molar da banda de transição  $\pi-\pi^*$  em função do tempo de exposição. Nela temos a comparação dos processos de excitação e relaxamento dos isômeros **50e** (Bu) e **50g** (*i*-Bu) (figura 33a), e dos compostos **50j** (Hx) e **50k** (EtHx) (figura 33b).

**Figura 33.** Gráficos de absorptividade molar da banda de transição  $\pi-\pi^*$  em função do tempo de exposição para excitação ( $E-Z$ ) e para relaxamento ( $Z-E$ ) de (a) **50e** (Bu) e **50g** (*i*-Bu); e (b) **50j** (Hx) e **50k** (EtHx).



Os resultados mostraram que a fotoisomerização inversa ( $Z-E$ ) é retardada por substituintes alquil lineares quando comparados com os substituintes alquil ramificados. O processo lento de fotoisomerização de volta pode ser explicado devido a inserção dos quatro substituintes carboxilatos nas posições meta à ligação azo, o que provavelmente gera uma alta densidade eletrônica em torno da ligação  $N = N$ , desfavorecendo a forma  $E$ .<sup>69, 126</sup>

Após 25 min do processo de relaxamento, ou seja, as soluções mantidas no escuro, a absorptividade molar da banda de transição  $\pi-\pi^*$  do composto **50e** (Bu) é apenas cerca de 90% do composto **50g** (*i*-Bu) nas mesmas condições. (ver figura 33a) O mesmo efeito foi observado para os compostos **50j** (Hx) e **50k** (EtHx). (ver figura 33b) É possível perceber que o composto ramificado **50k** apresenta uma maior absorptividade molar na fotoisomerização de volta, o que indica um processo mais rápido para estes compostos com ramificações. Uma possível explicação para este efeito, pode ser devido a um maior impedimento estérico por cadeias alquílicas ramificadas, que desestabilizam a configuração  $Z$  (*cis*) e, por sua vez, aceleram o processo reverso, o retorno para a configuração  $E$  (*trans*).

# **Capítulo 4:**

# **Considerações**

# **Finais**

## 4 Considerações Finais

A partir da presente tese foram obtidos fenacenos e azobenzenos tetracarboxi-funcionalizados, com um total de dezenove compostos inéditos sintetizados.

Após as sínteses dos blocos de construções precursores apropriados do naftaleno e do criseno mono- e di-funcionalizados, a combinação de reações de Perkin glioxílica e fotociclizações oxidativas proporcionaram um acesso simples e direto para a obtenção dos fenacenos-tetracarboxilatos e fenacenos-tetracarboxidiimidas de comprimentos sem precedentes. Até a publicação deste trabalho, o [11]fenaceno era o mais longo sintetizado.

As análises de UV / Vis mostraram a influência dos grupos substituintes – ésteres e diimidas – nos valores de *band gap*. Há uma diminuição do *band gap* óptico à medida que o comprimento dos fragmentos periféricos dos arenos não substituídos aumentam, isto é, dos naftalenos para os crisenos periféricos – de **24** para **25** ou de **30** para **31**. Contudo, quando são considerados os fragmentos não substituídos centrais, os valores de *band gap* mantêm-se constantes, ou seja, do naftaleno para o criseno central – **23** para **24**, ou **25** para **26**, ou **29** para **30**, ou **31** para **32**.

O primeiro potencial de oxidação e o primeiro potencial de redução renderam os valores das energias HOMO e LUMO, respectivamente. Estes valores não apresentaram grande dependência com relação ao comprimento das moléculas, e as  $E_{\text{HOMO}}$  não sofrem influência expressiva dos grupos substituintes. Todavia, a diferença nos valores de LUMO entre os ésteres e as imidas são expressivas, indicando, deste modo, o caráter aceitador de elétrons destas moléculas.

A molécula **25** ([12] fenaceno-tetracarboxilato) apresentou propriedade líquido cristalina, com fase do tipo nemática durante o resfriamento (monotrópico). Este comportamento apesar de inesperado, é bastante interessante para possíveis aplicações de tais materiais em eletrônica orgânica.

As séries dos compostos helicoidais, a partir dos ácidos naftaleno-1,4-diglioxílico e crisenileno-6,12-diglioxílico, não foram obtidas através de reações de fotociclizações oxidativas, o que sugere a ausência de interações adequadas dos orbitais de fronteira envolvidos nestas reações.

Os azobenzeno-tetracarboxilatos de tetralquila foram sintetizadas via reações de Fischer, uma reação simples e barata. Estes materiais apresentaram boa estabilidade térmica com temperaturas de decomposição acima de 300 °C. Infelizmente, não foi observado fase líquido cristalina em nenhum dos compostos.

O aumento no número de carbono das cadeias lineares gerou uma diminuição no ponto de fusão dos materiais, inclusive próximos e abaixo da temperatura ambiente. O azobenzeno substituído pelo grupo *i*-propil (**50d**) foi capaz de permanecer em um estado líquido metaestável em temperaturas muito abaixo do ponto de fusão. Os isômeros com substituintes de oito átomos de carbonos, octil (**50l**) (linear) e 2-etil-hexil (**50k**) (racêmico ramificado) são líquidos à temperatura ambiente, e não foram observadas cristalizações a temperaturas baixas como -18 °C.

A fotoisomerização comum aos compostos azo foi investigada em solução. Todos os compostos exibiram fotoisomerização *E-Z-E*, porém observou-se que os materiais tendem a permanecer na configuração *Z* quando fotoisomerizados mesmo que em uma pequena extensão. Todavia, o processo de retorno a configuração *E*, foi acelerado quando os substituintes do azobenzeno-tetracarboxilato eram ramificados. Esta propriedade pode ser interessante para aplicações de filmes finos atuando como um interruptor óptico para eletrônica orgânica.

# **Capítulo 5: Procedimentos Experimentais**

## 5 Procedimentos Experimentais

### 5. 1 Técnicas e Equipamentos Utilizados

#### 5. 1. 1 Materiais

Os solventes orgânicos usados foram obtidos da grade comercial sem purificação prévia. Os reagentes utilizados foram obtidos comercialmente e sem purificações prévias. Em geral, os materiais foram purificados por coluna cromatográfica sob ar comprimido em sílica gel para cromatografia flash (tamanho dos poros – 60 Å; tamanho das partículas 35-75 µm) e/ou por recristalização em solventes de grau P.A.

#### 5. 1. 2 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e carbono-13 (RMN <sup>13</sup>C) foram realizadas em espectrômetros JEOL ECS-40 (400 MHz para RMN <sup>1</sup>H e 100 MHz para RMN <sup>13</sup>C), VARIAN Mercury Spectra (500 MHz ou 200 MHz para RMN <sup>1</sup>H e 125 MHz ou 50 MHz para RMN <sup>13</sup>C), e Bruker 400 MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em parte por milhão (ppm), e ocasionalmente alguns espectros são relativos ao tetrametilsilano (TMS).

#### 5. 1 .3 Espectrometria de Massas

As análises de espectroscopia de massas foram obtidas através de espectrômetro de massas QStar Elite (Applied Biosystems) com a fonte de ionização APPI (*Atmospheric Pressure Photoionization*). Os espectros de massas de alta resolução dos Fenacenos e de seus intermediários foram realizados no laboratório CESAMO – ISM da Université de Bordeaux; e os dos Azocompostos, no laboratório de Central de Biologia Molecular da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 5. 1. 4 Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção vibracional na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21 em ATR, situado no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB.

#### 5. 1. 5 Análises Térmicas

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) foram realizadas em um equipamento PerkinElmer DSC7 ou por um DSC-60 da Shimadzu. Enquanto que, as temperaturas de transição de fase e análise das texturas mesomórficas foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Olympus BH-2 ou microscópio polarizador Nikon Eclipse ambos equipados com um sistema de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-90.

#### 5. 1. 6 Medidas de UV/Vis

Os espectros de absorção na região do UV/Visível foram obtidos através de um espectrômetro Unicam UV 4.

Os estudos de fotoisomerização dos azocompostos foram realizados em espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) Shimadzu, modelo UV-1800, utilizando cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. A fonte de radiação ultravioleta utilizada para induzir a fotoisomerização foi uma lâmpada com ultravioleta com 365 nm de comprimento de onda.

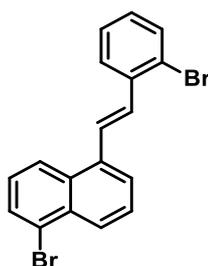
#### 5. 1. 7 Estudos Eletroquímicos

As análises de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizadas em uma cela com três eletrodos utilizando um potenciostato Autolab PGStat20, monitorado pelo *software* GPES (*General Purpose Electrochemical System*, versão 4.4, *EcoChemie B. V., Utrecht, The Netherlands*), um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de trabalho de disco de platina 1,6 mm, e um eletrodo de referência não aquoso, composto por um fio de prata em uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,01

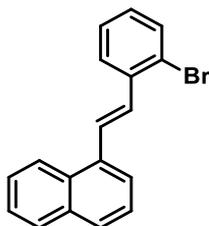
mol.L<sup>-1</sup> e perclorato de tetra-*n*-butilamônio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em acetronitrila. Os analitos (1 mmol.L<sup>-1</sup>, exceto para os compostos 23 e 27, os quais apresentaram baixíssima solubilidade) foram dissolvidos em 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e complementados com uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamônio e desoxigenados através da purga de argônio antes de cada análise.

## 5. 2 Sínteses

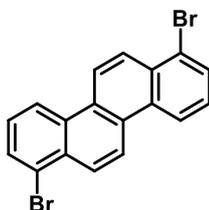
### ***E*-1-Bromo-5-(2-(2-bromofenil)etenil)-naftaleno (12)**



Hidreto de sódio (60% em óleo mineral, 30 g; 750 mmol) foi adicionado lentamente a 0 °C à uma solução de 5-Bromo-1-naftaldeído (71,6 g; 253,1 g.mol<sup>-1</sup>; 305 mmol) e 2-bromobenzilfosfonato de dietila (120 g; 307,1 g.mol<sup>-1</sup>; 391 mmol) em THF seco (1000 mL). A mistura foi agitada sob refluxo por 30 minutos, deixou-se resfriar lentamente até a temperatura ambiente e depois adicionou-se lentamente uma mistura de gelo e 18% de uma solução de HCl (500 mL). Adicionou-se CHCl<sub>3</sub> (1000 mL) e a mistura bifásica foi aquecida até a completa solubilização do produto bruto. As fases foram separadas e a fase orgânica concentrada. Ao produto bruto (líquido a 80 °C) foi adicionado etanol (2000 mL) sob forte agitação, sobre o qual o produto cristalizou. O produto foi filtrado a temperatura ambiente. Rendimento: 64,3 g (166 mmol; 388,1 g.mol<sup>-1</sup>; 51%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm): δ = 8,28 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,21 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7,88-7,83 (m, 2H), 7,81 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7,78 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 7,68-7,63 (m, 2H), 7,49 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 7,41 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,21 (t, *J* = 8 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm): δ = 136,9, 135,1, 133,1, 132,4, 131,9, 131,2, 130,2, 129,3, 128,1, 127,7, 127,4, 127,2, 127,0, 126,4, 125,1, 124,0, 123,7, 123,5. Análise Elementar Calculada: C 55,71%; H 3,12%; encontrada: C 55,52%; H 3,16%. P.f.: 119-123°C.

***E*-1-(2-(2-Bromofenil)etenil)-naftaleno (13)**

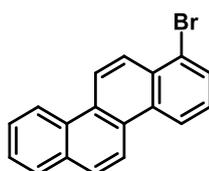
Hidreto de sódio (60% em óleo mineral, 8 g, 200 mmol) foi adicionado lentamente a 0 °C à uma solução de 1-naftaldeído (15,6 g; 156,2 g.mol<sup>-1</sup>; 100 mmol) e 2-bromobenzilfosfonato de dietila (30,7 g; 307,1 g.mol<sup>-1</sup>; 100 mmol) em THF seco (400 mL). A mistura foi agitada sob refluxo por 30 minutos, deixou-se resfriar lentamente até a temperatura ambiente e depois adicionou-se lentamente uma mistura de gelo e 18% de uma solução de HCl (200 mL). O produto foi extraído com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, concentrado e recristalizado em etanol. Rendimento: 23,1 g (75 mmol; 309,2 g.mol<sup>-1</sup>; 75%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm)  $\delta$  = 8,23 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7,91 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7,89-7,79 (m, 4H), 7,65 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7,61-7,52 (m, 3H), 7,50 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 7,41 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7,20 (t, *J* = 8 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz, ppm)  $\delta$  = 137,6, 134,8, 133,9, 133,3, 131,5, 130,6, 129,1, 128,9, 128,8, 128,7, 127,8, 127,2, 126,4, 126,1, 125,9, 124,4, 123,9. Análise Elementar Calculada: C 69,92%; H 4,24%; encontrada: 69,82%; H 4,27%. P.f.: 80-83°C.

**1,7-dibromocriseno (7)**

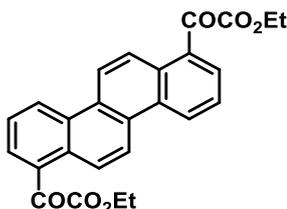
Uma solução de *E*-1-Bromo-5-(2-(2-bromofenil)etenil)-naftaleno (9,00 g; 388,1 g.mol<sup>-1</sup>; 23,2 mmol) e iodo (0,215 g) em acetato de etila (900 mL) foi agitada por 48 h a temperatura ambiente sob ar em um fotorreator Peschl, irradiado por uma lâmpada de imersão de mercúrio de 150 W de média pressão dentro de um tubo de imersão de borosilicato no qual circula água de refrigeração. O produto precipita dentro do frasco durante a reação, formando uma suspensão opaca, que foi filtrada a cada 12 h até a

obtenção de uma solução límpida novamente. O produto foi lavado com acetato de etila, e seco sob ar. Rendimento: 7,01 g (18,2 mmol; 386,1 g.mol<sup>-1</sup>; 78%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm)  $\delta$  = 8,82 (d,  $J$  = 9Hz, 2H sobrepostos com d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8,53 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 8,02 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,62 (t,  $J$  = 8 Hz, 2H). Não foi possível realizar análise de RMN <sup>13</sup>C, devido a baixa solubidade do material mesmo em temperatura alta. Análise Elementar Calculada: C 56,00%; H 2,61%; encontrada: C 55,94%; H 2,68%. P.f.: >300°C.

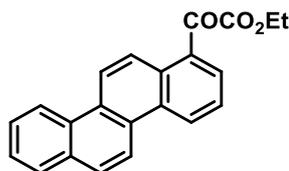
### 1-Bromocriseno (8)



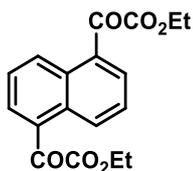
Uma solução de *E*-1-(2-(2-Bromofenil)etenil)-naftaleno (5,00 g; 309,2 g.mol<sup>-1</sup>; 16,2 mmol) e iodo (0,500 g) em acetato de etila (900 mL) foi agitada por 72 h a temperatura ambiente sob ar em um fotorreator Peschl, irradiado por uma lâmpada de imersão de mercúrio de 150 W de média pressão dentro de um tubo de imersão de borosilicato no qual circula água de refrigeração. O produto precipita dentro do frasco durante a reação, formando uma suspensão opaca, que foi filtrada a cada 24 h. Após o término da reação, o solvente foi removido. Ao produto residual foi adicionado acetato de etila, o material foi aquecido até a completa solubilização. Mantido na geladeira por 5 h, e o precipitado obtido foi novamente filtrado. Rendimento: 3,750 g (12,2 mmol; 307,2 g.mol<sup>-1</sup>; 76%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm)  $\delta$  = 8,84 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 8,81 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 8,80 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 8,71 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 8,47 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 8,07 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 8,05 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7,97 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7,78 (t,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7,71 (t,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7,58 (t,  $J$  = 8 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, 100 °C, ppm)  $\delta$  = 132,0, 131,9, 130,5, 130,4, 130,0, 128,5, 128,2, 127,9, 127,8, 127,00, 126,96, 126,88, 125,7, 123,5, 123,1, 122,9, 122,7, 121,1. Análise Elementar Calculada: C 70,38%; H 3,61%; encontrada: C 70,35%; H 3,54%. P.f.: 238-239°C (lit.<sup>127</sup>: 240-241°C).

**Crisenileno-1,7-digloxilato de dietila (14)**

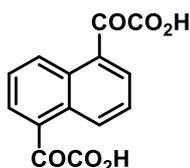
Para uma suspensão de 1,7-dibromocriseneno (5,00 g; 386,1 g.mol<sup>-1</sup>; 12,95 mmol) em THF seco (250 mL), sob agitação e argônio, foi adicionado gota a gota uma solução de *n*-butil-lítio (2.5 M em hexano; 20,7 mL; 51,8 mmol) a -94°C (em banho de acetona e nitrogênio líquido). A mistura foi agitada por 3 h, com aumento gradual da temperatura até a ambiente. Após mais 1 h a temperatura ambiente, a mistura foi resfriada novamente a -94°C, e oxalato de dietila (17,57 mL; 1,077 g/mL; 18,92 g; 146,1 g.mol<sup>-1</sup>; 129,46 mmol) foi adicionado rapidamente. A mistura foi mantida a baixa temperatura por mais 15 minutos, em seguida o banho de resfriamento foi removido e a agitação foi mantida por mais 30 minutos a temperatura ambiente. Logo após, adicionou-se 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 150 mL de uma solução de HCl 1 M, a agitação foi mantida por mais 15 minutos. As fases foram separadas, e a fase aquosa extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diversas vezes), as fases orgânicas foram reunidas, secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrada. Metanol (200 mL) foi adicionado à solução. O frasco foi colocado no freezer por uma noite. O produto precipitado foi filtrado. Rendimento: 4,20 g (9,80 mmol; 428,44 g.mol<sup>-1</sup>; 76%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, ppm) δ = 9,18 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 9,13 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,90 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8,12 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,83 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 4,52 (q, *J* = 7 Hz, 4H), 1,47 (t, *J* = 7 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm) δ = 189,2, 164,6, 133,6, 131,2, 130,9, 130,3, 129,2, 128,3, 125,8, 124,8, 124,5, 62,8, 14,4. HRMS: *m/z* calculado para C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>NaO<sub>6</sub> [M<sup>+</sup>Na]<sup>+</sup>: 451,1152; encontrada: 451,1148. P.f.: 165-168°C.

**Crisenileno-1-glioxilato de etila (15)**

Para uma suspensão de 1-bromocriseno (4,00 g; 307,2 g.mol<sup>-1</sup>; 13,02 mmol) em THF seco (250 mL), sob agitação e argônio, foi adicionado gota a gota uma solução de *n*-butil-lítio (2,5 M em hexano, 5,73 mL; 14,3 mmol) a -94°C (em banho de acetona e nitrogênio líquido). A mistura foi agitada por 1 h, com aumento gradual da temperatura até a ambiente. Após mais 10 minutos a temperatura ambiente, a mistura foi resfriada novamente a -94°C, e oxalato de dietila (8,84 mL; 1,077 g/mL; 9,52 g; 146,1 g.mol<sup>-1</sup>; 65,2 mmol) foi adicionado rapidamente. A mistura foi mantida a baixa temperatura por mais 15 minutos, em seguida o banho de resfriamento foi removido e a agitação foi mantida por mais 30 minutos a temperatura ambiente. Logo após, adicionou-se 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 50 mL de uma solução de HCl 1 M, a agitação foi mantida por mais 1 h. As fases foram separadas, e a fase aquosa extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL), as fases orgânicas foram reunidas, secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrada. Metanol foi adicionado à solução. O frasco foi colocado no freezer por uma noite. O produto precipitado foi filtrado. Rendimento: 3,60 g (11 mmol; 328,37 g.mol<sup>-1</sup>; 84%) RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, ppm) δ = 9,13 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 9,10 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,91 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8,80 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,69 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8,07 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,05 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8,01 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7,77 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7,75 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7,68 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 4,51 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 1,46 (t, *J* = 7Hz, 3H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm) δ = 189,1, 164,4, 132,9, 132,0, 131,0, 130,12, 130,07, 129,8, 128,6, 128,5, 128,1, 127,7, 127,1, 127,0, 125,1, 124,5, 123,5, 123,1, 120,8, 62,7, 14,1. HRMS: *m/z* calculado para C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup>: 328,1099; encontrada: 328,1103. P.f.: 161-164°C.

**Naftileno-1,5-diglooxalato de dietila (16)**

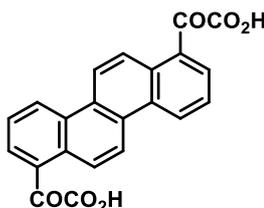
Para uma solução de 1,5-dibromonaftaleno (13,0 g, 286,0 g.mol<sup>-1</sup>, 45,4 mmol) em THF seco (300 mL), sob argônio, foi adicionado gota a gota uma solução de *t*-butil-lítio (1,9 M em pentano, 100 mL, 190 mmol) a -94°C, a mistura foi agitada por 3 h sob aumento gradativo da temperatura até a ambiente. Em seguida, a mistura foi resfriada a -94°C novamente, e oxalato de dietila (62 mL, 1,077 g/mL, 66,8 g, 146,1 g.mol<sup>-1</sup>, 457 mmol) foi rapidamente adicionado. Após 30 minutos a -94°C, o banho foi removido e a agitação foi continuada por mais 30 minutos a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se 100 mL de água e 100 mL de HCl 1M, as fases foram separadas. A fase orgânica foi extraída com diclorometano e seca com sulfato de sódio. O solvente e o excesso de oxalato de dietila foram removidos sob pressão reduzida, e a mistura bruta foi purificada através de coluna cromatográfica em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éter de petróleo (7:3) em sílica. Recristalizado em etanol. Rendimento: 12,7 g (328,3 g.mol<sup>-1</sup>, 38,7 mmol, 85%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, ppm)  $\delta$  = 9,29 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,05 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,76 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 4,49 (q, *J* = 7 Hz, 4H), 1,44 (t, *J* = 7 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz, ppm)  $\delta$  = 188,7, 164,3, 134,1, 132,8, 131,6, 128,9, 127,6, 62,8, 14,4. HRMS: *m/z* calculado para C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 328,0947; encontrada: 328,0957. P.f.: 96-99°C.

**Ácido naftileno-1,5-digloixílico (1)**

Para uma suspensão de naftileno-1,5-digloixilato de dietila (3,00 g, 328,3 g.mol<sup>-1</sup>, 9,14 mmol) em etanol (150 mL), foi transferida uma solução de bicarbonato de sódio (3,00 g, 328,3 g.mol<sup>-1</sup>, 9,14 mmol) em água (300 mL). A mistura foi refluxada por 24 h. A temperatura ambiente, o produto final foi vertido em gelo e 100 mL de HCl concentrado

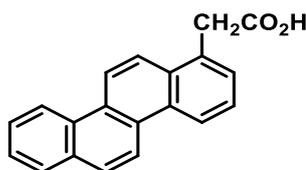
foram adicionados, formou-se um precipitado branco. Este foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. O produto sólido amarelo foi usado sem maiores purificações. Rendimento quantitativo: 2,750 g. RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 9,09$  (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,09 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,81 (t,  $J = 8$  Hz, 2H) (hidrogênios ácidos não foram detectados). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 193,5, 167,1, 132,9, 131,0, 130,6, 129,7, 127,5$ . P.f.:  $>300^\circ\text{C}$ .

### Ácido crisenileno-1,7-digloxiílico (2)



Para uma suspensão de crisenileno-1,7-digloxiilato de dietila (2,85 g, 428,4  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 6,65 mmol) em etanol (150 mL), transferiu-se uma solução de bicarbonato de sódio (19 g, 84,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 226 mmol) em água (300 mL). A mistura foi refluxada por 24 h. A temperatura ambiente, adicionou-se 100 mL de HCl concentrado e um sólido amarelo foi formado. O precipitado foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Sem maiores purificações. Rendimento: 2,560 g (quantitativo). RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 9,42$  (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 9,21 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,08 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,23 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,98 (t,  $J = 8$  Hz, 2H) (hidrogênios ácidos não detectados). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 191,4, 166,4, 133,6, 130,44, 130,36, 129,6, 128,4, 127,7, 126,3, 124,7, 124,0$ . P.f.:  $>300^\circ\text{C}$ .

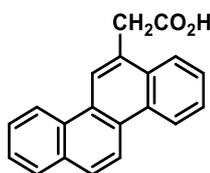
### Ácido crisen-1-il acético (4)



Sob argônio, uma solução 50% w/w de  $\text{H}_3\text{PO}_2$  em água (1,12 g, 66,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 17,0 mmol) foi adicionada para uma suspensão de iodeto de sódio (1,46 g, 149,9  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 9,74 mmol), crisenileno-1-gloxiilato de etila (2,00 g, 6,1 mmol) em ácido acético (70

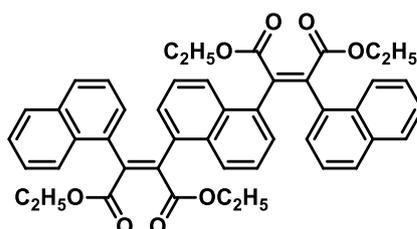
mL). Após 48 h de refluxo, ácido metanosulfônico (1,17 g, 96,1 g.mol<sup>-1</sup>, 12,2 mmol) foi acidificado, o refluxo foi continuado por 90 h. O produto cristalizou à temperatura ambiente, e foi filtrado. Rendimento: 1,420 g (286,33 g.mol<sup>-1</sup>, 4,96 mmol, 82%). RMN <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 400MHz, ppm) δ = 8,97-8,89 (m, 4H), 8,19 (d, J = 9 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 9 Hz, 1H), 8,11 (t, J = 8 Hz, 1H), 7,77 (t, J = 8 Hz, 1H), 7,70 (t, J = 8 Hz, 2H), 7,62 (d, J = 8 Hz, 1H), 4,18 (s, 2H) (hidrogênio ácido não detectado). RMN <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 100MHz, ppm) δ = 172,9, 132,4, 131,7, 130,6, 130,4, 129,9, 128,9, 128,5, 128,1, 127,6, 127,3, 127,1, 126,8, 126,5, 123,5, 123,4, 122,8, 121,7, 121,6, 38,9. HRMS: m/z calculada para C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 286,0994; encontrada: 286,0991. P.f.: 260-264°C.

### Ácido crisen-6-il acético (5)



Seguiu procedimento sintético previamente relatado na literatura<sup>85</sup>. Rendimento: 5,4 g (286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 18,9 mmol, 78%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm) δ = 8,86 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 8,78 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 8,72 (d, J = 9,2 Hz, 1H), 8,67 (s, 1H), 8,13 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,04 (t, J = 8,0 Hz, 2H), 7,82 – 7,64 (m, 4H), 4,33 (s, 2H) (hidrogênio ácido não detectado). P.f.: 270°C.

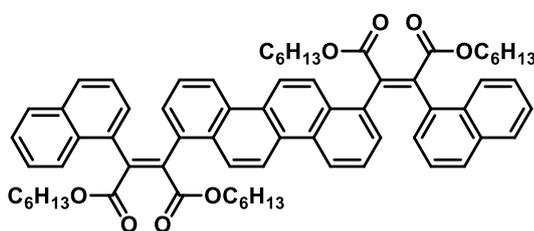
### 1,5-naftileno-bis(1-naftilmaleate) de tetraetila (17)



Para um balão, equipado com sistema de refluxo e de argônio, foram transferidos ácido 1,5-naftileno-diglicólico (1,09 g, 272,2 g.mol<sup>-1</sup>, 4,00 mmol), ácido 1-naftilacético (1,86 g, 186,2 g.mol<sup>-1</sup>, 10,0 mmol), anidrido acético (8,0 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 78 mmol) e trietilamina (4,0 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 40 mmol) e 50 mL de THF seco. A reação foi mantida

por 6 horas. Depois, uma solução de etanol (30 g, 46,1 g.mol<sup>-1</sup>, 0,65 mol), bromoetano (30 g, 109,0 g.mol<sup>-1</sup>, 0,28 mol), e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) (23 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 0,15 mol) em THF seco (30 mL) foi adicionada e a reação foi continuada por mais 18 h. A mistura reacional foi vertida em CHCl<sub>3</sub> (500 mL), e uma solução 5% de HCl (200 mL) foi adicionada sob agitação. As fases foram separadas, a fase orgânica foi lavada com água e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e o solvente foi removido. Foram adicionados 300 mL de metanol, em seguida o precipitado foi filtrado e purificado através de coluna cromatográfica em sílica usando clorofórmio como eluente. O produto foi recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 1,90 g (720,8 g.mol<sup>-1</sup>, 2,64 mmol, 66%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, 100°C, ppm) δ = 8,02 (br d, 2H), 7,84 (d, 8Hz, 2H), 7,72 (br d, 2H), 7,57 (br t, 2H), 7,50-7,35 (m, 4H), 7,17-6,83 (m, 8H), 4,28 (q, 7Hz, 4H), 4,24 (q, 7Hz, 4H), 1,27 (t, 7Hz, 6H), 1,16 (br t, 6H). Como os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos bismaleatos à temperatura ambiente mostram extenso alargamento dos sinais, os espectros foram registrados a 100 °C, conduzindo a uma melhoria parcial; não são dadas constantes de acoplamento para tripletos e dupletos ampliados porque o alargamento do pico leva a valores aparentes menores do que os reais; não foram obtidos espectros de RMN <sup>13</sup>C significativos. HRMS: m/z calculada para C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 720,2723; encontrada: 720,2733. P.f.: 220-224°C.

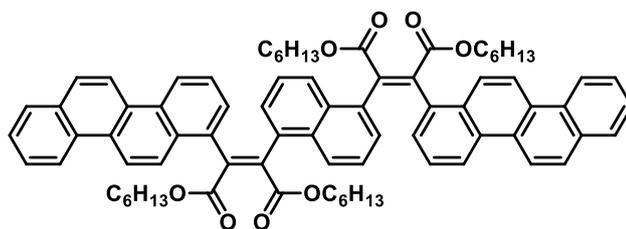
### 1,7-crisenileno-bis(1-naftilmaleato) de tetrahexila (**18**)



Para um balão, equipado com sistema de refluxo e de argônio, foram transferidos 0,60 g de ácido crisenileno-1,7-digloxílico (372,3 g.mol<sup>-1</sup>, 1,61 mmol), 1,20 g ácido naftil acético (186,2 g.mol<sup>-1</sup>, 6,44 mmol), 2,18 g de anidrido acético (102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 21 mmol) and 1,61 g de trietilamina (101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 16 mmol) e 50 mL de THF seco. A reação foi mantida por 3 dias. Depois, uma solução de hexan-1-ol (8,16 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 79 mmol), 1-bromohexano (3,79 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 53 mmol), e DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) (4,05 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 26 mmol) em THF (30 mL) foi

adicionada e continuou-se a reação por mais 20 h. A mistura reacional foi vertida em  $\text{CHCl}_3$  (500 mL), e uma solução 5% de HCl (200 mL) foi adicionada sob agitação. As fases foram separadas, a fase orgânica foi lavada com água e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e o solvente foi removido. Foram adicionados 300 mL de metanol, em seguida o precipitado foi filtrado e purificado através de coluna cromatográfica em sílica usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluente. O produto foi recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,75 g ( $1045,4 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,72 mmol, 45%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz, 100 °C, ppm)  $\delta$  = 8,54 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8,53 (tl, 2H), 8,30 (d,  $J$  = 10 Hz, 2H), 8,20 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,71 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,57 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,52 (tl, 2H), 7,43 (tl, 2H), 7,35 (sl, 4H), 7,22 (dl, 2H), 7,07 (tl, 2H), 4,26 (t,  $J$  = 7 Hz, 4H), 4,24 (t,  $J$  = 7 Hz, 4H), 1,68-1,57 (m, 8H), 1,32-1,11 (m, 24H), 0,89 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H), 0,76 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H). HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{70}\text{H}_{76}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ : 1044,5540; encontrada: 1044,5545. P.f.: 184-190°C (polimórfico).

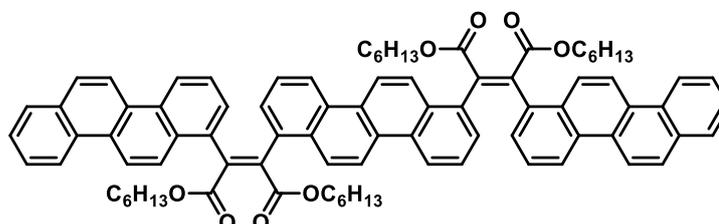
### 1,5-naftileno-bis(1-crisenilmaleato) de tetrahexila (**19**)



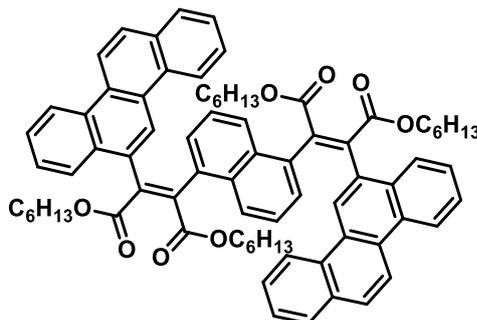
Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado para o composto **18**, o ácido naftileno-1,5-digloxílico (0,40 g,  $272,2 \text{ g.mol}^{-1}$ , 1,47 mmol), o ácido crisen-1-il acético (1,10 g,  $286,3 \text{ g.mol}^{-1}$ , 3,84 mmol), anidrido acético (1,96 g,  $102,1 \text{ g.mol}^{-1}$ , 19 mmol) e  $\text{NEt}_3$  (1,48 g,  $101,2 \text{ g.mol}^{-1}$ , 15 mmol) foram reagidos em THF seco (40 mL) por 48 h, em seguida, hexan-1-ol (4,46 g,  $102,2 \text{ g.mol}^{-1}$ , 44 mmol), 1-bromohexano (4,80 g,  $165,1 \text{ g.mol}^{-1}$ , 29 mmol), e DBU (2,21 g,  $152,2 \text{ g.mol}^{-1}$ , 14 mmol) em THF (30 mL) foram adicionados e a reação foi mantida por mais 24 h. Seguiu-se o mesmo tratamento usado para o composto **18**. Purificado por coluna cromatográfica usando éter de petróleo e clorofórmio como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,70 g ( $1145,5 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,61 mmol, 42%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz, 100 °C, ppm)  $\delta$  = 8,83-8,26 (br m, 6H), 8,19 (br, 2H), 8,06 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,97 (br d, 2H), 7,90 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,80-7,66 (m, 6H), 7,50-6,50 (br, 8H), 4,20 (t,  $J$  = 7 Hz, 8H), 1,62-1,50 (m, 8H), 1,31-

1,10 (m, 24H), 0,88 (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 0,77 (t,  $J = 7$  Hz, 6H). HRMS: m/z calculada para  $C_{78}H_{80}O_8$   $[M]^+$ : 1144,5853; encontrada: 1144,5861. P.f.: 177-179°C (polimórfico).

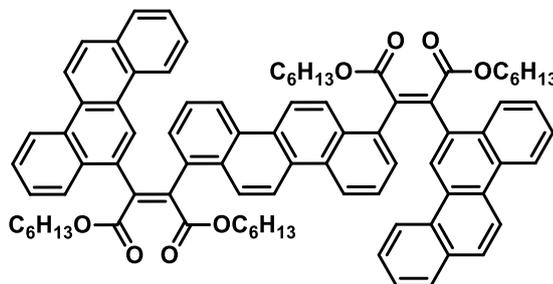
### 1,7-crisenileno-bis(1-crisenilmaleato) de tetrahexila (20)



Seguindo o mesmo procedimento utilizado para o composto **18**, o ácido crisenileno-1,7-digloxílico (0,50 g, 372,3 g.mol<sup>-1</sup>, 1,34 mmol), o ácido crisen-1-il acético (0,96 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 3,36 mmol), anidrido acético (1,80 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 17,6 mmol) e NEt<sub>3</sub> (1,36 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 13,4 mmol) foram reagidos em THF seco (80 mL) por 48 h. Em seguida, hexan-1-ol (4,07 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 40 mmol), 1-bromohexano (4,39 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 27 mmol), e DBU (2,21 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 14 mmol) em THF (50 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida por mais 5 dias. Seguiu-se o mesmo tratamento usado para o composto **18**. Purificado através de coluna cromatográfica em sílica, usando éter de petróleo e clorofórmio como eluentes. Recristalizado duas vezes em butan-1-ol. Rendimento: 0,68 g (1245,6 g.mol<sup>-1</sup>, 0,54 mmol, 40%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, 100°C, ppm)  $\delta = 8,84$ -8,70 (br\*, 4H), 8,66-8,45 (br\*, 4H), 8,56 (d,  $J = 10$  Hz, 2H), 8,51 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,40 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,34 (d,  $J = 10$  Hz, 2H), 7,99 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,97 (d,  $J = 10$  Hz, 2H), 7,74 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,67 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,45-7,18 (m, 8H), 4,28 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 4,26 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,69-1,59 (m, 8H), 1,30-1,11 (m, 24H), 0,81 (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 0,76 (t,  $J = 7$  Hz, 6H). HRMS: m/z calculada para  $C_{86}H_{84}O_8$   $[M]^+$ : 1244,6166; encontrada: 1244,6203. P.f.: 195-203°C (polimórfico).

**1,5-naftileno-bis(6-crisenilmaleato) de tetrahexila (21)**

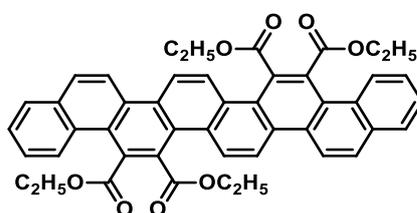
Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado para o composto **18**, o ácido naftileno-1,5-digloxiílico (0,400 g, 272,2 g.mol<sup>-1</sup>, 1,47 mmol), o ácido crisen-6-il acético (1,05 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 3,68 mmol), anidrido acético (1,96 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 19,20 mmol) e NEt<sub>3</sub> (1,48 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 14,7 mmol) foram reagidos em THF seco (40 mL) por 48 h, em seguida, hexan-1-ol (4,46 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 44 mmol), 1-bromohexano (4,80 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 29 mmol), e DBU (2,21 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 14,7 mmol) em THF (30 mL) foram adicionados e a reação foi mantida por mais 24 h. Seguiu-se o mesmo tratamento usado para o composto **18**. Purificado por coluna cromatográfica usando éter de petróleo e clorofórmio (1:1) como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,82 g (1145,5 g.mol<sup>-1</sup>, 0,72 mmol, 49%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm) δ = 8,92 – 6,59 (m, 28H), 4,31 – 4,00 (m, 8H), 1,21 – 1,09 (m, 32H), 0,84 – 0,66 (m, 12H).

**1,7-crisenileno-bis(6-crisenilmaleato) de tetrahexila (22)**

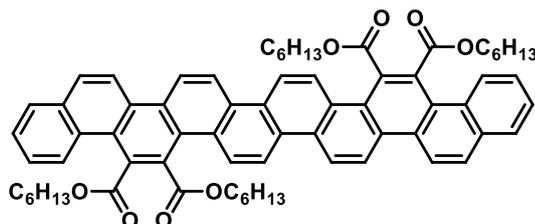
Seguindo o mesmo procedimento utilizado para o composto **18**, o ácido crisenileno-1,7-digloxiílico (0,300 g, 372,3 g.mol<sup>-1</sup>, 0,806 mmol), o ácido crisen-6-il acético (0,578 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 2,01 mmol), anidrido acético (1,08 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 10,50 mmol) e NEt<sub>3</sub> (0,815 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 8,06 mmol) foram reagidos em THF seco (30 mL) por 72 h. Em seguida, hexan-1-ol (2,47 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 24,20 mmol), 1-bromohexano (2,66

g,  $165,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $16,10 \text{ mmol}$ ), e DBU ( $1,23 \text{ g}$ ,  $152,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $8,06 \text{ mmol}$ ) em THF ( $25 \text{ mL}$ ) foram adicionados, e a reação foi mantida por mais 48h. Seguiu-se o mesmo tratamento usado para o composto **18**. Purificado através de coluna cromatográfica em sílica, usando éter de petróleo e clorofórmio (1:1) como eluentes. Macerado em butan-1-ol. Rendimento:  $0,58 \text{ g}$  ( $1245,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0,47 \text{ mmol}$ ,  $58\%$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ,  $400\text{MHz}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$   $8,71 - 8,57$  (m, 2H),  $8,49$  (dd,  $J = 21,3, 12,0$  Hz, 6H),  $8,36 - 8,19$  (m, 4H),  $8,08$  (d,  $J = 6,2$  Hz, 2H),  $7,92$  (d,  $J = 9,3$  Hz, 2H),  $7,88 - 7,79$  (m, 2H),  $7,75$  (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H),  $7,68 - 7,55$  (m, 4H),  $7,56 - 7,46$  (m, 4H),  $7,46 - 7,31$  (m, 4H),  $4,26 - 4,10$  (m, 8H),  $1,72 - 1,54$  (m, 4H),  $1,15$  (m, 28H),  $0,82-0,72$  (m, 12H).

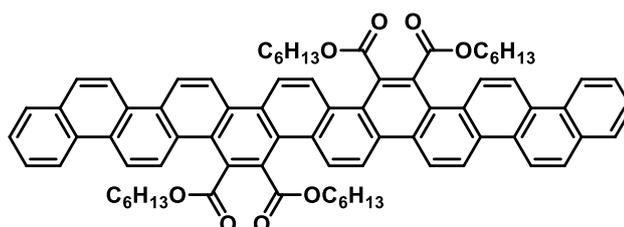
### [8]fenaceno-5,6,15,16-tetracarboxilato de tetraetila (**23**)



Uma solução do bismaleato **17** ( $0,53 \text{ g}$ ,  $720,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0,74 \text{ mmol}$ ) e iodo ( $0,24 \text{ g}$ ,  $253,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0,95 \text{ mmol}$ ) em acetato de etila ( $900 \text{ mL}$ ) foi agitada por 14h à temperatura ambiente e sob ar no fotorreator anteriormente mencionado. O produto precipitou durante a reação, formando uma suspensão opaca, a qual foi filtrada. Após concentração do filtrado, obteve-se um pouco mais de produto. Sem maiores purificações. Rendimento:  $0,33 \text{ g}$  ( $716,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0,46 \text{ mmol}$ ,  $63\%$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ,  $400\text{MHz}$ , ppm)  $\delta = 8,79$  (d,  $9\text{Hz}$ , 2H),  $8,75$  (d,  $9\text{Hz}$ , 2H),  $8,71$  (d,  $9\text{Hz}$ , 2H),  $8,57$  (d,  $8\text{Hz}$ , 2H),  $8,08$  (d,  $9\text{Hz}$ , 2H),  $8,01$  (d,  $8\text{Hz}$ , 2H),  $7,74-7,66$  (m, 4H),  $4,60$  (q,  $7\text{Hz}$ , 4H),  $4,53$  (q,  $7\text{Hz}$ , 4H),  $1,46$  (t,  $7\text{Hz}$ , 6H),  $1,37$  (t,  $7\text{Hz}$ , 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ,  $100\text{MHz}$ , ppm)  $\delta = 170,7, 170,5, 132,7, 130,1, 130,0, 129,7, 129,5, 129,2, 129,1, 129,0, 128,8, 127,1, 126,8, 126,5, 125,3, 124,4, 124,2, 121,0, 62,7, 13,9$ . HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ :  $716,2410$ ; encontrada:  $716,2415$ . P.f.:  $295-305^\circ\text{C}$ .

**[10]fenaceno-5,6,17,18-tetracarboxilato de tetrahexila (24)**

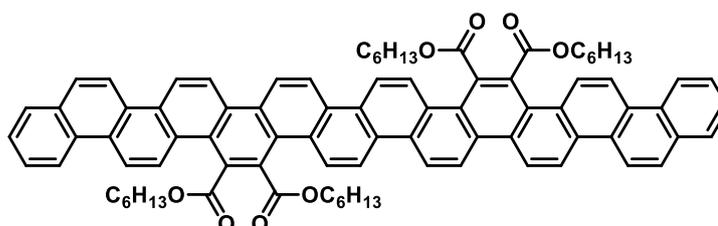
Uma solução do bismaleato **18** (0,50 g, 1045,4 g.mol<sup>-1</sup>, 0,48 mmol) e iodo (0,29 g, 253,8 g.mol<sup>-1</sup>, 1,1 mmol) em acetato de etila (900 mL) foi agitada por 7h a temperatura ambiente e sob ar no fotorreator anteriormente mencionado. O produto precipitou durante a reação, formando uma suspensão opaca, a qual foi filtrada. Sem maiores purificações. Rendimento: 0,40 g (1041,3 g.mol<sup>-1</sup>, 0,38 mmol, 80%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm)  $\delta$  = 8,52 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8,50 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,42 (s, 4H), 8,28 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8,01 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7,66 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,54 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,48 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,27 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 4,60 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 4,59 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 1,88 (quint, *J* = 7 Hz, 4H), 1,84 (quint, *J* = 7 Hz, 4H), 1,48-1,23 (m, 20H), 1,18 (sext, *J* = 7 Hz, 4H), 0,91 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 0,76 (t, *J* = 7Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm)  $\delta$  = 171,1, 132,3, 129,4, 129,3, 129,11, 129,06, 128,8, 128,6, 128,5, 127,3, 127,1, 126,6, 126,4, 125,1, 123,9, 123,7, 123,4, 121,5, 121,2, 120,4, 66,85, 66,78, 31,4, 31,3, 28,22, 28,21, 25,7, 25,6, 22,5, 22,4, 14,0, 13,9. HRMS: m/z calculada para C<sub>70</sub>H<sub>72</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 1040,5227; encontrada: 1040,5202. P.f.: 241-244°C.

**[12]fenaceno-7,8,21,22-tetracarboxilato de tetrahexila (25)**

O bismaleato **19** (0,40 g, 1145,5 g.mol<sup>-1</sup>, 0,35 mmol) foi dissolvido em acetato de etila (900mL) e iodo (0,30 g, 253,8 g.mol<sup>-1</sup>, 1,2 mmol) foi adicionado à solução, esta foi agitada por 48 h a temperatura ambiente no fotorreator. O solvente foi removido e o

produto purificado através de coluna cromatográfica em sílica usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluente. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,28 g ( $1141,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,25 mmol, 70%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 8,75$  (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H), 8,59 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 8,41 (br, 6H), 8,28 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 7,86 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 7,74 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,54 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,43 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,15 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 4,70 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 4,41 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,95 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,59 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,52 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,39 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,30 (sext,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,10-1,01 (m, 8H), 0,92 (sext,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 0,87 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,56 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 171,0$ , 170,9, 131,5, 129,6, 129,32, 129,25, 129,21, 128,7, 128,6, 128,33, 128,26, 127,7, 127,4, 127,2, 126,9, 126,5, 126,1, 124,0, 123,8, 123,5, 123,3, 122,6, 121,0, 120,9, 120,6, 120,3, 67,0, 66,8, 31,4, 31,2, 28,3, 28,0, 25,8, 25,4, 22,5, 22,2, 14,0, 13,7. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{78}\text{H}_{76}\text{O}_8$  [M]<sup>+</sup>: 1140,5540; encontrada: 1140,5512. P.f.: 238-242°C.

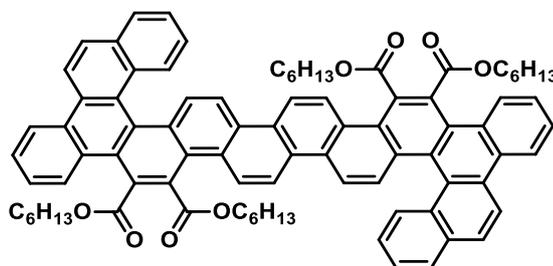
#### [14]fenaceno-7,8,23,24-tetracarboxilato de tetrahexila (**26**)



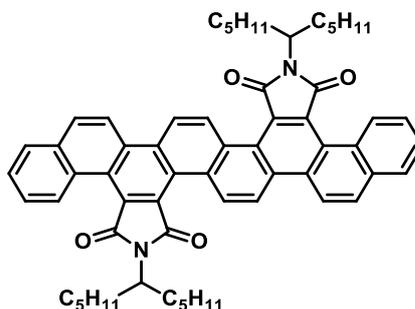
Uma solução do bismaleato **20** (0,25 g,  $1245,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,20 mmol) e iodo (0,20 g,  $253,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,80 mmol) em acetato de etila (900 mL) foi agitada por 18h à temperatura ambiente, sob ar no fotorreator anteriormente mencionado. O produto precipitou durante a reação, formando uma suspensão opaca, a qual foi filtrada. Sem maiores purificações. Rendimento: 0,20 g ( $1241,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,16 mmol, 80%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 8,78$ -8,72 (m, 4H), 8,59 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 8,38-8,24 (m, 6H), 8,11 (br, 2H), 7,92 (br, 2H), 7,81 (br, 2H), 7,72 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,53 (br, 2H), 7,46 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,30 (br d, 2H), 6,94 (br, 2H), 4,68 (br t, 8H), 1,97-1,87 (m, 8H), 1,54-1,41 (m, 8H), 1,41-1,31 (m, 8H), 1,31-1,18 (m, 8H), 0,85 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,80 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100MHz, 100 °C, ppm)  $\delta = 170,83$ , 170,80, 131,7, 129,9, 129,7, 129,33, 129,30, 129,1, 128,6, 128,2, 127,9, 127,7, 127,6, 127,4, 127,3, 126,9, 126,4, 126,2, 124,3, 123,9, 123,8, 123,7, 123,4, 123,3, 122,7, 121,4,

121,2, 120,9, 120,8, 120,6, 66,6, 31,31, 31,29, 28,4, 28,3, 25,7, 25,6, 22,3, 22,2, 13,6.  
 HRMS: m/z calculada para C<sub>86</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 1240,5853; encontrada: 1240,5892. P.f.:  
 >300°C.

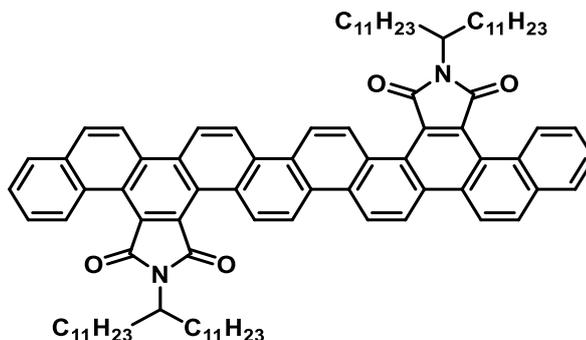
**Benzo[*c*]nafto[1,2-*a*]nafto[1',2':5,6]criseno[2,1-*m*]piceno-11,12,27,28-tetracarboxilato de tetrahexila (28)**



Uma solução do bismaleato **22** (0,200 g, 1245,6 g.mol<sup>-1</sup>, 0,16 mmol) e iodo (0,10 g, 253,8 g.mol<sup>-1</sup>, 0,40 mmol) em tolueno (900 mL) foi agitada por 5 dias à temperatura ambiente, sob ar no fotorreator anteriormente mencionado. O produto foi concentrado em rotaevaporador. Purificado por coluna cromatográfica com éter de petróleo e clorofórmio (1:1). Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,071 g (1241,6 g.mol<sup>-1</sup>, 0,06 mmol, 36%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm) δ = 8,88 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 8,53 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 8,49 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,91 – 7,67 (m, 10H), 7,49 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,11 (d, *J* = 7,0 Hz, 2H), 7,08-7,03 (m, 2H), 6,58 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H), 6,26 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 5,94 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 4,60-4,52 (m, 4H), 4,42-4,24 (m, 4H), , 1,89 – 1,71 (m, 8H), 1,49 – 1,21 (m, 28H), 1,00 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H), 0,85 (t, *J* = 5,8 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm) δ = 174,32, 173,71, 135,18, 134,03, 132,25, 132,22, 132,04, 131,94, 131,70, 131,60, 131,34, 131,15, 131,03, 130,67, 130,48, 130,42, 130,37, 130,27, 130,10, 129,89, 129,68, 129,30, 129,22, 129,15, 128,69, 128,63, 128,54, 127,41, 127,36, 122,93, 70,32, 70,02, 34,95, 34,69, 31,61, 31,38, 29,03, 28,96, 26,00, 25,83, 17,58, 17,40. P.f.: >300°C.

***N,N'*-Bis-(1-pentilhexil) [8]fenaceno-5,6:15,16-tetracarboxidiimida (29)**

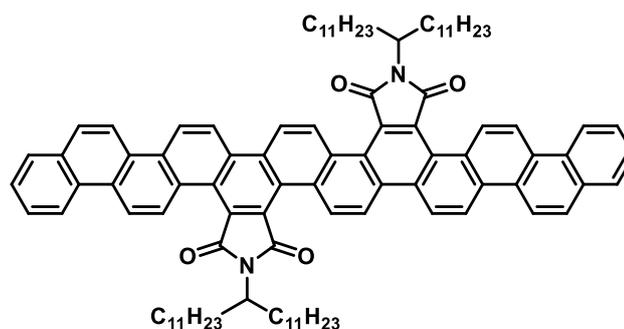
O tetraéster **23** (0,50 g, 716,8 g.mol<sup>-1</sup>, 0,70 mmol, cloridrato de 6-aminotricosano (0,50 g, 207,8 g.mol<sup>-1</sup>, 2,4 mmol) e imidazol (4,0 g; 68,08 g.mol<sup>-1</sup>; 58,7 mmol) foram agitados em 1,2-diclorobenzeno (6,0 g) sob refluxo e fluxo de argônio por 4h. O produto foi precipitado com metanol e purificado por coluna cromatográfica em sílica utilizando clorofórmio. Recristalizado em Butan-1-ol. Rendimento: 0,55 g (875,1 g.mol<sup>-1</sup>, 0,63 mmol, 90%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400MHz, ppm) δ = 9,29 (d, 9Hz, 2H), 9,27-9,24 (m, 2H), 8,90 (d, 9Hz, 2H), 8,83 (d, 9Hz, 2H), 8,26 (d, 9Hz, 2H), 8,11-8,06 (m, 2H), 7,84-7,78 (m, 4H), 4,37 (tt, 10Hz, 5Hz, 2H), 2,24-2,11 (m, 4H), 1,88-1,75 (m, 4H), 1,45-1,22 (m, 24H), 0,87 (t, 7Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100MHz, ppm) δ = 168,7, 133,6, 133,3, 133,1, 132,8, 131,3, 130,7, 129,5, 128,4, 128,2, 127,6, 127,5, 127,4, 126,2, 125,5, 123,7, 120,9, 119,5, 53,0, 32,4, 31,5, 26,5, 22,5, 14,1. HRMS: m/z calculada para C<sub>60</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>: 874,4710; encontrada: 874,4727. P.f.: 291-295°C.

***N,N'*-Bis-(1-undecildodecil) [10]fenaceno-5,6:17,18-tetracarboxidiimida (30)**

O tetraéster **24** (0,200 g; 1041,3 g.mol<sup>-1</sup>; 0,192 mmol), cloridrato de 12-aminotricosano (0,250 g; 376,11 g.mol<sup>-1</sup>, 0,665 mmol) e imidazol (4,0 g; 68,08 g.mol<sup>-1</sup>; 58,7 mmol)

foram agitados em 1,2-diclorobenzeno (6,0 g) sob refluxo e fluxo de argônio por 7h. A solução final foi vertida em  $\text{CHCl}_3$  quente, e o solvente foi removido. O produto foi precipitado com metanol, e purificado através de coluna cromatográfica em sílica usando como eluente uma mistura de 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e éter de petróleo. Recristalizado em Butan-1-ol. Rendimento: 0,215 g ( $1311,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,163 mmol, 85%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 9,33$  (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 9,24 (d,  $J = 8,0$  Hz, 4H), 9,08 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 9,00 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 8,79 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 8,20 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 8,05 (d,  $J = 6,3$  Hz, 2H), 7,83-7,77 (m, 4H), 4,45 – 4,32 (m, 2H), 2,28 – 2,08 (m, 4H), 1,84 – 1,80 (m, 4H), 1,48 – 1,09 (m, 72H), 0,88 – 0,80 (m, 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 168,75$ , 168,73, 133,4, 133,2, 133,0, 131,2, 130,8, 129,9, 129,4, 128,4, 128,3, 127,9, 127,7, 127,5, 126,1, 125,8, 125,0, 124,8, 121,6, 120,6, 52,9, 32,5, 31,8, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 26,7, 22,6, 14,1. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1310,8779; encontrada: 1310,8815. P.f.: 247-251°C.

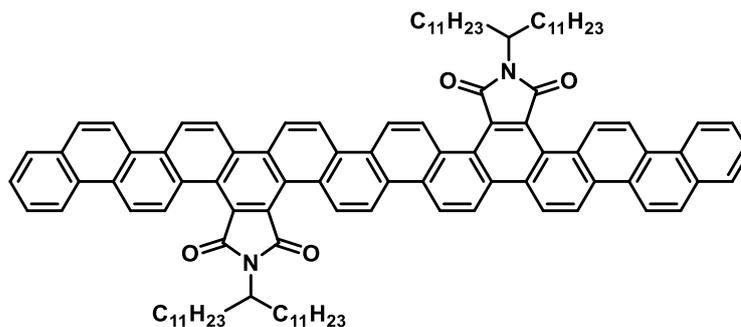
### ***N,N'*-Bis-(1-undecildodecil) [12]fenaceno-7,8:21,22-tetracarboxidiimida (31)**



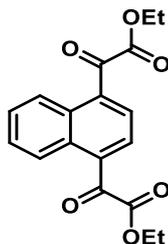
O tetraéster **25** (0,125 g;  $1141,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 0,109 mmol), cloridrato de 12-aminotricosano (0,144 g;  $376,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 0,383 mmol) e imidazol (2,3 g;  $68,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 33,5 mmol) foram agitados em 1,2-diclorobenzeno (4,0 g) sob refluxo e argônio por 18 h. A solução final foi vertida em  $\text{CHCl}_3$  quente e o solvente foi removido. O produto foi precipitado com metanol e purificado através de coluna cromatográfica em sílica usando  $\text{CHCl}_3$  como eluente, e recristalizado em uma mistura de butan-1-ol e tolueno (2:1). Rendimento: 0,120 g ( $1412,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,085 mmol, 77%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 9,40$  (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,34 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,22 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,05 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,02 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,98 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,91 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,85 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,09 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,04 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,78 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,70 (t,  $J = 8$

Hz, 2H), 4,41 (tt,  $J = 10$  Hz,  $J = 5$  Hz, 2H), 2,28-2,15 (m, 4H), 1,86-1,74 (m, 4H), 1,45-1,12 (m, 82H), 0,81 (t,  $J = 7$  Hz, 12H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 169,2$ , 134,0, 133,2, 132,5, 130,9, 130,5, 130,1, 129,9, 129,3, 128,8, 128,3, 128,0, 127,8, 127,7, 127,2, 126,3, 125,8, 124,2, 123,7, 121,7, 121,5, 120,9, 119,6, 53,3, 32,8, 32,1, 29,9, 29,8, 29,64, 29,57, 27,1, 22,9, 14,3. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{100}\text{H}_{118}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1410,9092; encontrada: 1410,9119. P.f.: 293-298°C.

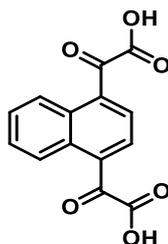
### ***N,N'*-Bis-(1-undecildodecil) [14]fenaceno-7,8:23,24-tetracarboxidiimida (**32**)**



O tetraéster **26** (0,140 g; 1241,58  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 0,109 mmol), cloridrato de 12-aminotricosano (0,148 g; 376,11  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 0,395 mmol) e imidazol (2,3 g; 68,08  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 34,5 mmol) foram agitados em 1,2-diclorobenzeno (4,0 g) sob refluxo e fluxo de argônio por 8 h. Seguiu-se o mesmo tratamento usado para o composto **26**. Rendimento: 0,110 g (1512,2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,073 mmol, 65%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 9,26$  (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 9,18 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,96 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,90 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,88 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,78 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,66 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,60 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,51 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 8,38 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 7,77 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,75 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,70 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,59 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 4,48 (tt,  $J = 10$  Hz,  $J = 5$  Hz, 2H), 2,35-2,23 (m, 4H), 1,96-1,83 (m, 4H), 1,55-1,10 (m, 82H), 0,80 (t,  $J = 7$  Hz, 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100MHz, 100 °C, ppm)  $\delta = 170,8$ , 131,8, 129,9, 129,7, 129,3, 129,2, 128,6, 128,2, 127,9, 127,7, 127,6, 127,4, 126,9, 126,4, 126,3, 124,3, 123,9, 123,8, 123,4, 123,3, 122,7, 121,4, 121,2, 120,9, 120,8, 120,6, 66,6, 31,3, 28,3, 25,7, 25,6, 22,2, 13,6. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{108}\text{H}_{122}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1510,9405; encontrada: 1510,9480. P.f.: >300°C.

**Naftileno-1,4-diglooxalato de dietila (35)**

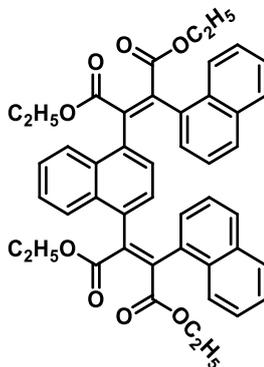
Para uma solução de 1,4-dibromonaftaleno (**36**) (5,0 g, 286,0 g.mol<sup>-1</sup>, 17,5 mmol) em THF seco (300 mL), sob argônio, foi adicionado gota a gota uma solução de *t*-BuLi (1,9 M em pentano, 40,5 mL, 77,0 mmol) a -94°C (banho de acetona e nitrogênio líquido), a mistura foi agitada por 1h, em seguida o banho foi removido e a reação seguiu por mais 4h à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi resfriada novamente a -94°C, e oxalato de dietila (62 mL, 1,077 g/mL, 66,8 g, 146,1 g.mol<sup>-1</sup>, 457 mmol) foi rapidamente adicionado. Manteve-se por mais 1h a -94°C, posteriormente o banho foi removido e a agitação foi continuada por mais 1h à temperatura ambiente. À solução final foram adicionados 100 mL de solução de HCl 1M e 300 mL de diclorometano, as fases foram separadas. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, e o solvente foi removido, obtendo-se um óleo amarelo. Sem maiores purificações. Rendimento: 4,60 g (328,3 g.mol<sup>-1</sup>, 14 mmol, 80%) RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) δ 8,78 – 8,73 (m, 2H), 7,98 (s, 2H), 7,77 – 7,72 (m, 2H), 4,48 (q, J = 7,2 Hz, 4H), 1,44 (t, J = 7,2 Hz, 6H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm) δ 189,0, 164,5, 134,1, 130,2, 130,1, 129,3, 125,3, 62,8, 14,2.

**Ácido naftileno-1,4-diglooxílico (33)**

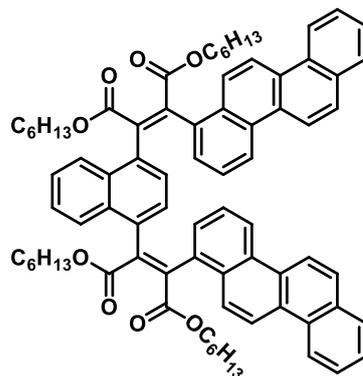
Para um balão de 1000 mL, equipado com condensador, foram transferidos 7,0 g (21 mmol, 338,3 gm/mol) do naftileno-1,4-diglooxalato de dietila, (**35**) 53,0 g (630 mmol, 84,06 g.mol<sup>-1</sup>) de NaHCO<sub>3</sub>, 350 mL de etanol e 400 mL de H<sub>2</sub>O. A mistura reacional

foi mantida sob refluxo e agitação por 20h. A solução final foi vertida em gelo e HCl concentrado foi adicionado. Nenhuma precipitação foi observada. Logo, o material foi concentrado para a remoção do etanol. Diclorometano foi adicionado, e parte do composto precipitou. O material foi filtrado, e o filtrado sofreu extração em tolueno. A fase orgânica foi concentrada. Sem maiores purificações. Rendimento quantitativo: 4,70 g ( $272,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 17,3 mmol, 81%). RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400MHz, ppm)  $\delta = 8,71 - 8,55$  (m, 2H), 8,11 (s, 2H), 7,78 (dq,  $J = 6,6, 3,3$  Hz, 2H). (hidrogênios ácidos não foram detectados). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 100MHz, ppm)  $\delta = 190,6, 165,0, 134,1, 130,2, 130,2, 129,3, 125,3$ .

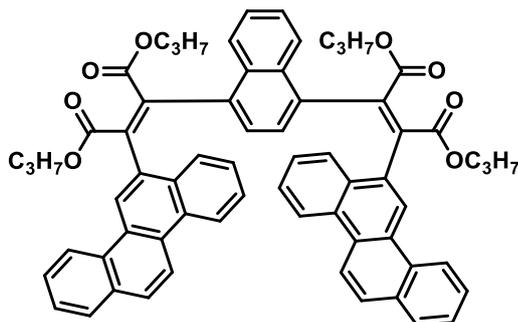
### 1,4-naftileno-bis(1-naftilmaleato) de tetraetila (**37**)



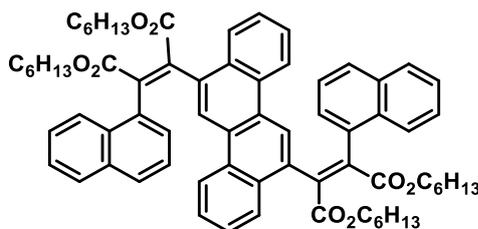
Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na preparação do composto **18**. O ácido naftileno-1,4-digloxílico (**33**) (0,500 g,  $272,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 1,4 mmol), o ácido 1-naftilacético (**3**) (0,855 g,  $186,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 4,60 mmol), anidrido acético (2,46 g,  $102,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 24,1 mmol) e trietilamina (1,86 g,  $101,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 18,40 mmol) foram reagidos em THF seco (40 mL) por 24h. Após este período, etanol (2,54 g,  $46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 55,10 mmol), 1-bromoetano (4,00 g,  $108,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 36,70 mmol) e DBU (2,80 g,  $152,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 18,40 mmol) em THF (40 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 48h. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando  $\text{CHCl}_3$  e éter de petróleo (1:1) como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,79 g ( $720,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 1,10 mmol, 60%) RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz, 125 °C, ppm)  $\delta = 7,98$  (d,  $J = 3,2$  Hz, 4H), 7,68 (d,  $J = 6,1$  Hz, 2H), 7,51 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 7,38 (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H), 6,95 – 6,84 (m, 4H), 6,76 (s, 2H), 4,24 (ddd,  $J = 22,1, 14,0, 6,9$  Hz, 8H), 1,26 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6H), 1,14 (t,  $J = 7,0$  Hz, 7H).

**1,4-naftileno-bis(1-crisenilmaleato) de tetrahexila (38)**

Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na preparação do composto **18**. O ácido naftileno-1,4-digloxiílico (**33**) (0,400 g, 272,2 g.mol<sup>-1</sup>, 1,47 mmol), o ácido 1-crisenilacético (**4**) (1,05 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 3,67 mmol), anidrido acético (1,96 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 19,2 mmol) e trietilamina (1,49 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 14,70 mmol) foram reagidos em THF seco (40 mL) por 24h. Após este período, hexan-1-ol (4,50 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 44,10 mmol), 1-bromohexano (4,85 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 29,40 mmol) e DBU (2,24 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 14,70 mmol) em THF (40 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 48h. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando CHCl<sub>3</sub> e éter de petróleo (1:1) como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,68 g (1145,5 g.mol<sup>-1</sup>, 0,60 mmol, 40%) RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C, ppm) δ = 8,69 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 8,55 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 8,36 (s, 2H), 8,27 – 7,97 (m, 8H), 7,90 (s, 2H), 7,81 – 7,62 (m, 4H), 7,57 – 7,26 (m, 2H), 7,09 – 6,71 (m, 4H), 4,18 (dd, *J* = 12,2, 5,9 Hz, 8H), 1,82 – 1,46 (m, 8H), 1,22 (m, 24H), 0,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H), 0,78 (t, *J* = 5,2 Hz, 6H).

**1,4-naftileno-bis(6-crisenilmaleato) de tetrapropila (39)**

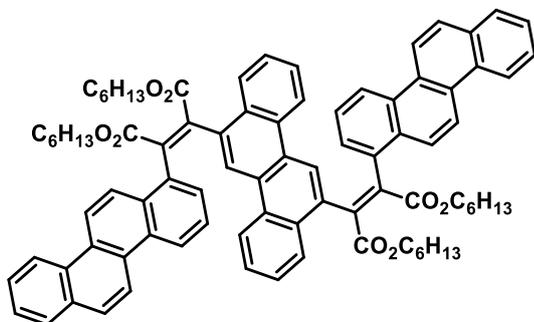
Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na preparação do composto **18**. O ácido naftileno-1,4-digloxiílico (**33**) (0,368 g, 272,2 g.mol<sup>-1</sup>, 1,35 mmol), o ácido 6-crisenilacético (**5**) (0,922 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 3,22 mmol), anidrido acético (1,72 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 16,80 mmol) e trietilamina (1,30 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 12,80 mmol) foram reagidos em THF seco (60 mL) por 24h. Após este período, propan-1-ol (2,44 g, 60,1 g.mol<sup>-1</sup>, 40,60 mmol), 1-bromopropano (3,32 g, 123,0 g.mol<sup>-1</sup>, 27,03 mmol) e DBU (2,06 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 13,50 mmol) em THF (40 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 3 dias. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando CHCl<sub>3</sub> e éter de petróleo (4:1) como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,76 g (1145,5 g.mol<sup>-1</sup>, 0,67 mmol, 52%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C, ppm) δ 8,51 – 8,29 (m, 4H), 8,20 (s, 4H), 8,09 (d, *J* = 6,6 Hz, 2H), 7,95 – 7,80 (m, 6H), 7,56 (dd, *J* = 16,4, 8,9 Hz, 4H), 7,43 (s, 6H), 6,92 (s, 2H), 4,13 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 3,75 (s, 4H), 1,65 – 1,50 (m, 4H), 1,12 – 0,92 (m, 4H), 0,78 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 0,45 – 0,24 (m, 6H).

**6,12-crisenileno-bis(6-naftilmaleato) de tetrahexila (40)**

Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na preparação do composto **18**. O ácido crisenileno-6,12-digloxiílico (**34**) (0,400 g, 372,3 g.mol<sup>-1</sup>, 1,10 mmol), o ácido 1-naftilacético (**3**) (0,503 g, 186,2 g.mol<sup>-1</sup>, 2,70 mmol), anidrido acético (1,44 g, 102,1

g.mol<sup>-1</sup>, 14,10 mmol) e trietilamina (1,10 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 11,00 mmol) foram reagidos em THF seco (30 mL) por 24h. Após este período, hexan-1-ol (3,28 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 32,10 mmol), 1-bromohexano (3,53 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 19,80 mmol) e DBU (1,64 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 11,00 mmol) em THF (25 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 24h. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando CHCl<sub>3</sub> como eluente. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,71 g (1044, 4 g.mol<sup>-1</sup>, 0,68 mmol, 64%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C, ppm) δ = 8,29 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 8,19 (s, 2H), 8,15 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,86 (s, 2H), 7,65 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,58 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,52 (d, *J* = 7,0 Hz, 2H), 7,48 (d, *J* = 8,5 Hz, 3H), 7,43 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H), 7,20 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H), 7,01 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 4,27 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 4,22 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,69 – 1,56 (m, 8H), 1,33 – 1,14 (m, 24H), 0,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H), 0,81 (t, *J* = 6,4 Hz, 6H).

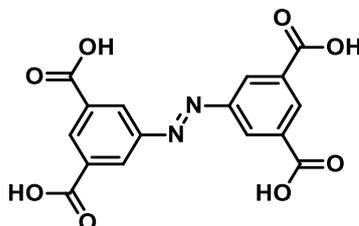
#### 6,12-crisenileno-bis(1-crisenilmaleato) de tetrahexila (**41**)



Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na preparação do composto **18**. O ácido crisenileno-6,12-digloxiílico (**34**) (0,400 g, 372,3 g.mol<sup>-1</sup>, 1,10 mmol), o ácido 1-crisenilacético (**4**) (0,710 g, 286,3 g.mol<sup>-1</sup>, 2,47 mmol), anidrido acético (1,44 g, 102,1 g.mol<sup>-1</sup>, 14,10 mmol) e trietilamina (1,10 g, 101,2 g.mol<sup>-1</sup>, 11,00 mmol) foram reagidos em THF seco (50 mL) por 24h. Após este período, hexan-1-ol (3,30 g, 102,2 g.mol<sup>-1</sup>, 32,00 mmol), 1-bromohexano (3,55 g, 165,1 g.mol<sup>-1</sup>, 21,50 mmol) e DBU (1,64 g, 152,2 g.mol<sup>-1</sup>, 11,00 mmol) em THF (40 mL) foram adicionados, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 24h. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando CHCl<sub>3</sub> e éter de petróleo (4:1) como eluentes. Recristalizado em butan-1-ol. Rendimento: 0,92 g (1245,6 g.mol<sup>-1</sup>, 0,74 mmol, 69%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C, ppm) δ = 8,81 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H), 8,50 – 8,39 (m, 4H), 8,35 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 8,23

(s, 2H), 8,11 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 7,99 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 7,91 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H), 7,81 – 7,73 (m, 4H), 7,69 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 7,43 – 7,24 (m, 4H), 7,16 (t,  $J = 7,9$  Hz, 4H), 4,26 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H), 4,20 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4H), 1,67 – 1,51 (m, 8H), 1,17 (d,  $J = 15,8$  Hz, 24H), 0,85 – 0,71 (m, 12H).

### Ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (49)

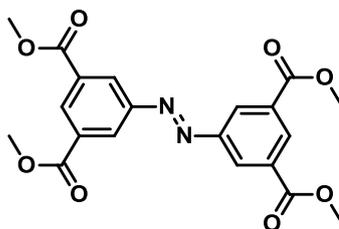


Para um balão de fundo redondo de 250 mL foram transferidos 5 g (22,6 mmol, 211,13  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de ácido 5-nitroisoftálico (**48**) e 7,3 g (180,8 mmol, 40,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de NaOH e 50 mL de água destilada. A mistura reacional foi mantida sob forte agitação à temperatura de 80 °C. Em paralelo, foram dissolvidos 20,3 g (113 mmol, 180,16  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de dextrose (D-glicose) em 30 mL de água destilada, a solução foi aquecida em banho de água até a completa dissolução do açúcar. Em seguida, a solução de dextrose foi lentamente adicionada à mistura reacional inicial, que ao final da adição tornou-se uma solução castanha escura. A reação foi mantida nas condições descritas por 24 horas, após este período a solução final foi resfriada à temperatura ambiente e aerado com oxigênio (via borbulhamento) durante 32 horas, resultando em um precipitado, este foi filtrado, obtendo-se um sólido amarelo. Este último foi dissolvido em água e acidificado com HCl concentrado, onde formou-se um precipitado laranja que foi novamente filtrado, e posteriormente lavado com acetona. Rendimento: 2,830 g (358,3  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 7,90 mmol, 70%). P.f.: > 300°C; (literatura > 350°C). RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 200 MHz, ppm)  $\delta = 13,6$  (br, 4H), 8,61 (m, 6H).

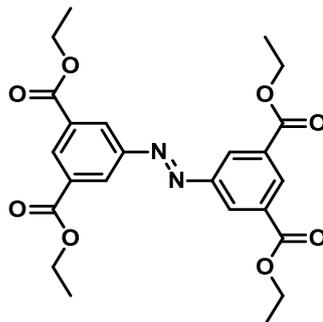
### Procedimento geral para a síntese dos azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilatos (50a-j):

Para um balão de 250 mL, equipado com condensador, foram transferidos 1 mmol do ácido azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxílico (**49**) ( $358,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ), 50 mL do respectivo álcool e 0,2 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $98,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ). A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por 24h. Após este período, o excesso de álcool foi removido sob pressão reduzida. Água gelada (20 mL) e diclorometano (40 mL) foram adicionados e as fases foram separadas. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (20 mL), solução saturada de cloreto de sódio (20 mL) e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O solvente e o álcool remanescente foram removidos por destilação sob vácuo. O produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel usando hexano/acetato de etila (3:1) como eluente. Recristalizado em etanol.

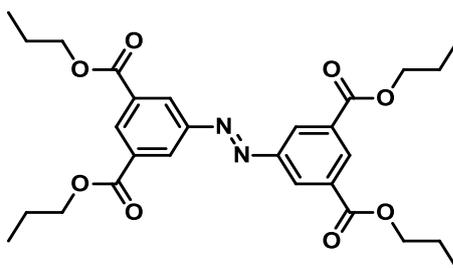
#### Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-metila<sup>114</sup> (**50a**)



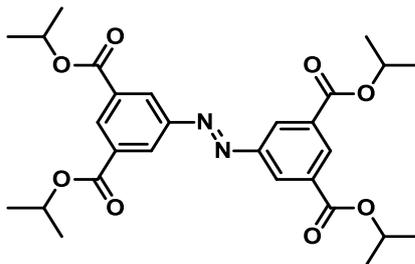
Rendimento: 0,117 g ( $414,4 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,238 mmol, 63%). IV (ATR,  $n_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 2924, 2848, 1726, 1431, 1334, 1315, 1251, 1203, 1176, 1105, 995, 920, 875, 790, 754, 723. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,83 (t,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 2H), 8,78 (d,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 4H), 4,01 (s, 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta$ : 165,7, 152,4, 133,2, 132,1, 128,2, 52,9. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H)<sup>+</sup>]: 415,1141; encontrada: 415,1140. P.f.: 231,0 °C.

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-etila (50b)**

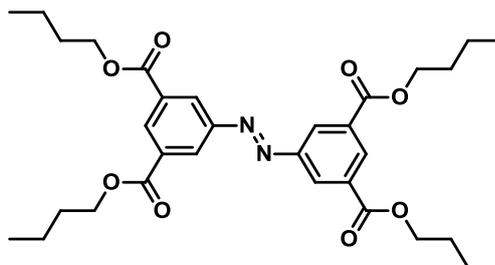
Rendimento: 0,143 g ( $470,5 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,304 mmol, 73%). IR (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2985, 1720, 1446, 1365, 1311, 1240, 1188, 1097, 1022, 999, 966, 933, 921, 862, 752, 719. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,83 (t,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 2H), 8,79 (d,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 4H), 4,48 (q,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 8H), 1,47 (t,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, ppm)  $\delta$ : 165,2, 152,3, 132,9, 132,3, 127,8, 61,7, 14,3. HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 471,1767; encontrada: 471,1757. P.f.: 186,0 °C.

**Azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-propila (50c)**

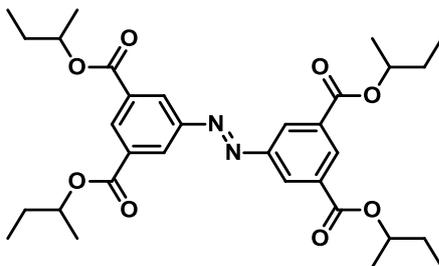
Rendimento: 0,245 g ( $526,6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,465 mmol, 67%). IR (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962, 2929, 2875, 1724, 1458, 1390, 1332, 1240, 1203, 1056, 1037, 991, 921, 754, 721. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,83 – 8,79 (m, 2H), 8,76 (d,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 4H), 4,36 (t,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ , 8H), 1,93 – 1,78 (m, 8H), 1,06 (t,  $J = 7,4 \text{ Hz}$ , 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, ppm)  $\delta$ : 165,2, 152,3, 132,9, 132,3, 127,8, 67,3, 22,1, 10,4. Q-TOF/MS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 527,2393; encontrada: 527,2392. P.f.: 121,0 °C.

**Azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*iso*-propila (50d)**

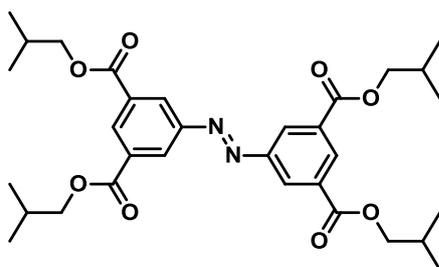
Rendimento: 0,120 g ( $526,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,228 mmol, 33%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2985, 2933, 1714 (C = O), 1456, 1369, 1309, 1238, 1199, 1143, 1107, 970, 923, 896, 831, 756, 717. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,81 – 8,78 (m, 2H), 8,76 (d,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ , 4H), 5,34 (hept,  $J = 6,1 \text{ Hz}$ , 4H), 1,43 (d,  $J = 6,3 \text{ Hz}$ , 24H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta$ : 164,9, 152,4, 133,0, 132,7, 127,9, 69,6, 22,1. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 527,2393; encontrada: 527,2384. P.f.: 151,0  $^{\circ}\text{C}$ .

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-butila (50e)**

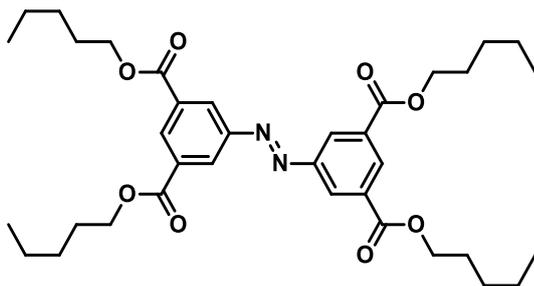
Rendimento: 0,276 g ( $582,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,474 mmol, 68%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2870, 1720, 1481, 1330, 1312, 1273, 1247, 1192, 1107, 1032, 970, 924, 758, 723. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm)  $\delta$  = 8,79 (m, 6H), 4,41 (t,  $J = 6,3 \text{ Hz}$ , 8H), 1,93 – 1,67 (m, 8H), 1,63-1,38 (m, 8H), 1,00 (t,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta$ : 165,4, 152,4, 133,1, 132,3, 127,9, 65,8, 30,8, 19,4, 13,9. HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 583,3019; encontrada: 583,3012. P.f.: 98,0  $^{\circ}\text{C}$ .

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato tetra-*sec*-butila (50f)**

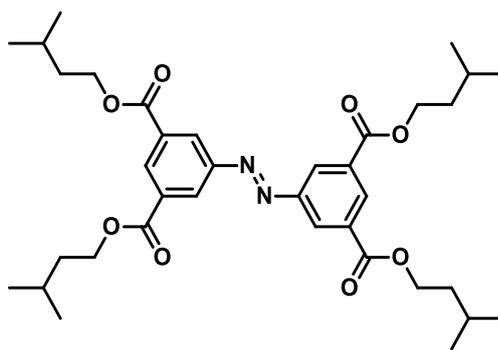
Rendimento: 0,147 g ( $582,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,252 mmol, 30%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2974, 2932, 1713, 1450, 1377, 1327, 1312, 1242, 1194, 1178, 1113, 1098, 1024, 995, 970, 941, 874, 758, 713. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$  = 8,82 (t,  $J$  = 1,6 Hz, 2H), 8,77 (d,  $J$  = 1,6 Hz, 4H), 5,23 – 5,13 (m, 4H), 1,89 – 1,67 (m, 8H), 1,40 (d,  $J$  = 6,3 Hz, 12H), 1,01 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm)  $\delta$ : 165,0, 152,5, 133,0, 132,8, 127,9, 74,1, 29,1, 19,7, 9,9. HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 583,3019; encontrada: 583,3015. P.f.: 117,0 °C.

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*iso*-butila (50g)**

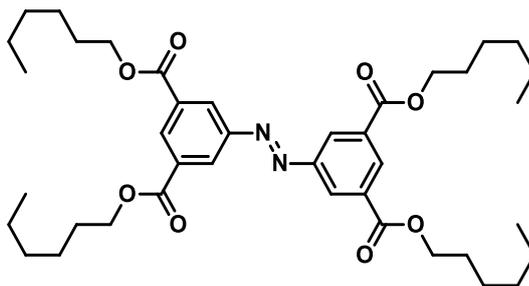
Rendimento: 0,276 g ( $582,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0,474 mmol, 63%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957, 2874, 1722, 1476, 1379, 1313, 1300, 1242, 1193, 1180, 1107, 993, 923, 756, 718. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$  = 8,84 (t,  $J$  = 1,6 Hz, 2H), 8,79 (d,  $J$  = 1,6 Hz, 4H), 4,20 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 8H), 2,24-2,06 (m, 4H), 1,07 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 24H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm)  $\delta$  = 165,3, 152,5, 133,1, 132,4, 128,0, 71,9, 28,0, 19,3. HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 583,3019; encontrada: 583,3016. P.f.: 139,0 °C.

**Azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-pentila (50h)**

Rendimento: 0,333 g ( $638,8 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,521 mmol, 62%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957, 2872, 1724, 1477, 1335, 1240, 1192, 1105, 1062, 974, 923, 806, 756, 725. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm)  $\delta = 8,85 - 8,80$  (m, 2H), 8,78 (d,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 4H), 4,40 (t,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ , 8H), 1,95 - 1,71 (m, 8H), 1,57 - 1,28 (m, 16H), 0,95 (t,  $J = 6,9 \text{ Hz}$ , 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta = 165,2$ , 152,3, 132,9, 132,2, 127,9, 65,9, 28,4, 28,1, 22,4, 14,0. HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8$   $[(\text{M}+\text{H})^+]$ : 639,3645; encontrada: 639,3639. P.f.:  $63,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-*iso*-pentila (50j)**

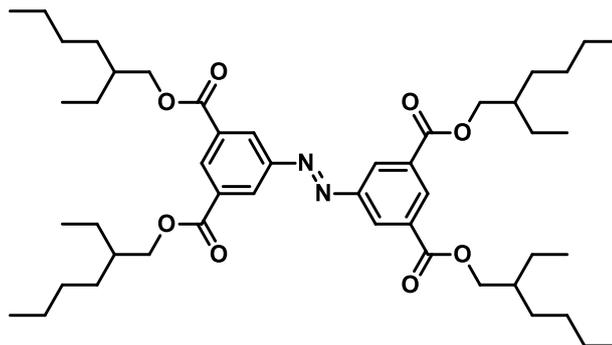
Rendimento: 0,255 g ( $638,8 \text{ g.mol}^{-1}$ , 0,400 mmol, 57%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2868, 1720, 1475, 1310, 1238, 1226, 1188, 1173, 1109, 1101, 979, 922, 758, 723. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta = 8,81$  (t,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 2H), 8,77 (d,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 4H), 4,45 (t,  $J = 6,8 \text{ Hz}$ , 8H), 1,83 (dq,  $J = 7,5, 6,5 \text{ Hz}$ , 4H), 1,73 (q,  $J = 6,8 \text{ Hz}$ , 8H), 1,01 (d,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 24H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm)  $\delta = 165,4$ , 152,5, 133,1, 132,4, 128,0, 64,6, 37,5, 25,4, 22,7. HRMS:  $m/z$  calculada para  $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8$   $[(\text{M}+\text{H})^+]$ : 639,3645; encontrada: 639,3636. P.f.:  $83,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-hexil (50j)**

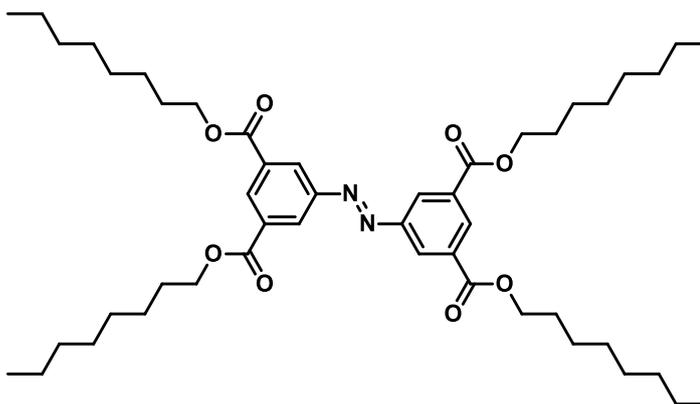
Rendimento: 0,340 g (694,9 g.mol<sup>-1</sup>, 0,490 mmol, 39%). IV (ATR,  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 2954, 2929, 2858, 1724, 1462, 1381, 1328, 1311, 1234, 1186, 1101, 1029, 1008, 982, 903, 758, 723. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm)  $\delta$  = 8,89 – 8,69 (m, 6H), 4,40 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 8H), 1,96 – 1,72 (m, 8H), 1,60 – 1,17 (m, 24H), 0,91 (t,  $J$  = 6,3 Hz, 12H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, ppm)  $\delta$  = 165,4, 152,4, 133,1, 132,4, 127,9, 66,1, 31,6, 28,8, 25,8, 22,7, 14,2. HRMS:  $m/z$  calculada para C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [(M+H)<sup>+</sup>]: 695,4271; encontrada: 695,4271. P.f.: 36,0 °C.

**Procedimento geral para a síntese dos azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilatos (50k-l):**

Uma mistura do ácido azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxílico (**49**) (0,550 mmol, 358,3 g.mol<sup>-1</sup>), SOCl<sub>2</sub> (5 mL) e DMF (catalítico) foi mantida sob agitação e refluxo por 18h. Após este período, o excesso de SOCl<sub>2</sub> foi removido por destilação a vácuo. O cloreto de tetraacila bruto seguiu para a próxima etapa sem maiores purificações. Ao cloreto, foi adicionado 2,3 mmol do respectivo álcool e 20 mL piridina seca, a solução resultando foi refluxada sob agitação por 48h. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e vertida em 300 mL de água/gelo. Adicionou-se 100 mL de acetato de etila e as fases foram separadas. A fase orgânica foi lavada com água e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido sob pressão reduzida. Purificado por coluna cromatográfica em sílica gel utilizando hexano e acetato de etila como eluente (3:1).

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-2-etil-hexila (50k)**

Óleo laranja. Rendimento: 0,560 g (807,1 g/ mol, 0,690 mmol, 50%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm)  $\delta = 8,79$  (dd,  $J = 6,0, 1,4$  Hz, 6H), 4,33 (d,  $J = 5,6$  Hz, 8H), 1,78 (m, 4H), 1,60 – 1,15 (m, 32H), 1,09 – 0,76 (m, 24H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta = 165,2, 152,2, 133,2, 132,2, 127,8, 67,9, 38,8, 30,4, 28,9, 23,9, 22,9, 13,9, 10,9$ . HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 807,5523; encontrada: 807,5519.

**Azobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato de tetra-octila (50l)**

Óleo laranja. Rendimento: 0,162 g (807,1 g.mol $^{-1}$ , 0,201 mmol, 37%). IV (ATR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953, 2924, 2854, 1728, 1467, 1381, 1328, 1313, 1232, 1186, 1105, 983, 923, 758, 721. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, ppm)  $\delta = 8,83$  (t,  $J = 1,6$  Hz, 2H), 8,78 (d,  $J = 1,6$  Hz, 4H), 4,41 (t,  $J = 6,8$  Hz, 8H), 1,89 – 1,79 (m, 8H), 1,52 – 1,21 (m, 40H), 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 12H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, ppm)  $\delta = 165,4, 152,5, 133,1, 132,4, 127,9, 66,1, 31,9, 29,4, 29,3, 28,8, 26,1, 22,8, 14,2$ . HRMS: m/z calculada para  $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_8$  [(M+H) $^+$ ]: 807,5523; encontrada: 807,5519.

# Referências

## Referências

1. GENORIO, B.; ZNIDARSIC, A., Functionalization of graphene nanoribbons. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 094012 (13pp).
2. GRIMSDALE, A. C.; MÜLLEN, K., The Chemistry of Organic Nanomaterials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592-5629.
3. PETERS, M. V.; STOLL, R. S.; KÜHN, A.; HECHT, S., Photoswitching of Basicity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5968 –5972.
4. ANTHONY, J. E., Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
5. FENG, X.; PISULA, W.; MÜLLEN, K., Large polycyclic aromatic hydrocarbons: Synthesis and discotic organization. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203-2224.
6. KELBER, J.; ACHARD, M.; DUROLA, F.; BOCK, H., Distorted arene core allows room-temperature columnar liquid-crystal glass with minimal side chains. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5200-5203.
7. ANTHONY, J. E., The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452 – 483.
8. BENDIKOV, M.; WUDL, F., Tetrathiafulvalenes, Oligoacenenenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4945.
9. JIN, T.; ZHAO, J.; ASAO, N.; YAMAMOTO, Y., Metal-Catalyzed Annulation Reactions for p-Conjugated Polycycles. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3554 – 3576.
10. CAPITANI, F. Effect of High Pressure on the Structural and Vibrational Properties of Aromatic Molecular Crystals. Tese, Sapienza - Università Di Roma, Roma, 2015.

11. WHITESIDES, G. M., Organic Materials Science. *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 56-65.
12. THOMAS, A., Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328-8344.
13. HIRSCH, A.; VOSTROWSKY, O., Functionalization of Carbon Nanotubes. In *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, Müller, T. J. J.; Bunz, U. H. F., Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA: Weinheim, 2007; Vol. 1, pp 3-49.
14. BEAUJUGE, P. M.; FRÉCHET, J. M. J., Molecular Design and Ordering Effects in  $\pi$ -Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009–20029.
15. KATSNELSON, M. I., Graphene: Carbon in Two Dimensions. *Mat. Today* **2007**, *10*, 20-27.
16. WU, J.; PISULA, W.; MÜLLEN, K., Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
17. DAIGLE, M.; MIAO, D.; LUCOTTI, A.; TOMMASINI, M.; MORIN, J.-F., Helically Coiled Graphene Nanoribbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6213 –6217.
18. CHEN, L.; HERNANDEZ, Y.; FENG, X.; MÜLLEN, K., From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640 – 7654.
19. SEGAWA, Y.; ITO, H.; ITAMI, K., Structurally Uniform and Atomically Precise Carbon Nanostructures. *Nat. Rev. Mat.* **2016**, *1*, 15002.
20. NARITA, A.; WANG, X.-Y.; FENG, X.; MÜLLEN, K., New Advances in Nanographene Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643.
21. EVANS, P. J.; OUYANG, J.; FAVEREAU, L.; CRASSOUS, J.; FERNÁNDEZ, I.; PERLES, J.; MARTÍN, N., Synthesis of a Helical Bilayer Nanographene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1-6.

22. HOPF, H., My Favorite Aromatic Compounds — A Tribute to Friedrich August Kekulé. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 979-1000.
23. YOSHIDA, Y.; NAKAMURA, Y.; KISHIDA, H.; HAYAMA, H.; NAKANO, Y.; YAMOCHI, H.; SAITO, G., Racemic Charge-Transfer Complexes of a Helical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecule. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3626–3632.
24. BARNES, J. C.; JURÍČEK, M.; STRUTT, N. L.; FRASCONI, M.; SAMPATH, S.; GIESENER, M. A.; MCGRIER, P. L.; BRUNS, C. J.; STERN, C. L.; SARJEANT, A. A.; STODDART, J. S., ExBox: A Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Scavenger. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 183-192.
25. RIEGER, R.; MÜLLEN, K., Forever young: polycyclic aromatic hydrocarbons as model cases for structural and optical studies. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
26. IWASAKI, M.; ARAKI, Y.; IINO, S.; NISHIHARA, Y., Synthesis of Multisubstituted Triphenylenes and Phenanthrenes by Cascade Reaction of o-Iodobiphenyls or (Z)- $\beta$ -Halostyrenes with o-Bromobenzyl Alcohols through Two Sequential C–C Bond Formations Catalyzed by a Palladium Complex. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9247-9263.
27. SEYLER, H.; PURUSHOTHAMAN, B.; JONES, D. J.; HOLMES, A. B.; WONG, W. W. H., Hexa-peri-hexabenzocoronene in organic electronics. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (4), 1047-1067.
28. WANG, C.; DONG, H.; HU, W.; LIU, Y.; ZHU, D., Semiconducting  $\pi$ -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2008**, *112*, 2208-2267.
29. VOLLBRECHT, J.; BOCK, H.; WIEBELER, C.; SCHUMACHER, S.; KITZEROW, H., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by Lateral Core Extension of Mesogenic Perylenes: Absorption and Optoelectronic Properties. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12026-12031.

30. ZHYLITSKAYA, H.; STĘPIEŃ, M., Carbocyclization Approaches to Electron-Deficient Nanographenes and their Analogues. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2395–2414.
31. STĘPIEŃ, M.; GOŃKA, E.; ŻYŁA, M.; SPRUTTA, N., Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
32. FORREST, S. R., Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793-1896.
33. HUANG, C.; BARLOW, S.; MARDER, S. R., Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
34. GRELET, E.; BOCK, H.; BRUNET, T.; KELBER, J.; THIEBAUT, O.; JOLINAT, P.; MIRZAEI, S.; DESTRUEL, P., Toward Organic Photovoltaic Cells Based on the Self-Assembly of Discotic Columnar Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 182/[704]-189/[711].
35. GIROTTO, E.; FERREIRA, M.; SARKAR, P.; BENTALEB, A.; HILLARD, E. A.; GALLARDO, H.; DUROLA, F.; BOCK, H., Plank-Shaped Column-Forming Mesogens with Substituents on One Side Only. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7603-7610.
36. CABRAL, M. G. B.; SANTOS, D. M. P. O.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BENTALEB, A.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F.; BOCK, H., From 1,4-Phenylenebis(phenylmaleate) to a Room-Temperature Liquid-Crystalline Benzo[ghi]perylene Diimide. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 342-346.
37. OKAMOTO, H.; RITSUKO EGUCHI, R.; HAMAOKA, S.; GOTO, H.; GOTOH, K.; SAKAI, Y.; IZUMI, M.; TAKAGUCHI, Y.; GOHDA, S.; KUBOZONO, Y., An Extended Phenacene-type Molecule, [8]Phenacene: Synthesis and Transistor Application. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5330.

38. SHIMO, Y.; MIKAMI, T.; HAMAO, S.; GOTO, H.; OKAMOTO, H.; EGUCHI, R.; GOHDA, S.; HAYASHI, Y.; KUBOZONO, Y., Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9]phenacene. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21008.
39. MALLORY, F. B.; BUTLER, K. E.; EVANS, A. C., Phenacenes: A Family of Graphite Ribbons. 1. Syntheses of Some [7]Phenacenes by Stilbene-like Photocyclizations. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37* (40), 7173-7176.
40. CHEN, S.-W.; SANG, I.-C.; OKAMOTO, H.; HOFFMANN, G., Adsorption of Phenacenes on a Metallic Substrate: Revisited. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11390-11398.
41. SHIMO, Y.; MIKAMI, T.; MURAKAMI, H. T.; HAMAO, S.; GOTO, H.; OKAMOTO, H.; GOHDA, S.; SATO, K.; CASSINESE, A.; HAYASHIA, Y.; KUBOZONO, Y., Transistors fabricated using the single crystals of [8]phenacene. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7370-7378.
42. MALLORY, F. B.; BUTLER, K. E.; EVANS, A. C.; BRONDYKE, E. J.; MALLORY, C. W.; YANG, C.; ELLENSTEIN, A., Phenacenes: A Family of Graphite Ribbons. 2. Syntheses of Some [7]Phenacenes and an [11]Phenacene by Stilbene-like Photocyclizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2119-2124.
43. MALLORY, F. B.; BUTLER, K. E.; BÉRUBÉ, A.; LUZIK JR., E. D.; MALLORY, C. W.; BRONDYKE, E. J.; HIREMATH, R.; NGO, P.; CARROLL, P. J., Phenacenes: A family of Graphite Ribbons. Part 3: Iterative Strategies for the Synthesis of Large Phenacenes. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3715-3724.
44. SANTOS, D. M. P. O.; CABRAL, M. G. B.; BENTALEB, A.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; DUROLA, F.; BOCK, H., Stabilization of the Columnar Mesophase of Perylenediimide by Racemic Triple Tails. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7389-7393.
45. WANG, R.; SHI, K.; CAI, K.; GUO, Y.; YANG, X.; WANG, J.-Y.; PEI, J.; ZHAO, D., Syntheses of polycyclic aromatic diimides via intramolecular cyclization of maleic acid derivatives. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 113-121.

46. BOCK, H.; CARRÉ, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F., Complementary Synthetic Approaches to Elongated Polycyclic Arenes with Regioisomeric Carboxylic Substitution Patterns. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1028-1032.
47. PERKIN, W. H., VI.—On the Artificial Production of Coumarin and Formation of its Homologues. *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 53-63.
48. PERKIN, W. H., XXIII.—On the Hydride of Aceto-Salicyl. *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 181-186.
49. PERKIN, W. H., XI.—On the Formation of Coumarin and of Cinnamic and of Other Analogous Acids from the Aromatic Aldehydes. *J. Chem. Soc.* **1877**, 31, 388-427.
50. CRAWFORD, M.; SHAW, J. A. M., The course of the Perkin coumarin synthesis. Part I *J. Chem. Soc.* **1953**, 0, 3435-3439.
51. TARBELL, D. S.; SMITH, R. F.; BOEKELHEIDE, V., Synthetic Studies on the Colchicine Problem. The Preparation and Properties of some Styryltropolones. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2470-2473.
52. KOELSCH, C. F.; WAWZONEK, S., The Reactions and Enolization of Cyclic Diketones. Vi. 2,4,5-Triphenylcyclopentene-4-Dione-1,3 And 2,4,5-Triphenylcyclopentanedione-1,3. *J. Org. Chem.* **1941**, 6, 684-689.
53. FIELDS, E. K.; BEHREND, S. J.; MEYERSON, S.; WINZENBURG, M. L.; ORTEGA, B. R.; HALL Jr., H. K., Diaryl-Substituted Maleic Anhydrides. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5165-5170.
54. NAULET, G.; ROBERT, A.; DECHAMBENOIT, P.; BOCK, H.; DUROLA, F., Monoprotection of Arylene-Diacetic Acids Allowing the Build-Up of Longer Aromatic Ribbons by Successive Perkin Condensations. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 619-626.
55. SARKAR, P.; DUROLA, F.; BOCK, H., Dipyreno- and diperyleno-anthracenes from glyoxylic Perkin reactions. *Chem. Commun.* **201349**, 49, 7552-7554.

56. CABRAL, M. G. B.; SANTOS, D. M. P. O.; BENTALEB, A.; HILLARD, E. A.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; DUROLA, F.; BOCK, H., Columnar Liquid-Crystalline Dibenzopentacenodithiophenes by Photocyclization. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8043-8047.
57. NAULET, G.; STURM, L.; ROBERT, A.; DECHAMBENOIT, P.; RÖHRICHT, F.; HERGES, R.; BOCK, H.; DUROLA, F., Cyclic Tris-[5]Helicenes with Single and Triple Twisted Möbius Topologies and Möbius Aromaticity. *Chem. Sci.* **2019**.
58. SARKAR, P.; DECHAMBENOIT, P.; DUROLA, F.; BOCK, H., Synthesis of Carboxy-Functionalized Polycyclic Arenes by Oxidative Cyclizations of 2,3-Diarylacrylates. *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 366-376.
59. POVIE, G.; SEGAWA, Y.; NISHIHARA, T.; MIYAUCHI, Y.; ITAMI, K. Synthesis of a Carbon Nanobelt. *Science*, **2017**, *356*, 172-175.
59. HOFFMANN, N., Photochemical Reactions of Aromatic Compounds and the Concept of the Photon as a Traceless Reagent. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1613-1641.
61. RAMAMURTHY, V.; SIVAGURU, J., Supramolecular Photochemistry as a Potential Synthetic Tool: Photocycloaddition. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9914–9993.
62. YAGER, K. G.; BARRETT, C. J., Azobenzene Polymers For Photonic Applications. In *Smart light responsive materials : azobenzene containing polymers and liquid crystals*, ZHAO, Y.; IKEDA, T., Eds. John Wiley & Sons: New Jersey, 2009; pp 1-27.
63. SELL, H.; NÄTHER, C.; HERGES, R., Amino-substituted Diazocines as Pincer-Type Photochromic Switches. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.
64. GARCÍA-AMORÓS, J.; VELASCO, D., Recent Advances Towards Azobenzene-Based Light-Driven Real-Time Information-Transmitting Materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003–1017.
65. ZHANG, S.; LIU, S.; ZHANG, Y.; DENG, Y., Photoinduced Isothermal Phase Transition of Ionic Liquid Crystals. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2004-2007.

66. TAMAI, N.; MIYASAKA, H., Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875-1890.
67. MERINO, E.; RIBAGORDA, M., Control over Molecular Motion Using the Cis–Trans Photoisomerization of the Azo Group. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.
68. MERINO, E., Synthesis of Azobenzenes: the Coloured Pieces of Molecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
69. BEHARRY, A. A.; SADOVSKI, O.; WOOLLEY, G. A., Azobenzene Photoswitching without Ultraviolet Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684-19687.
70. CHOI, Y.-J.; KIM, J.-T.; YOON, W.-J.; KANG, D. G.; PARK, M.; KIM, D.-Y.; LEE, M.-H.; AHN, S.-K.; JEONG, K.-U., Azobenzene Molecular Machine: Light-Induced Wringing Gel Fabricated from Asymmetric Macrogelator. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 576-581.
71. BEHARRY, A. A.; SADOVSKI, O.; WOOLLEY, G. A., Photo-Control of Peptide Conformation on a Timescale of Seconds with a Conformationally Constrained, Blue-Absorbing, Photo-Switchable Linker. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4323–4332.
72. TYLKOWSKI, B.; TROJANOWSKA, A.; MARTURANO, B.; NOWAK, M.; MARCINIAK, L.; GIAMBERINI, M.; AMBROGI, V.; CERRUTI, P., Power of Light – Functional Complexes Based on Azobenzene Molecules. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *351*, 205-217.
73. ZHANG, Y.; YU, S. J.; WANG, L.; LI, C., Synthesis and Characterization of Conjugated Polymer Containing Azobenzene and Oxadiazole Units. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 235–237.
74. WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H., Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1319-1328.
75. BISOYI, H. K.; KUMAR, S., Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306–319.

76. REDDY, G. S. M.; JAYARAMUDU, J.; VARAPRASAD, K.; SADIKU, R.; JAILANI, S. A.; ADERIBIGBE, B. A., Nanostructured Liquid Crystals. In *Nanostructured Polymer Blends*, THOMAS, S.; SHANKS, R.; CHANDRASEKHARAKURUP, S., Eds. Elsevier Inc.: 2014; pp 229-334.
77. WÖHRLE, T.; WURZBACH, I.; KIRRES, J.; KOSTIDOU, A.; KAPERNAUM, N.; LITTERSCHEIDT, J.; HAENLE, J. C.; PETER STAFFELD, P.; ANGELIKA BARO, A.; GIESSELMANN, F.; LASCHAT, S., Discotic liquid crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139–1241.
78. KUMAR, S., Functional discotic liquid crystals. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 820 – 829.
79. DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998; Vol. 1.
80. WESTPHAL, E. Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados Contendo o Heterociclo 1,3,4-Oxadiazol. Tese, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
81. GOODBY, J. W., Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1998; Vol. 2A, pp 3-21.
82. LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M., Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
83. BOCK, H.; RAJAOARIVELO, M.; CLAVAGUERA, S.; GRELET, E., An Efficient Route to Stable Room-Temperature Liquid-Crystalline Triphenylenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2889–2893.
84. YASUDA, T.; SHIMIZU, T.; LIU, F.; UNGAR, G.; KATO, T., Electro-functional octupolar  $\pi$ -conjugated columnar liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437–13444.

85. LANG, K. F.; BUFFLEB, H.; KALOWY, J., *Chem. Ber.* **1964**, *97*.
86. BOCK, H.; SUBERVIE, D.; MATHEY, P.; PRADHAN, A.; SARKAR, P.; DECHAMBENOIT, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F., Helicenes from Diarylmales. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1546-1549.
87. FERREIRA, M.; NAULET, G.; GALLARDO, H.; DECHAMBENOIT, P.; BOCK, H.; DUROLA, F., A Naphtho-Fused Double [7]Helicene from a Maleate-Bridged Chrysene Trimer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3379-3382.
88. KALBITZ, J.; LEILLRING, E.; SCHMIDT, H.,  $\alpha$ -Funktionelle 2-Methylphenylphosphane, 2-(HE-CH<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-PH<sub>2</sub> (E: O, NR, PH) I. Darstellung, Metallierungs- und Silylierungsverhalten. *Z. anorg. dla. Chcin.* **1994**, *620*, 2041-2047.
89. BOUTAGY, J.; THOMAS, R., Olefin Synthesis with Organic Phosphonate Carbanions. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87-99.
90. ARKHYPCHUK, A. I.; SVYASCHENKO, Y. V.; ORTHABER, A.; OTT, S., Mechanism of the Phospha-Wittig–Horner Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6484 –6487.
91. HICKS, L. D.; HAN, J. K.; FRY, A. J., Hypophosphorous acid–iodine: a novel reducing system. Part 1: Reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 7817-7820.
92. MILNE, J. E.; STORZ, T.; COLYER, J. T.; THIEL, O. R.; SERAN, M. D.; LARSEN, R. D.; MURRY, J. A., Iodide-Catalyzed Reductions: Development of a Synthesis of Phenylacetic Acids. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9519-9524.
93. BOCK, H.; HUET, S.; DECHAMBENOIT, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F., From Chrysene to Double [5]Helicenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1033-1039.
94. FERREIRA, M.; GIROTTO, E.; BENTALEB, A.; HILLARD, E. A.; GALLARDO, H.; DUROLA, F.; BOCK, H., Columnar Liquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetracarboxdiimides. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4391-4397.

95. YANG, L.; SHI, M.; WANG, M.; CHEN, H., Synthesis, Electrochemical, and Spectroscopic Properties of Soluble Perylene Monoimide Diesters. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5404-5409.
96. TAING, H.; ROTHERA, J. G.; BINDER, J. F.; MACDONALD, C. L. B.; EICHHORN, S. H., 1,3,5-Triazine(trithiophenylcarboxylate) Esters Form Metastable Monotropic Nematic Discotic Liquid Crystal Phases. *Liq. Crys.* **2018**, *45* (8), 1147-1154.
97. NOZAKI, Y.; YAMAGUCHI, K.; TOMIDA, K.; TANIGUCHI, N.; HARA, H.; TAKIKAWA, Y.; SADAKANE, K.; NAKAMURA, K.; KONISHI, T.; FUKAO, K., Phase Transition and Dynamics in Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals through a Metastable Highly Ordered Smectic Phase. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 5291–5300.
98. MALLORY, F. B.; WOOD, C. S.; GORDON, J. T., Photochemistry of Stilbenes. III. Some Aspects of the Mechanism of Photocyclization to Phenanthrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (15), 3094-3102.
99. SCHOLZ, M.; MÜHLSTÄDT, M.; DIETZ, F., Die Richtung der Photocyclisierung Naphthalinsubstituierter Äthylene. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *7*, 665-668.
100. SCHOLZ, M.; DIETZ, F.; MÜHLSTÄDT, M., Über die Photocyclierung der Stilbene und Verwandter Verbindungen. *Z. Chem.* **1967**, *7*, 329-338.
101. LAARHOVEN, W. H.; CUPPEN, T. J. H. M.; NIVARD, R. J. F., Photodehydrocyclizations in Stilbene-like Compounds. *Recueil* **1968**, *87*, 687-698.
102. NORMAKNH, A.; ALSTON, T. G.; REIRIS, H. B.; WOLF, W., The Photochemical Conversion of o-Terphenyl into Triphenylene. *Chem. Commun.* **1965**, 242-243.
103. BARONCINI, M.; BERGAMINI, G., Azobenzene: A Photoactive Building Block for Supramolecular Architectures. *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 700–712.
104. LIU, Y.-C.; CHENG, K.-T.; CHEN, H.-F.; FUH, A. Y.-G., Photo- and Electro-Isomerization of Azobenzenes Based on Polymer-Dispersed Liquid Crystals Doped with Azobenzenes and their Applications. *Opt. Express.* **2014**, *22*, 4044-4411.

105. RAHMAN, M. L.; HEGDE, G.; AZAZPOUR, M.; YUSOFF, M. M.; KUMAR, S., Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Azobenzene Chromophores with Fluorobenzene Terminal. *Journal of Fluorine Chemistry* **2013**, *156*, 230-235.
106. RAHMAN, M. L.; TSCHERSKE, C.; YUSOFF, M.; SILONG, S., Synthesis and Liquid Crystalline Properties of a Disc-Shaped Molecule with Azobenzene at the Periphery. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 2303-2306.
107. KUMAR, S. K.; PENNAKALATHIL, J.; HONG, J.-D., Photoisomerization and Realignment of Nitroazobenzene Lying Planar in a Multilayer Assembly. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *396*, 264– 269.
108. BEHARRY, A. A.; WOOLLEY, G. A., Azobenzene Photoswitches for Biomolecules. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422-4437.
109. CASELLAS, J.; BEARPARK, M. J.; REGUERO, M., Excited-State Decay in the Photoisomerisation of Azobenzene: A New Balance between Mechanisms. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3068 – 3079.
110. GUPTA, M.; GUPTA, S. P.; MOHAPATRA, S. S.; DHARA, S.; PAL, S. K., Room-Temperature Oligomeric Discotic Nematic Liquid Crystals over a Wide Temperature Range: Structure–Property Relationships. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10626-10631.
111. GUPTA, M.; GUPTA, S. P.; PAL, S. K., TNF Induced Switching of Columnar Rectangular to Hexagonal Assemblies in a New Class of Triphenylene-Based Room Temperature Discotic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 8593-8602.
112. ZHANG, S.; MA, J.; ZHANG, X.; DUAN, E.; CHENG, P., Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on 3,3',5,5'-Azobenzene-tetracarboxylic Acid: Photoluminescences, Magnetic Properties, and Gas Separations. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 586–595.
113. LIU, Y.; EUBANK, J. F.; CAIRNS, A. J.; ECKERT, J.; KRAVTSOV, V. C.; LUEBKE, R.; EDDAOUDI, M., Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3278 –3283.

114. XING, F.; JIA, J.; LIU, L.; ZHONG, L.; SHAO, M.; BAI, Y.-L.; ZHAO, Y.; ZHU, S.; HE, X.; LI, M., Synthesis, Structure and Adsorption of Coordination Polymers Constructed from 3,3',5,5'-Azobenzene tetracarboxylic Acid and Zn Ions. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4970–4980.
115. DĄBROWA, K.; JURCZAK, J., Tetra-(meta-butylcarbamoyl)azobenzene: A Rationally Designed Photoswitch with Binding Affinity for Oxoanions in a Long-Lived Z-State. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1378-1381.
116. AMEERUNISHA, S.; ZACHARIAS, P. S., Characterization of Simple Photoresponsive Systems and Their Applications to Metal Ion Transport. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1679-11682.
117. WANG, S.; WANG, X.; LI, L.; ADVINCULA, R. C., Design, Synthesis, and Photochemical Behavior of Poly(benzylester) Dendrimers with Azobenzene Groups throughout Their Architecture. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9073-9084.
118. NOURELDIN, N. A.; BELLEGARDE, J. W., A Novel Method. The Synthesis of Ketones and Azobenzenes Using Supported Permanganate. *Synthesis* **1999**, *6*, 939-942.
119. ULATOWSKI, F.; DABROWA, K.; JURCZAK, J., Supramolecular Detection of Geometrical Differences of Azobenzene Carboxylates. *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 1820-1824.
120. LAN, A.; PADMANABHAN, M.; LI, K.; WUA, H.; EMGE, T. J.; HONG, M.; LI, J., Two-Dimensional Coordination Polymers of Zn(II) and Cd(II) Derived from 3,3',5,5'-Azobenzene tetracarboxylic Acid Exhibiting Solvent Facilitated Structure Reversibility. *Inorganica Chim Acta* **2011**, *366*, 68–75.
121. KUMAR, M.; SHARMA, U.; SHARMA, S.; KUMAR, V.; SINGH, B.; KUMAR, N., Catalyst-Free Water Mediated Reduction of Nitroarenes Using Glucose as a Hydrogen Source. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4894–4898.

122. HASSHEIDER, T.; BENNING, S. A.; KITZEROW, H.-S.; ACHARD, M.-F.; BOCK, H., Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060-2063.
123. KELBER, J.; ACHARD, M.-F.; BONNEVAL, B. G.-D.; BOCK, H., Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-Donating Esters and Electron-Accepting Imides. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8145-8155.
124. HO, C.-H.; YANG, K.-N.; LEE, S.-N., Mechanistic Study of Trans-Cis Isomerization of the Substituted Azobenzene Moiety Bound on a Liquid-Crystalline Polymer. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2296–2307.
125. SOBOLEWSKA, A.; ZAWADA, J.; BARTKIEWICZ, S.; GALEWSKI, Z., Mechanism of Photochemical Phase Transition of Single-Component Phototropic Liquid Crystals Studied by Means of Holographic Grating Recording. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10051–10058.
126. SAMANTA, S.; BEHARRY, A. A.; SADOVSKI, O.; MCCORMICK, T. M.; BABALHAVAIEJI, A.; TROPEPE, V.; WOOLLEY, G. A., Photoswitching Azo Compounds in Vivo with Red Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9777–9784.
127. ARCHER, W.; TAYLOR, R.; GORE, P. H.; KAMOUNAH, F. S., Electrophilic Aromatic Reactivity. Part 27.1 Protiodetritiation of Chrysene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 1828-1831.

# Apêndices

## Apêndices

Neste capítulo, estão apresentados os espectros utilizados para a caracterização dos produtos obtidos nas sínteses orgânicas da presente pesquisa:

- **Apêndice A:**
  - **A1** – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e de Carbono 13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) e espectros de massas, dos compostos apresentados no capítulo 3, sessão **3.1** (Fenacenos) e sessão **3.2** (Azobenzenos).
  - **A2** – Voltamogramas dos fenacenos-tetracaboxifuncionalizados.
  
- **Apêndices B: Publicações**
  - AB1 – Artigo publicado no periódico European Journal of Organic Chemistry com conteúdo da tese. Ref.: **Thamires S. Moreira**, Marli Ferreira, Alice Dall'armellina, Rodrigo Cristiano, Hugo Gallardo, Elizabeth A. Hillard, Harald Bock e Fabien Durola. Eur. J. Org. Chem. 2017, 4548–4551. Doi: 10.1002/ejoc.201700893.
  - AB2 – Artigo publicado no periódico Dyes and Pigments com conteúdo da tese. Ref.: **Thamires dos Santos Moreira**, Thalisson Firmo Dutra, Rodrigo Cristiano. Dyes and Pigments 2019, 165, 97–102. Doi: 10.1016/j.dyepig.2019.02.006.
  - AB3 – Trabalho apresentado em Congresso Internacional (International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Stony Brook, Nova Iorque – EUA, 2017) – Eleito um dos melhores pôsteres apresentados no evento (Menção Honrosa).
  - AB4 – Artigo publicado no periódico Chemistry – A European Journal durante o doutorado. Ref.: Marli Ferreira, **Thamires S. Moreira**, Rodrigo Cristiano, Hugo Gallardo, Ahmed Bentaleb, Pierre Dechambenoit, Elizabeth A. Hillard, Fabien Durola e Harald Bock. Chem. Eur. J. 2018, 24, 2214-2223. Doi: 10.1002/chem.201705084

## Apêndice A1

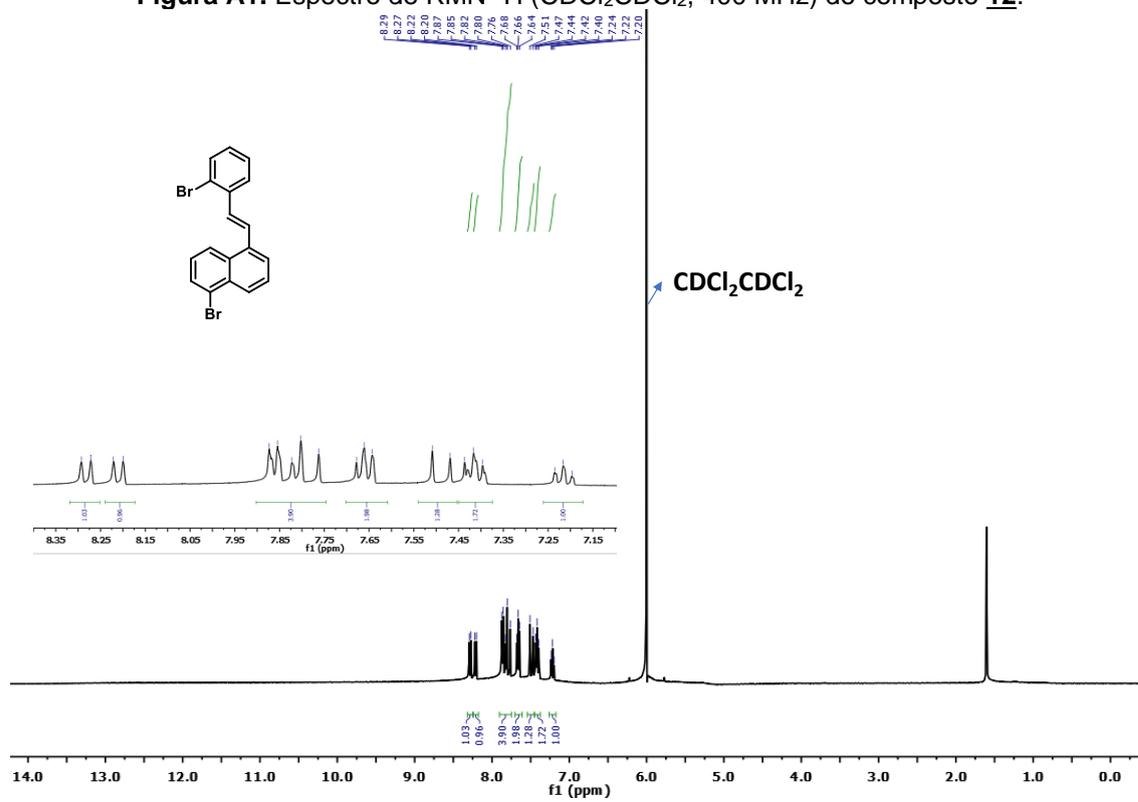
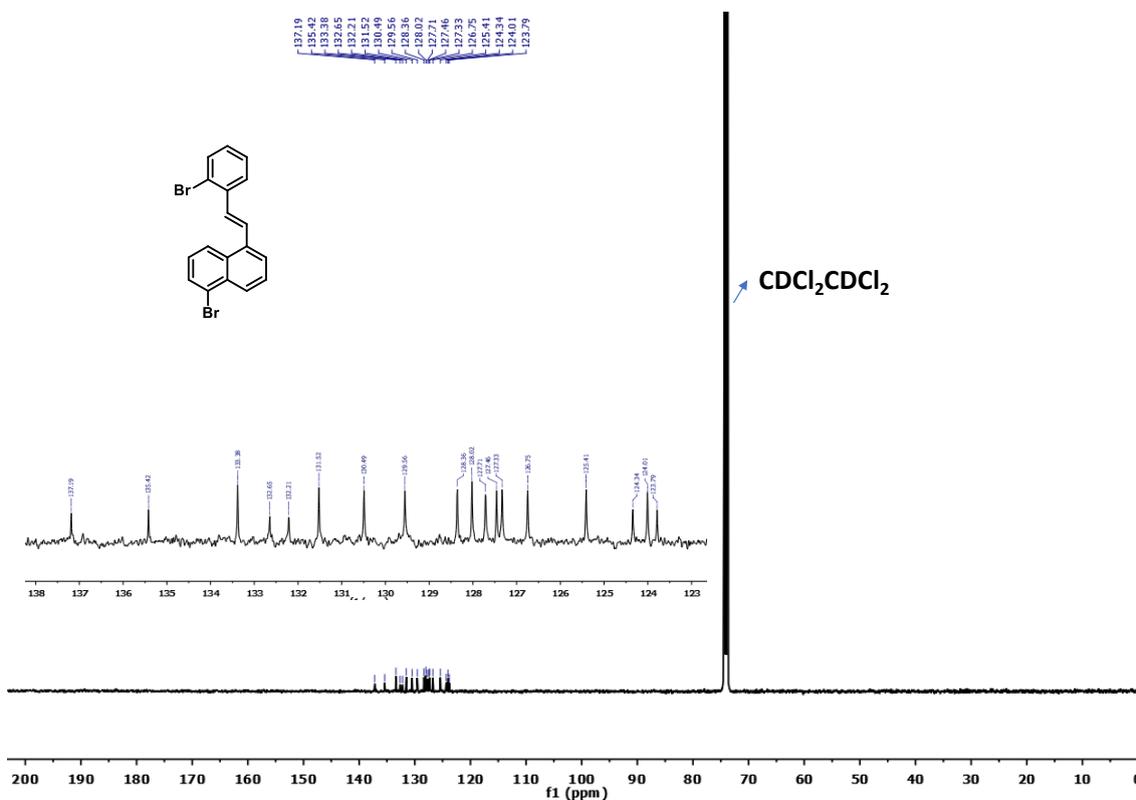
Figura A1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto 12.Figura A2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 MHz) do composto 12.



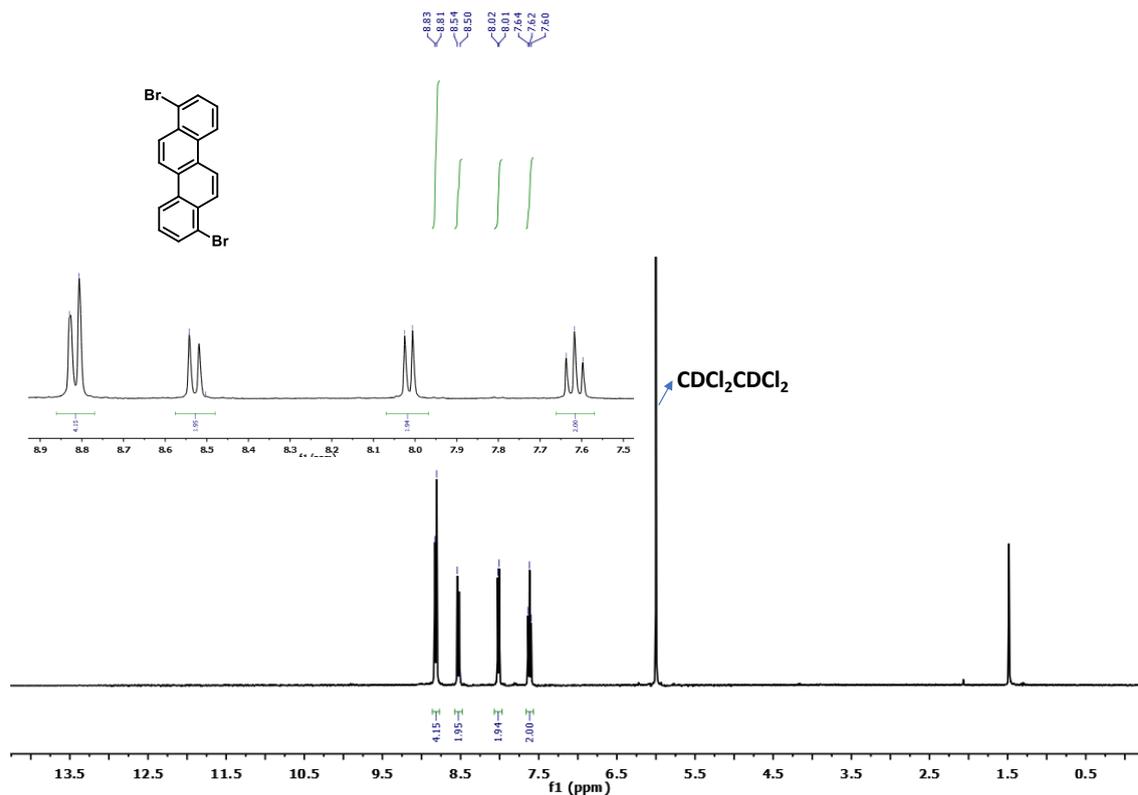
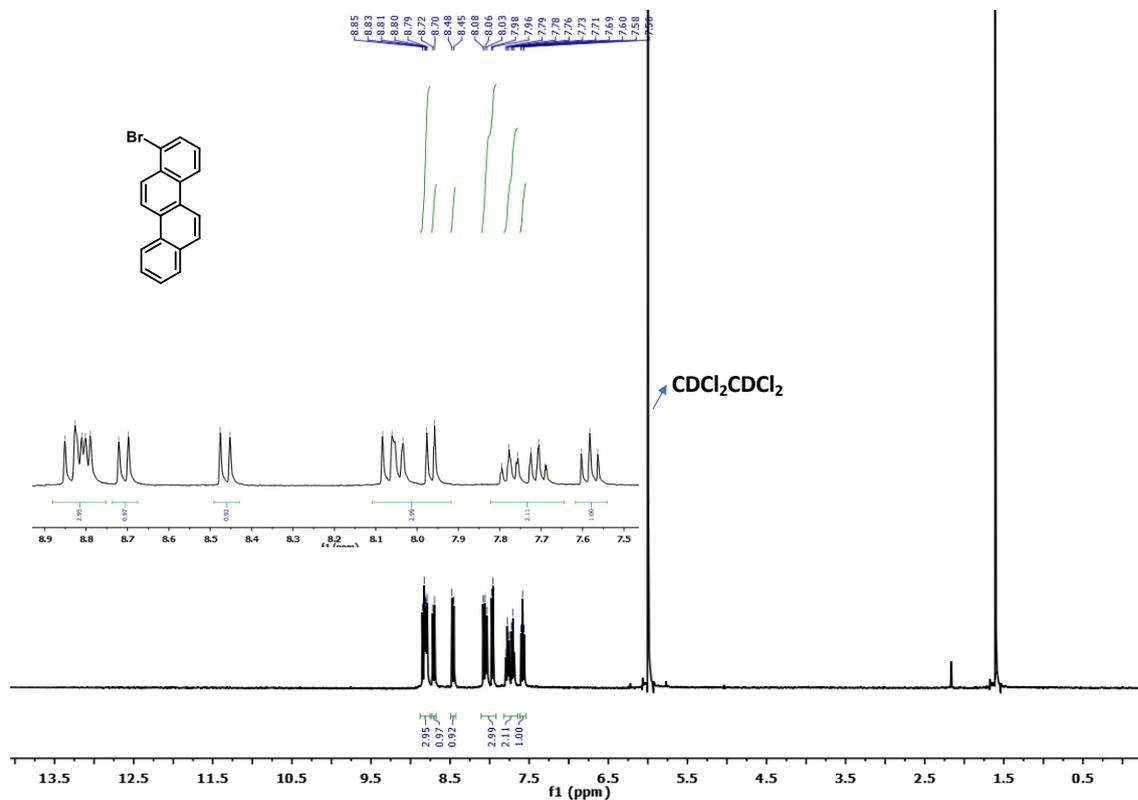
Figura A5. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **7**.Figura A6. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 °C, 100 MHz) do composto **8**.



Figura A9. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto 14.

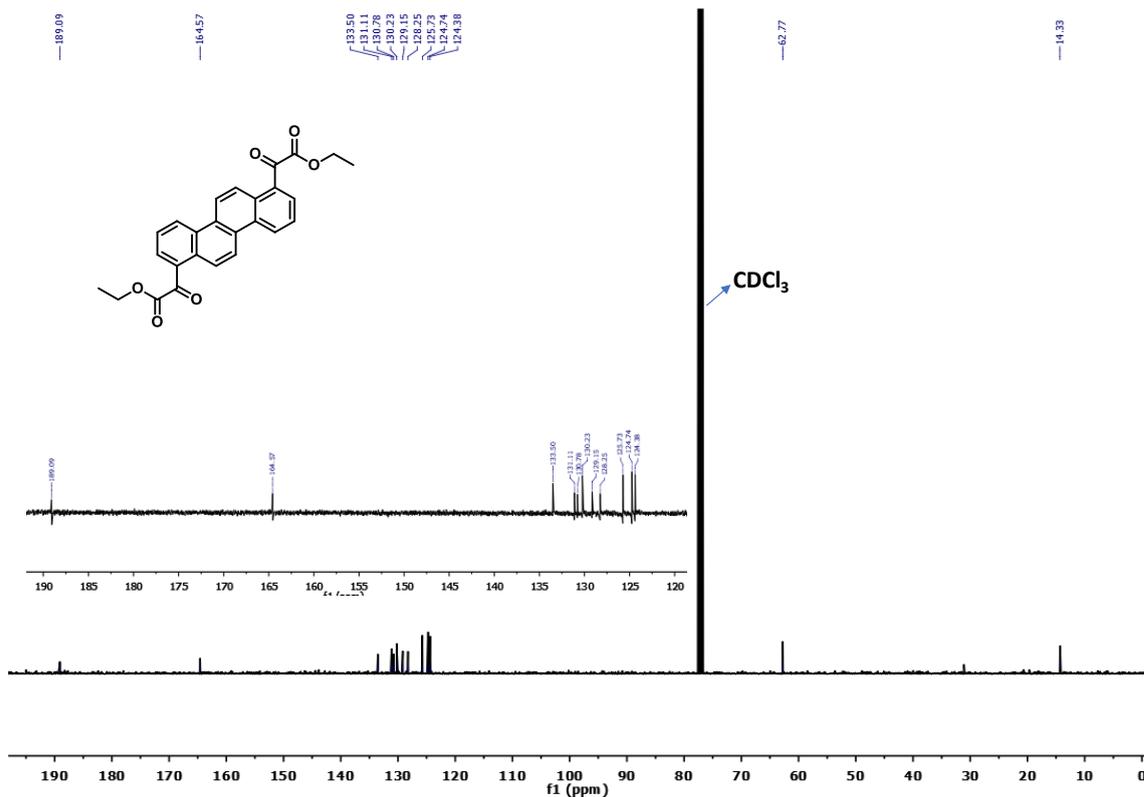


Figura A10. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 15.

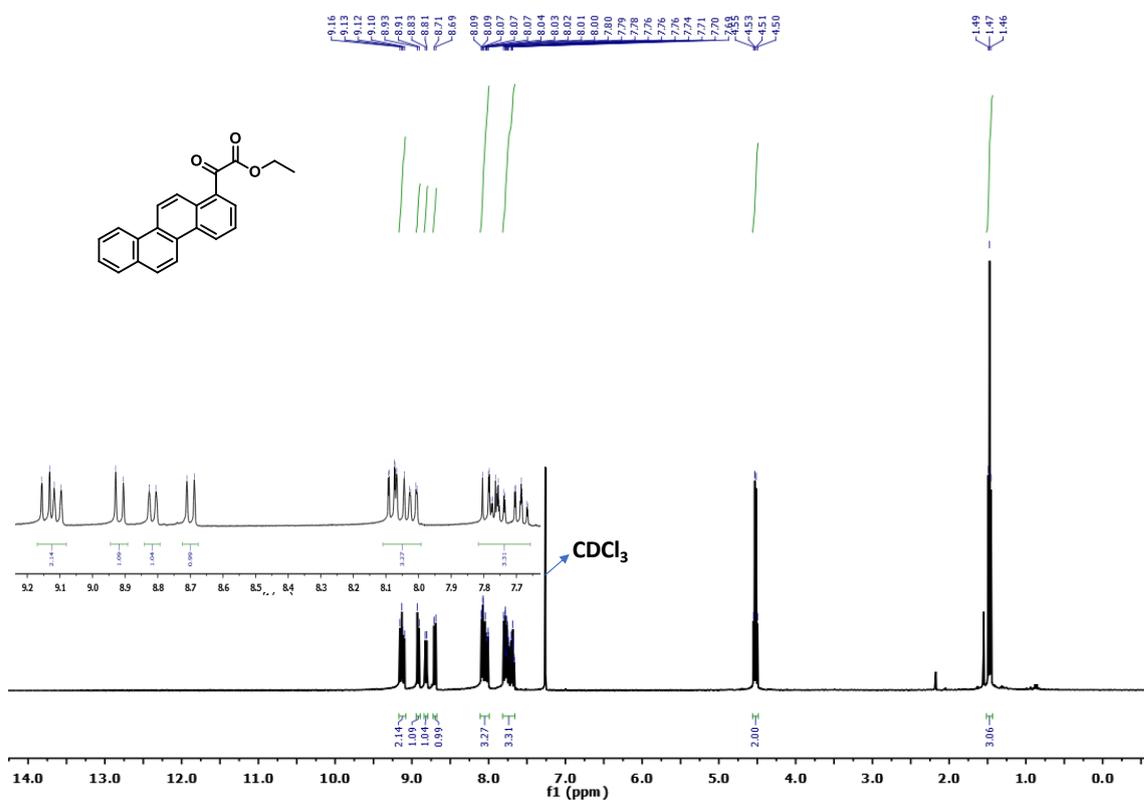


Figura A11. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **15**.

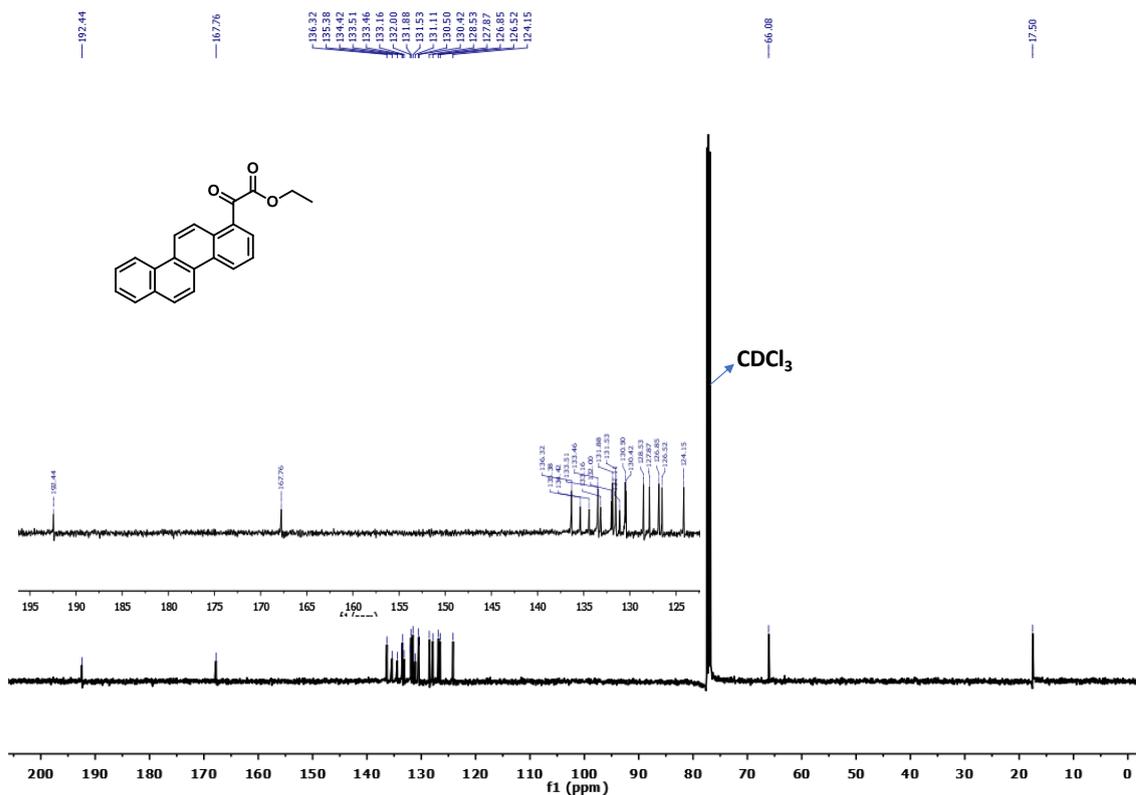


Figura A12. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **16**.

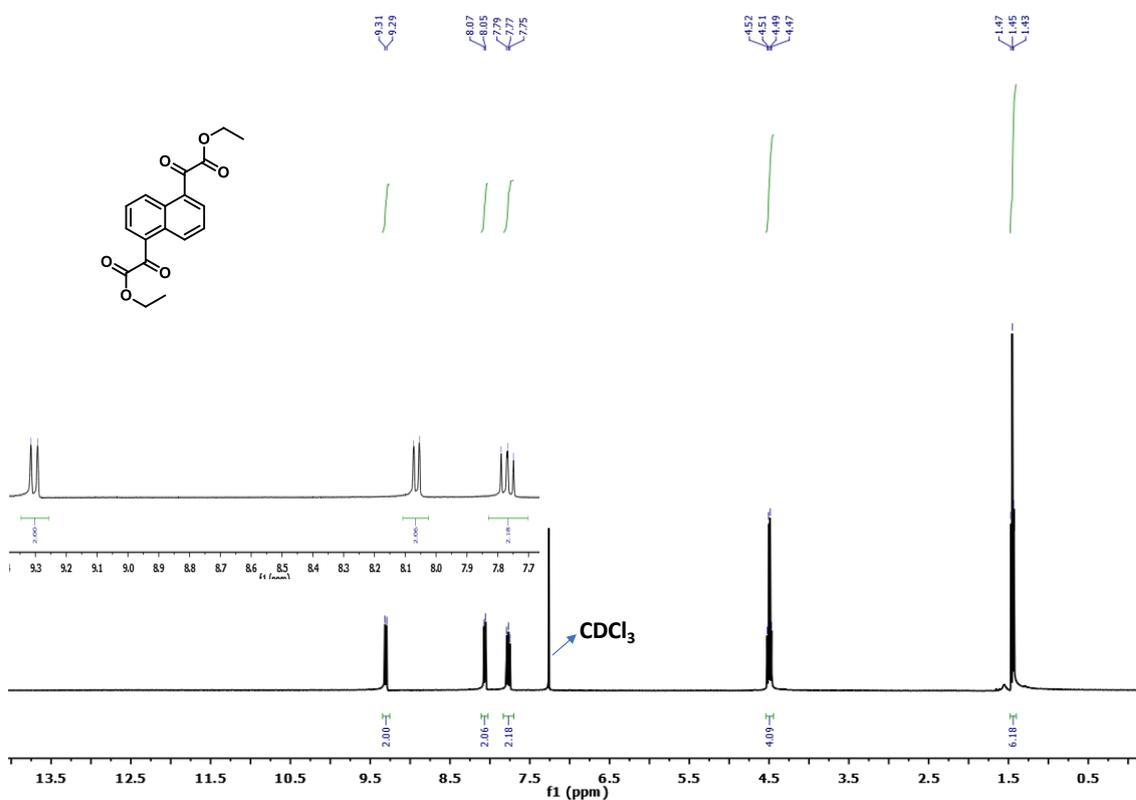


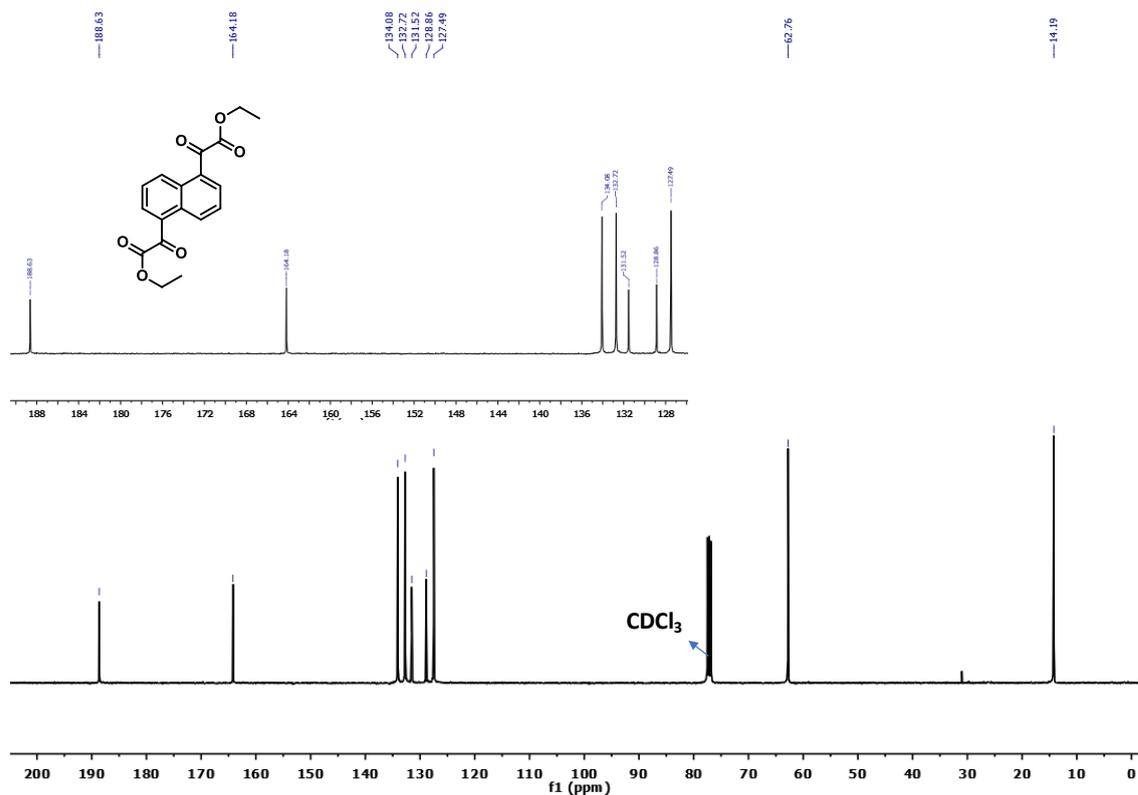
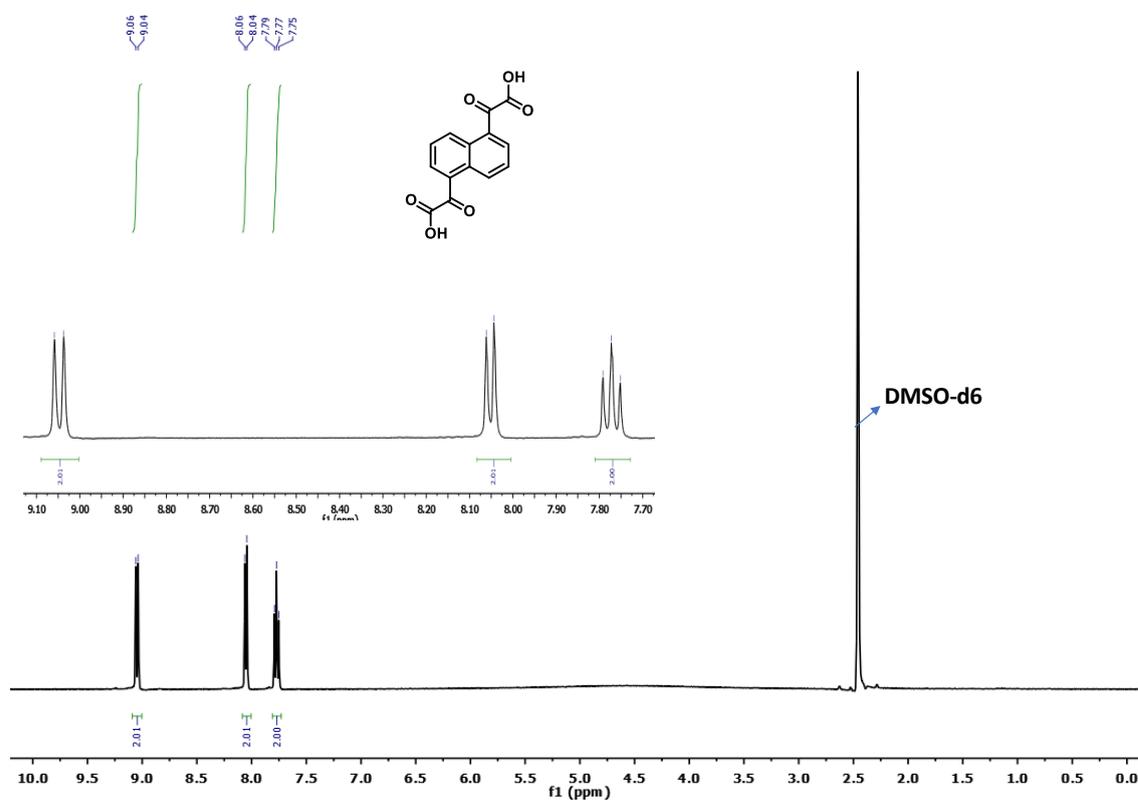
Figura A13. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **16**.Figura A14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) do composto **1**.

Figura A15. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto 1.

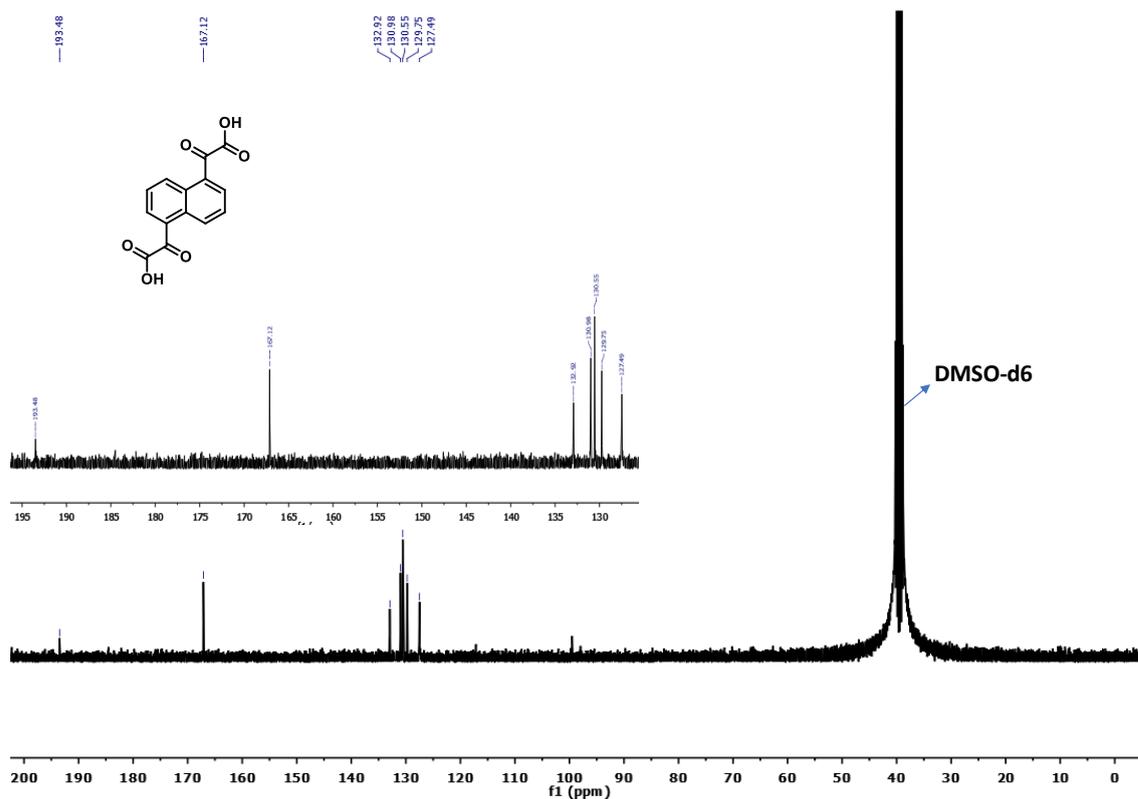


Figura A16. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto 2.

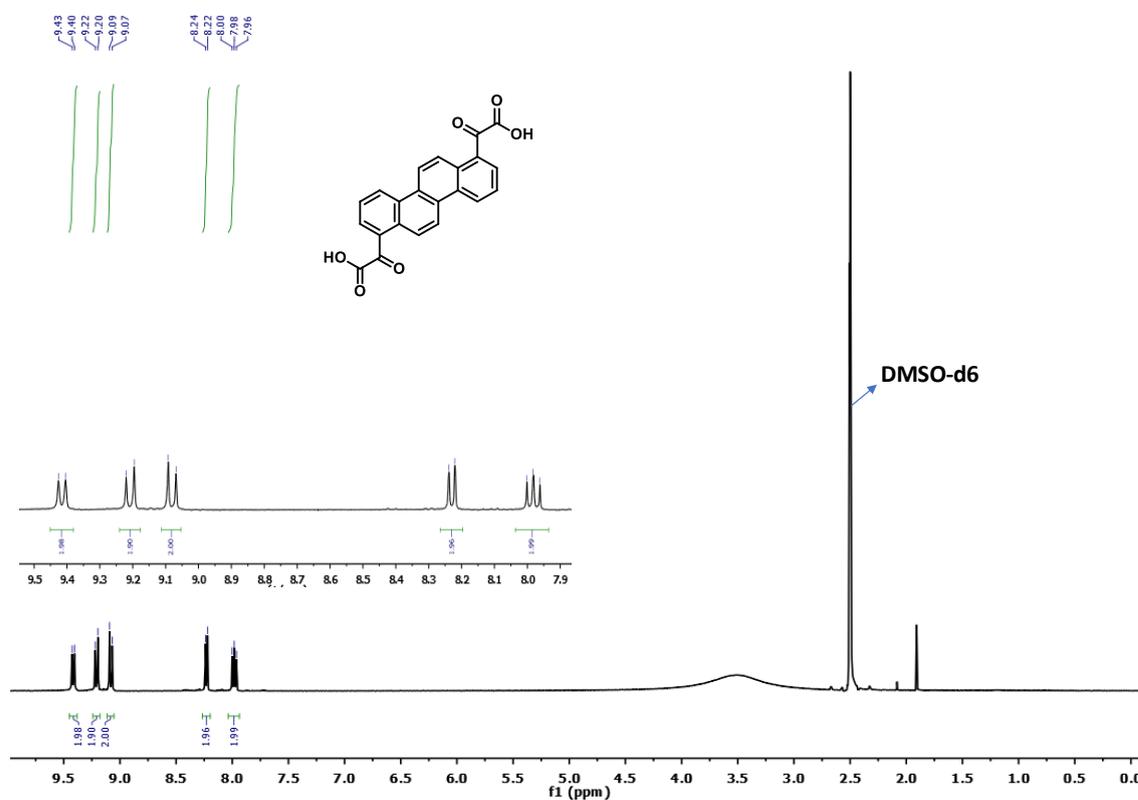


Figura A17. Espectro de RMN 13C (DMSO-d6, 100 MHz) do composto 2.

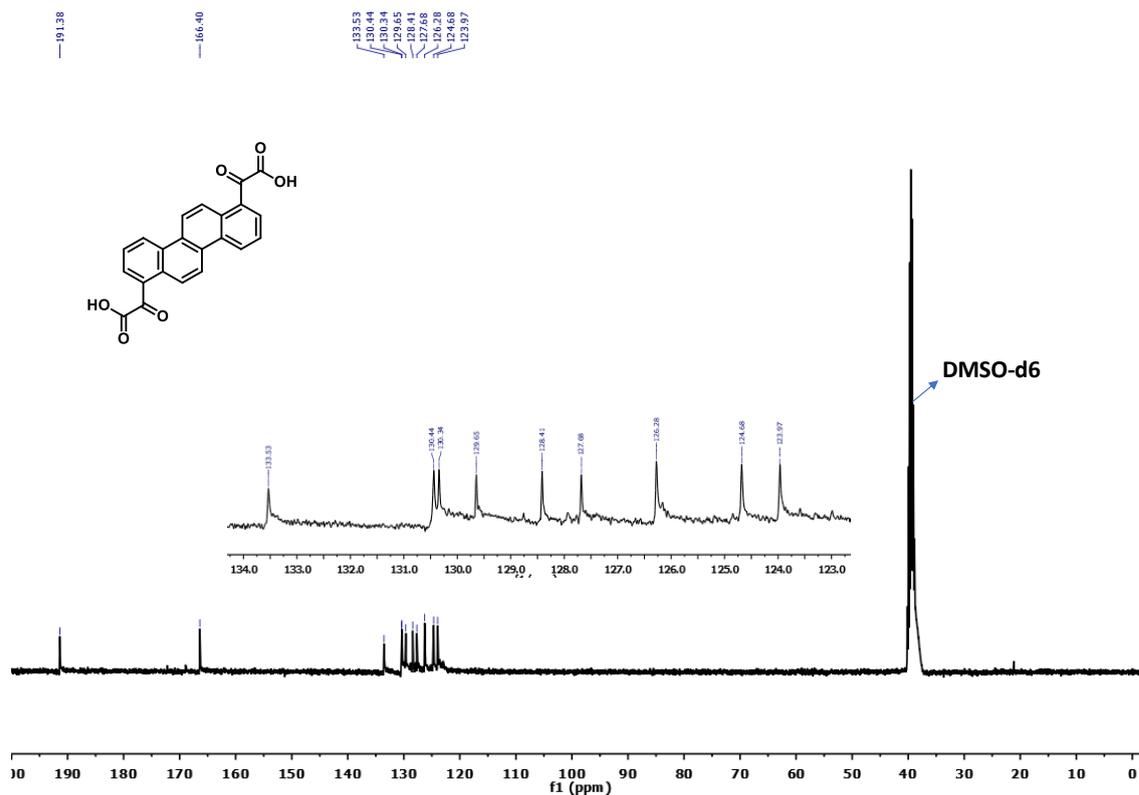
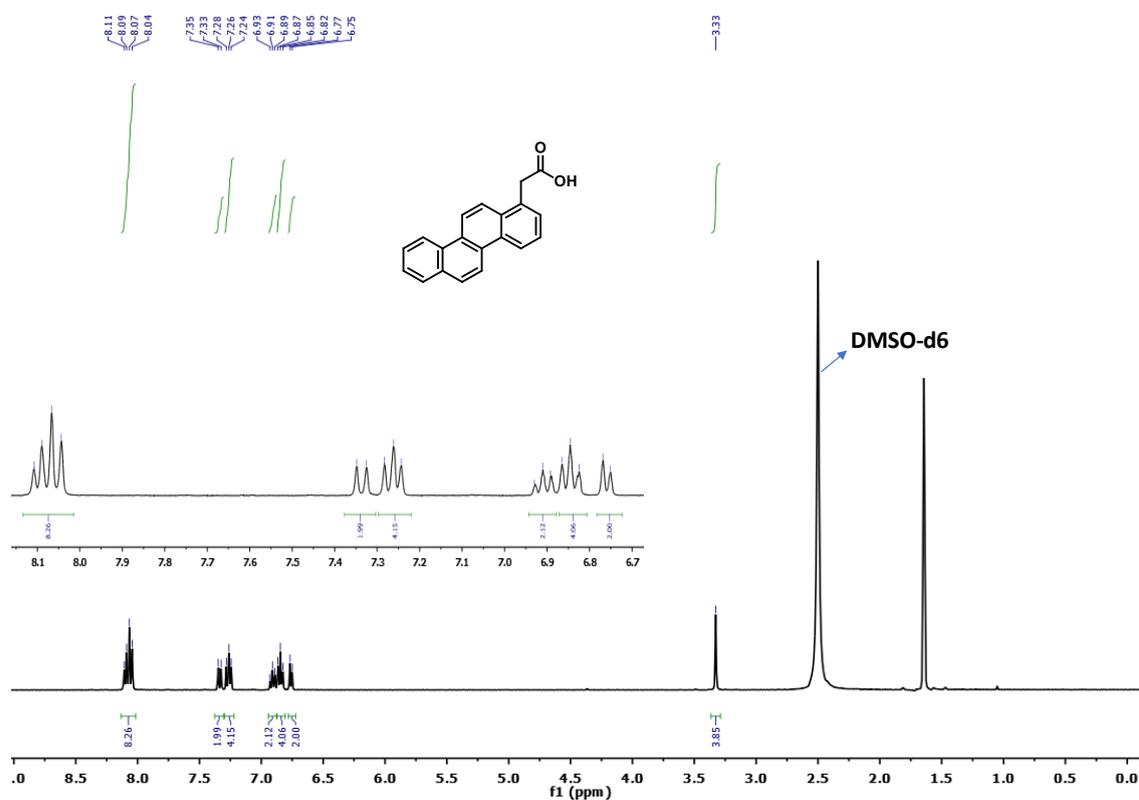


Figura A18. Espectro de RMN 1H (DMSO-d6, 400 MHz) do composto 4.





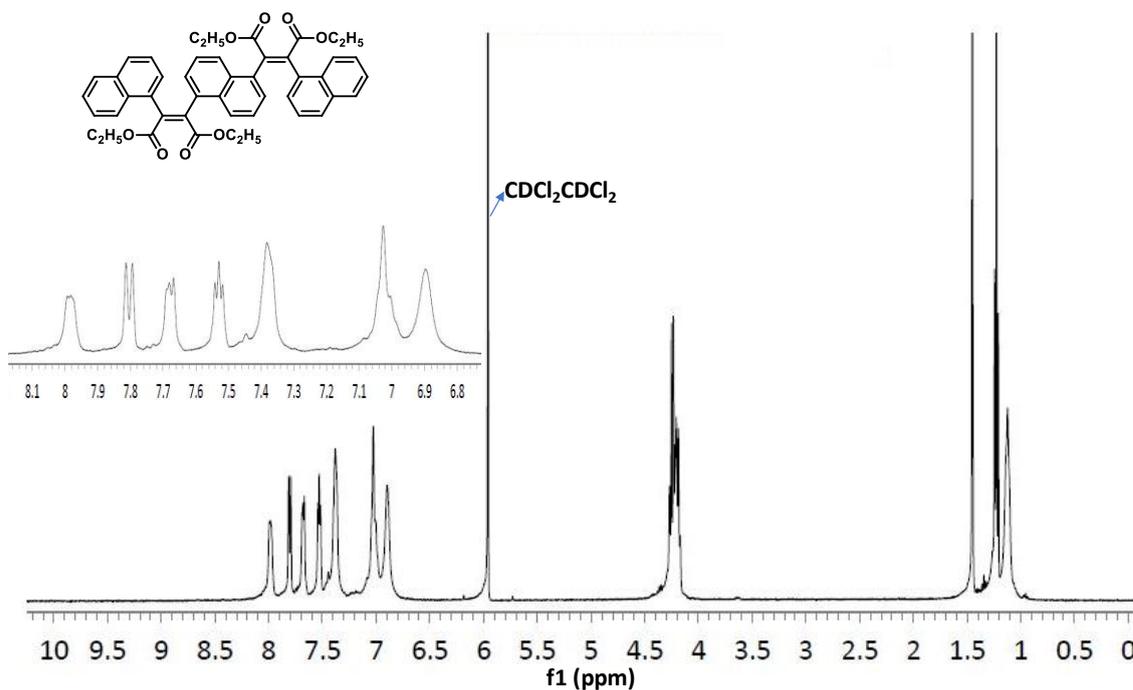
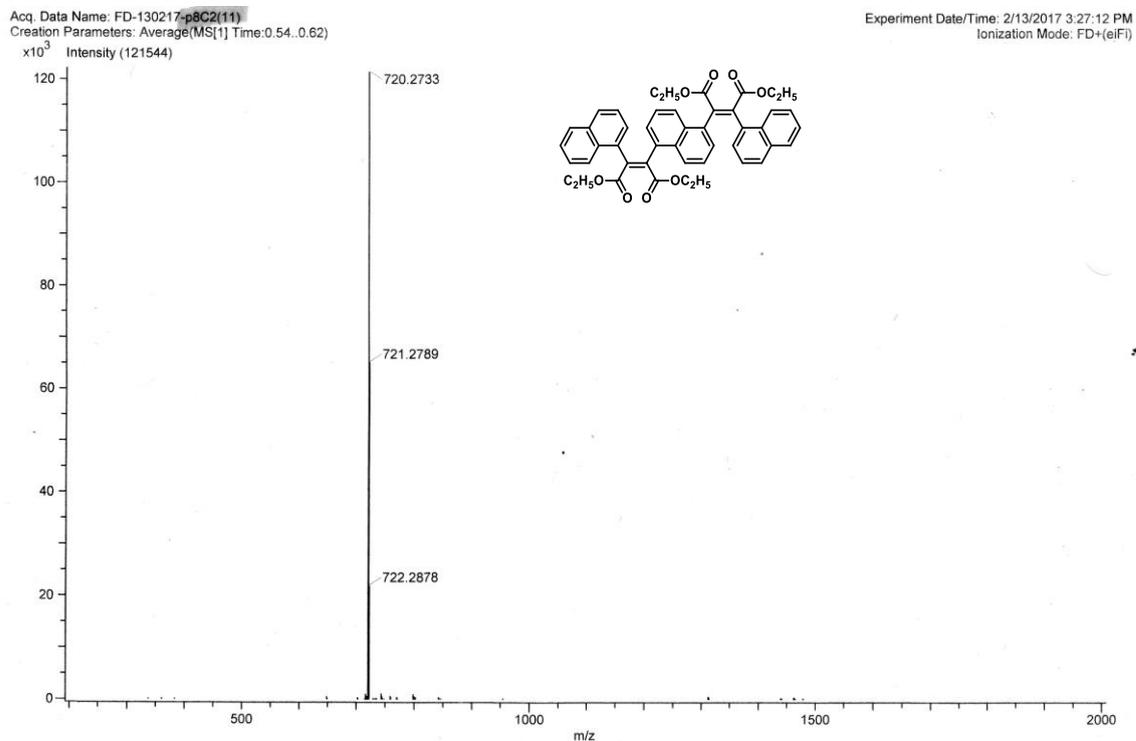
**Figura A21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 °C, 400 MHz) do composto **17**.**Figura A22.** Espectro de massas do composto **17**.

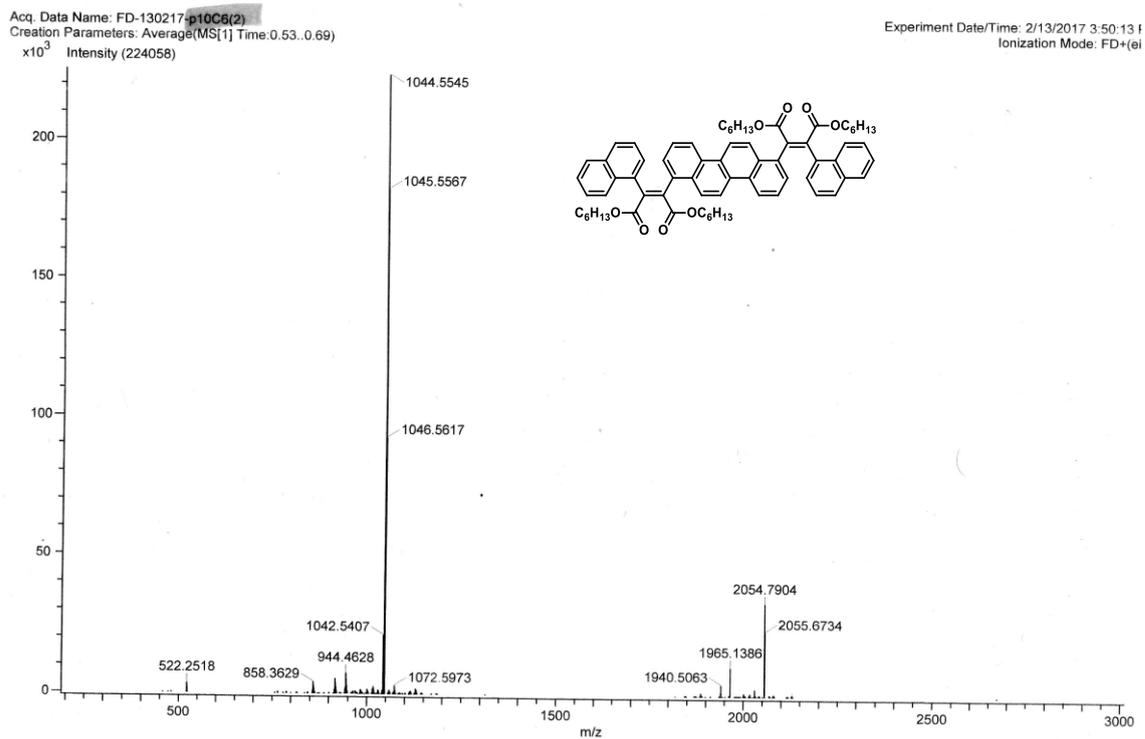
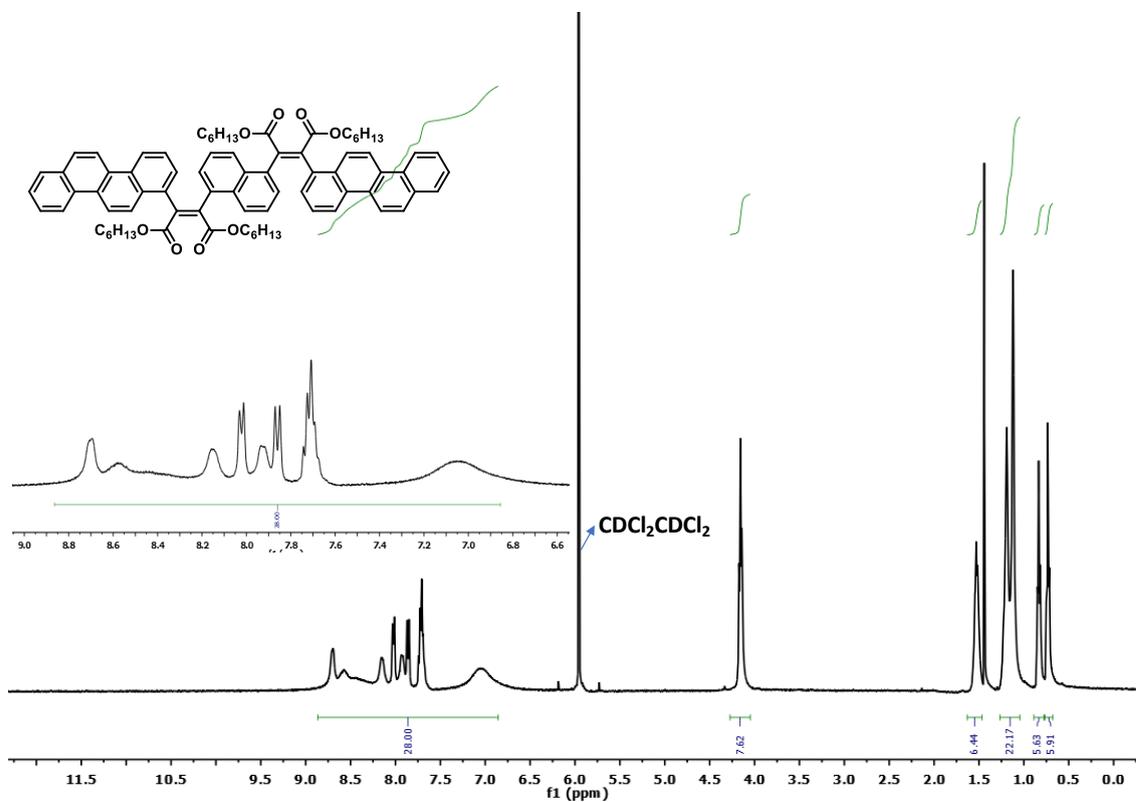
Figura A23. Espectro de massas do composto **18**.Figura A24. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100 °C, 400 MHz) do composto **19**.

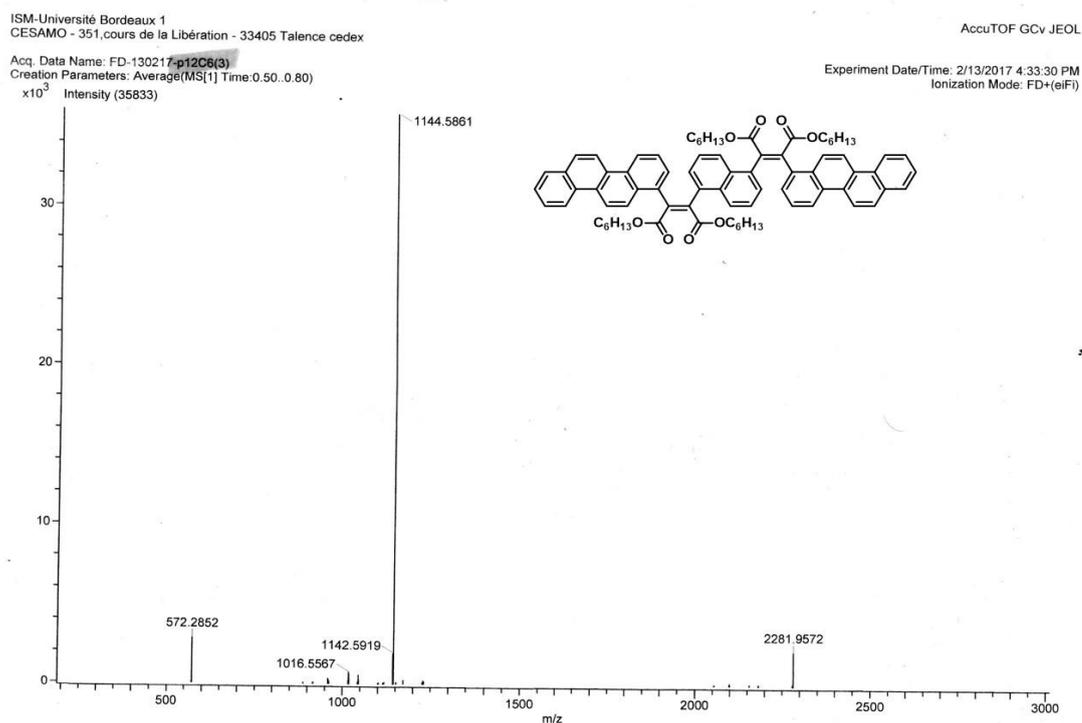
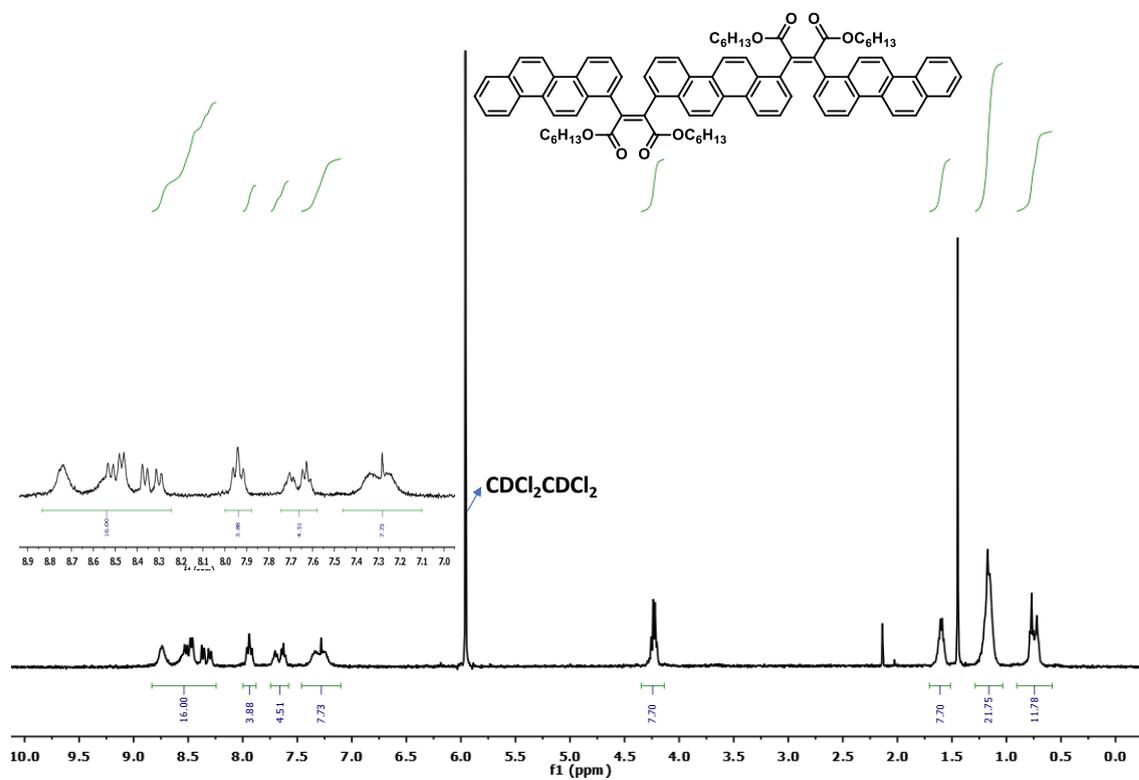
Figura A25. Espectro de massas do composto 19.Figura A26. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 °C, 400 MHz) do composto 20.

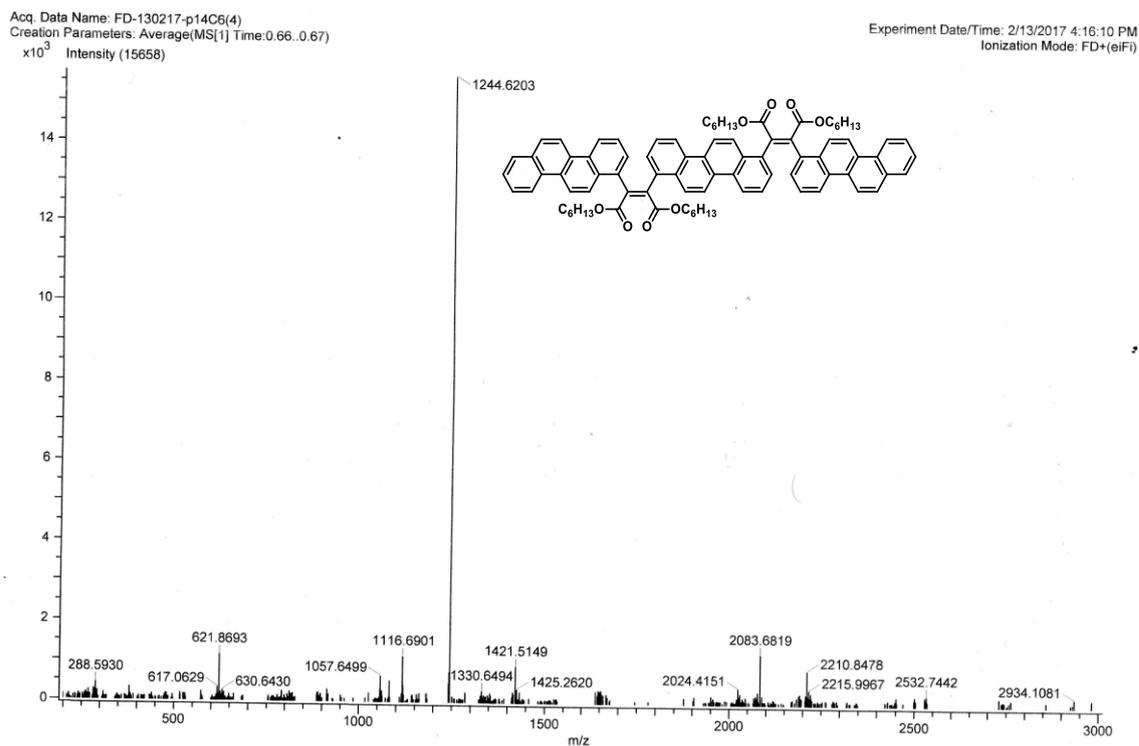
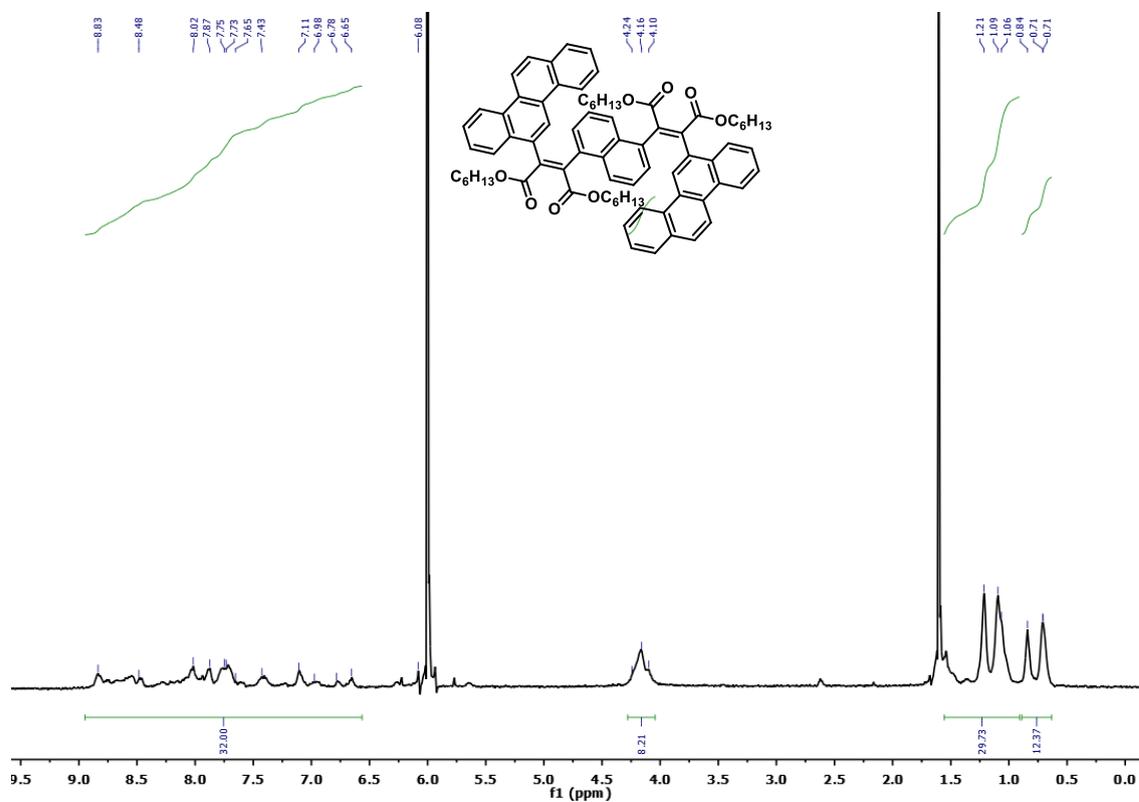
Figura A27. Espectro de massas do composto 20.Figura A28. Espectro de RMN  $^1H$  ( $CDCl_2/CDCl_2$ , 400 MHz) do composto 21.

Figura A29. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz, 100 °C) do composto **22**.

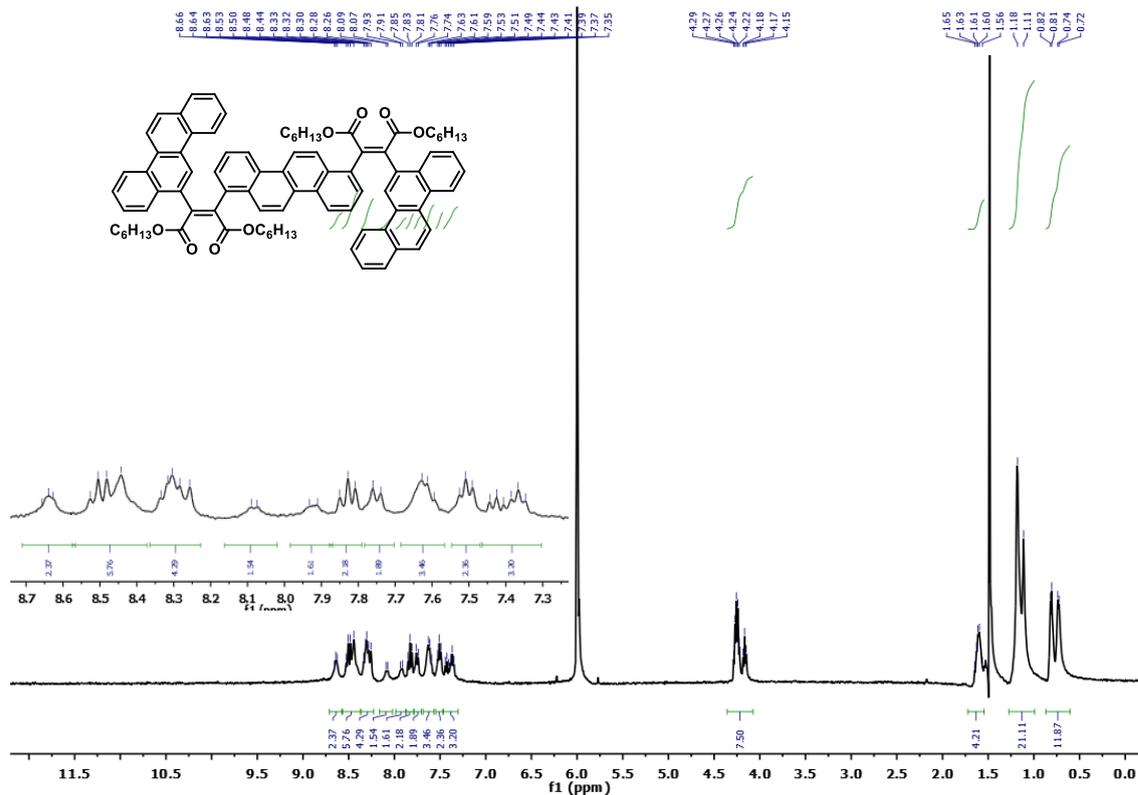


Figura A30. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **23**.

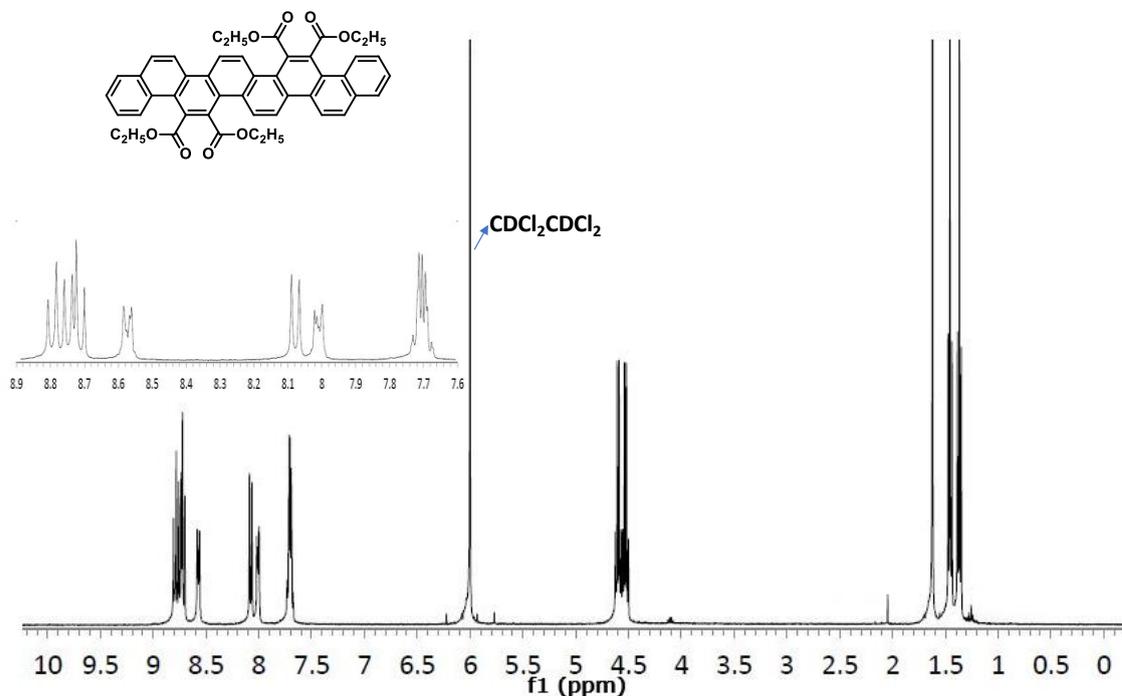


Figura A31. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100 MHz) do composto **23**.

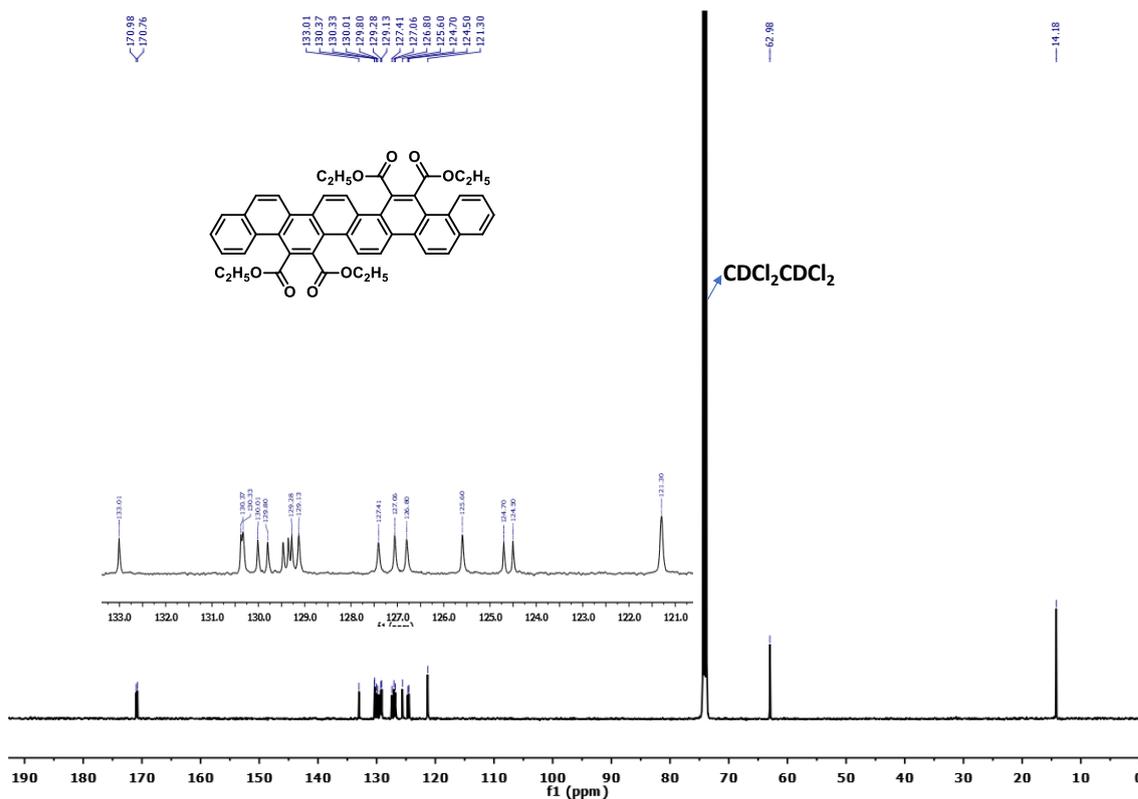


Figura A32. Espectro de massas do composto **23**.

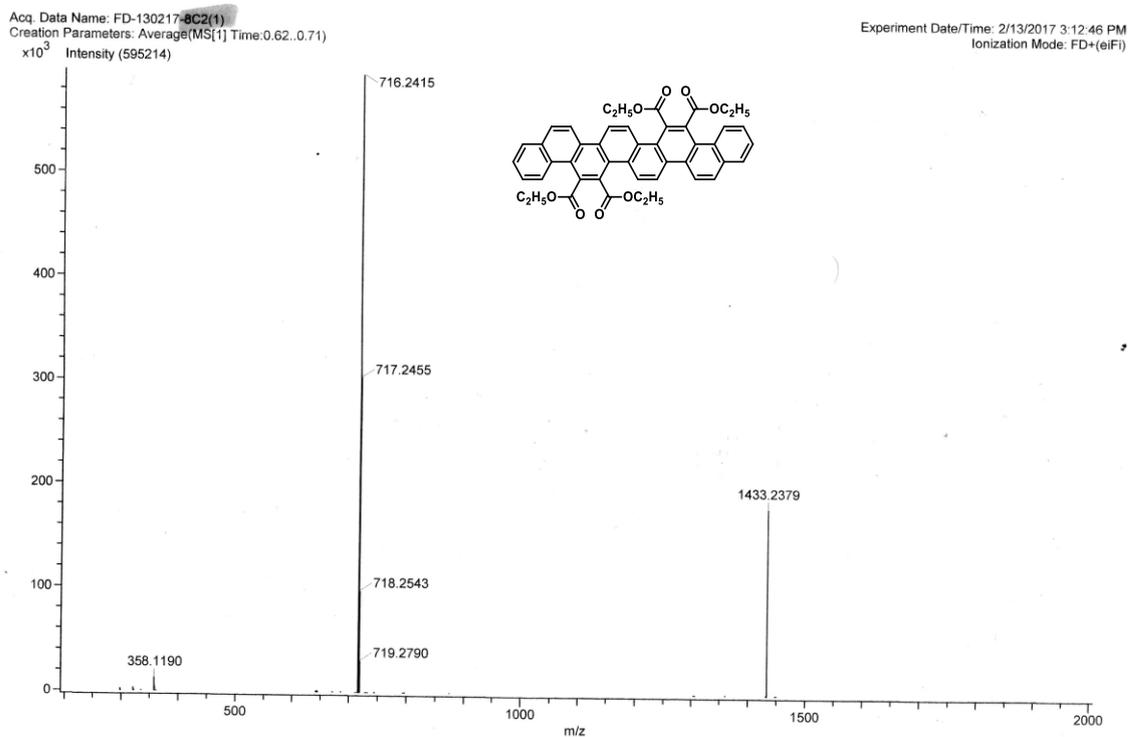


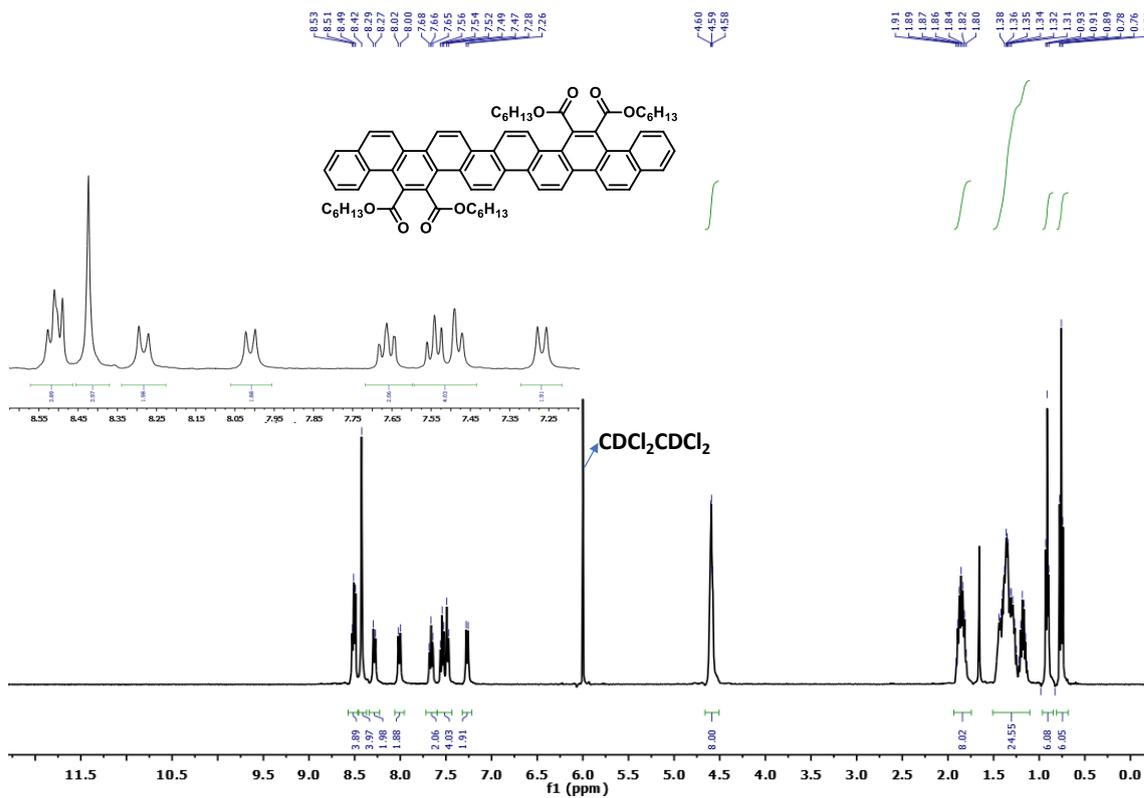
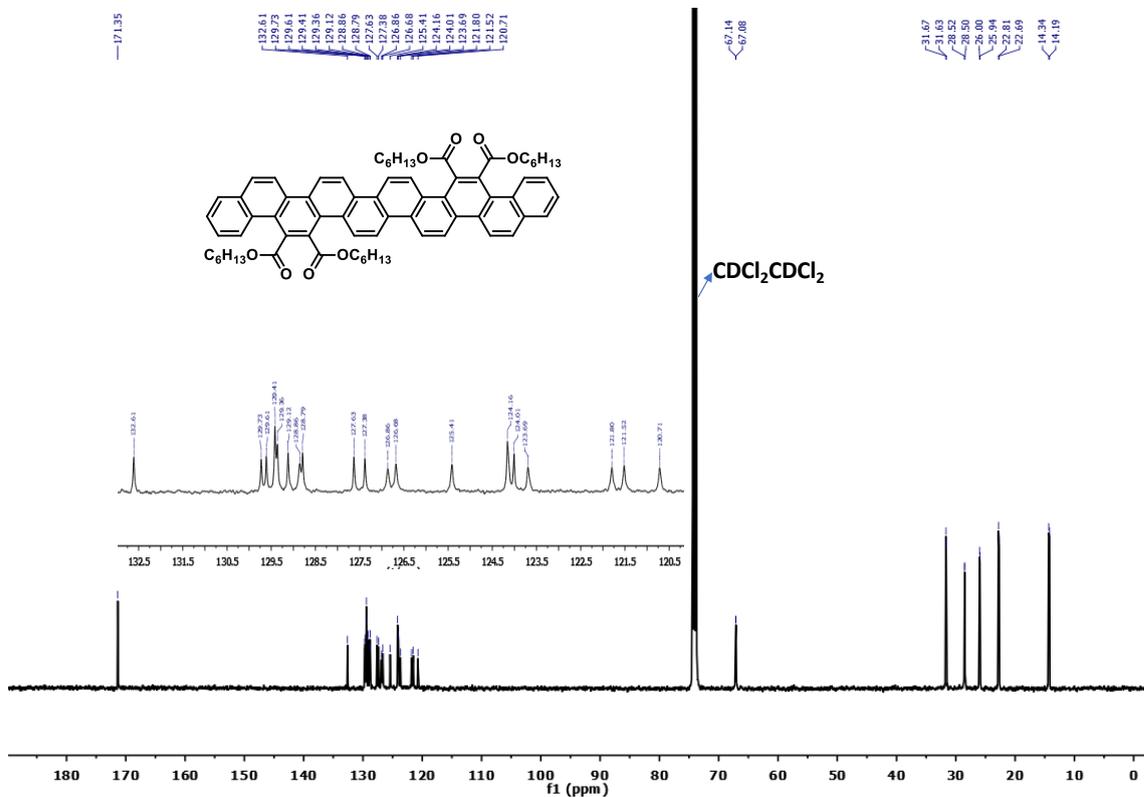
Figura A33. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **24**.Figura A34. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 MHz) do composto **24**.

Figura A35. Espectro de massas do composto 24.

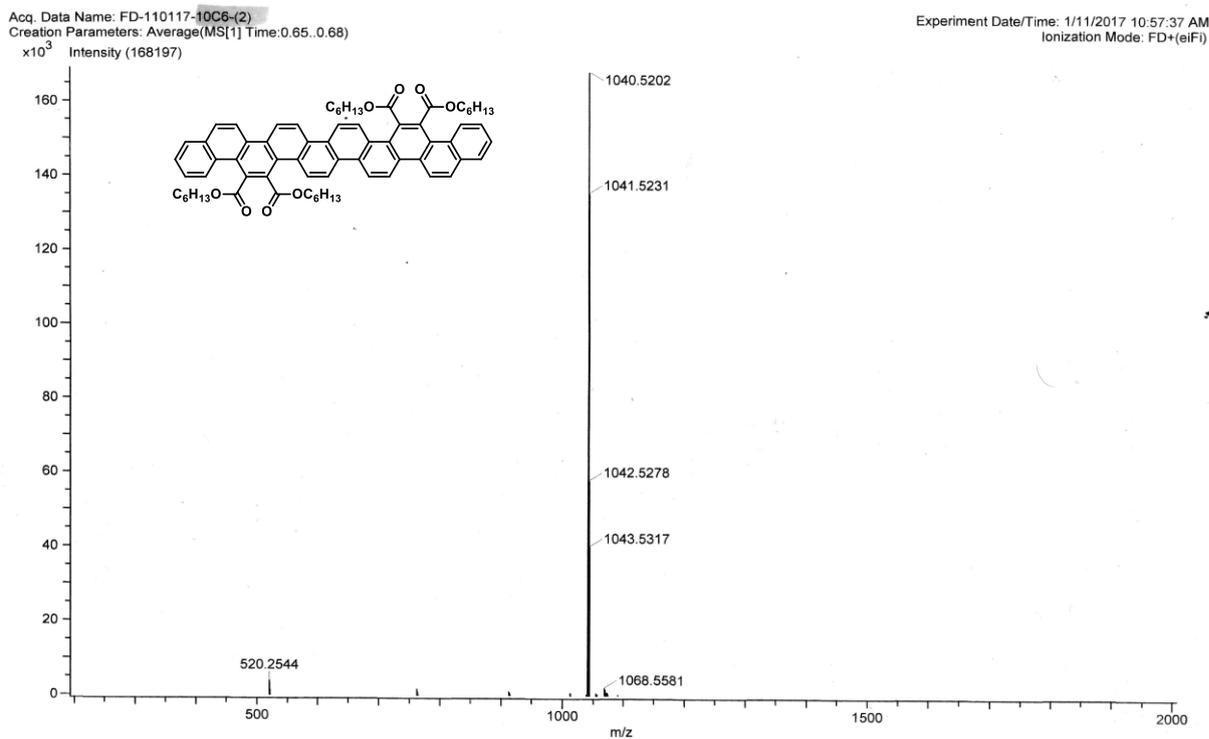


Figura A36. Espectro de RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_2CDCl_2$ , 100 MHz) do composto 25.

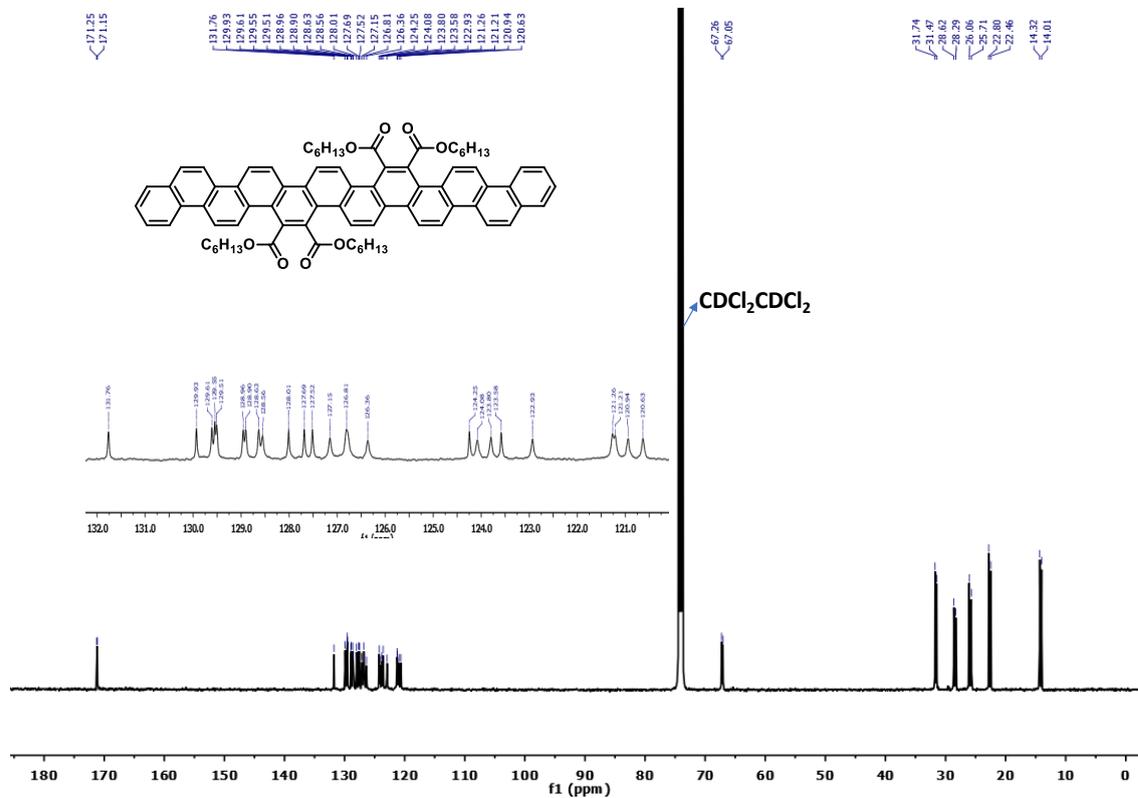




Figura A39. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100 °C, 100 MHz) do composto 26.

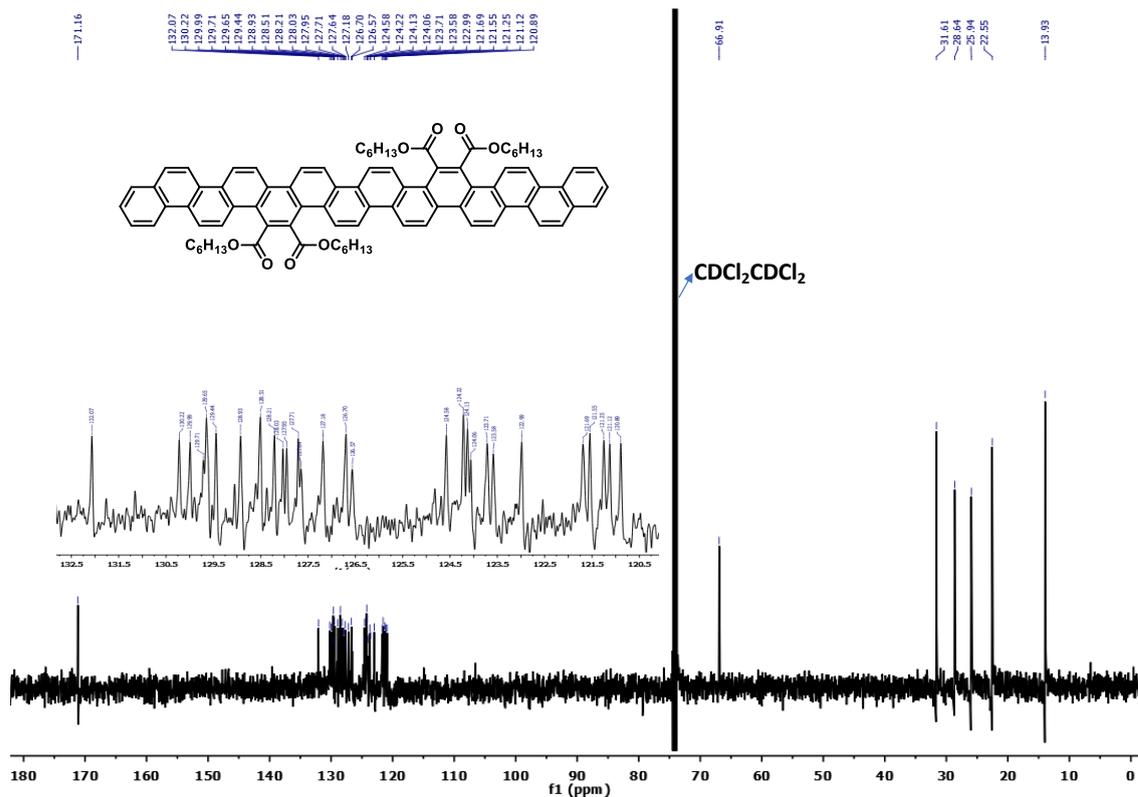


Figura A40. Espectro de massas de composto 26.

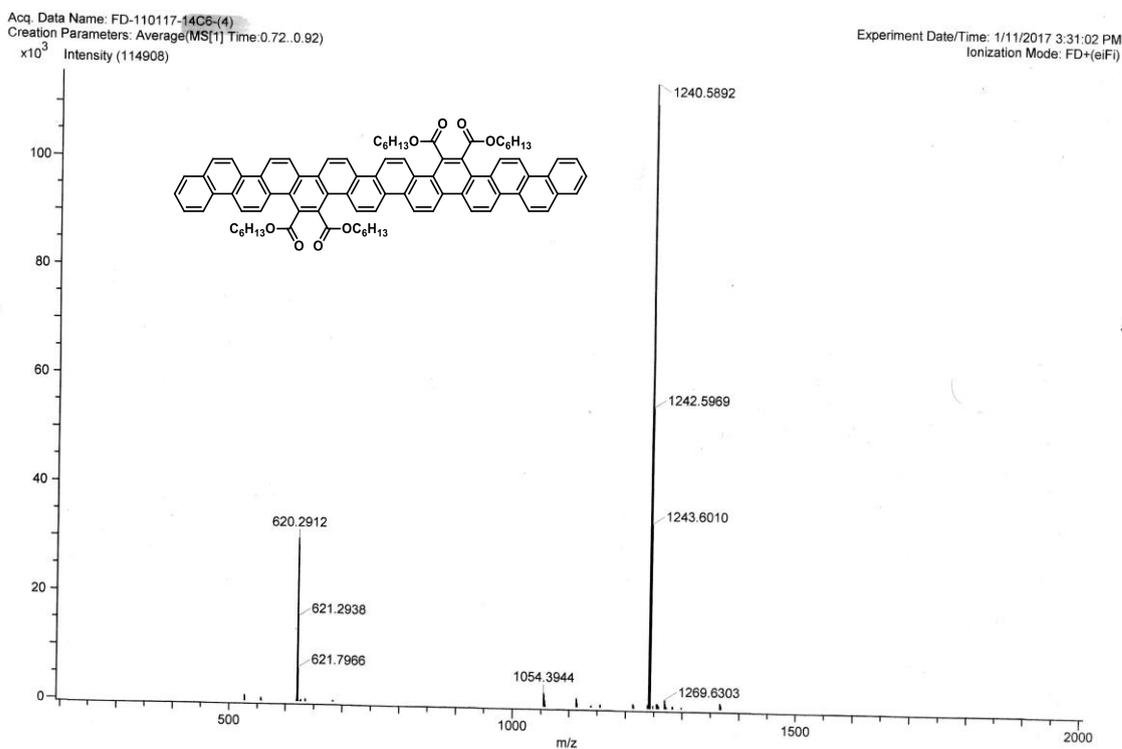


Figura A41. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz) do composto **28**.

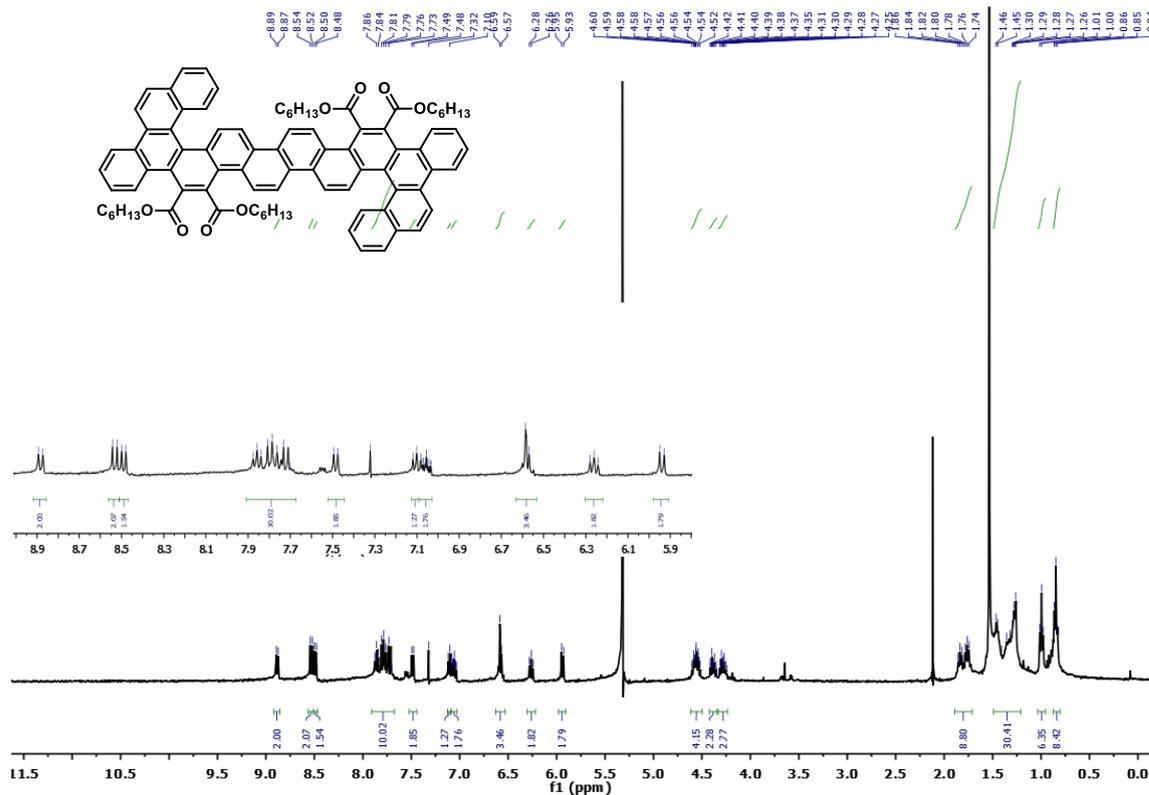


Figura A42. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100 MHz) do composto **28**.

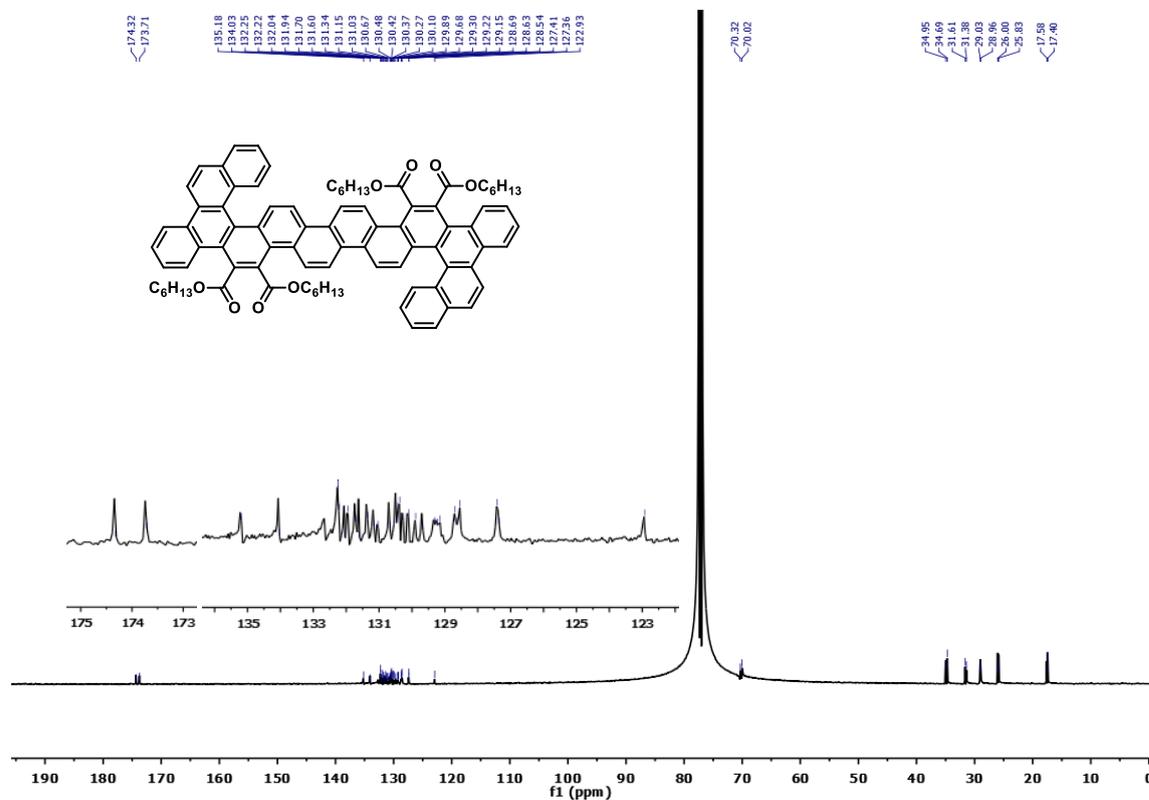


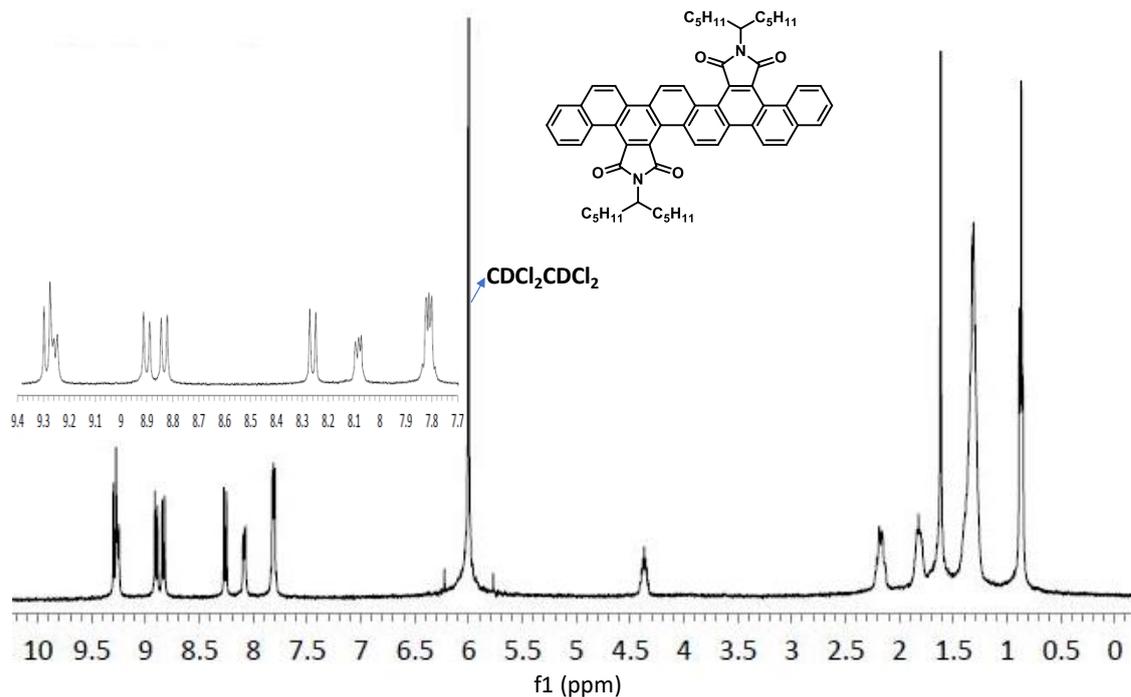
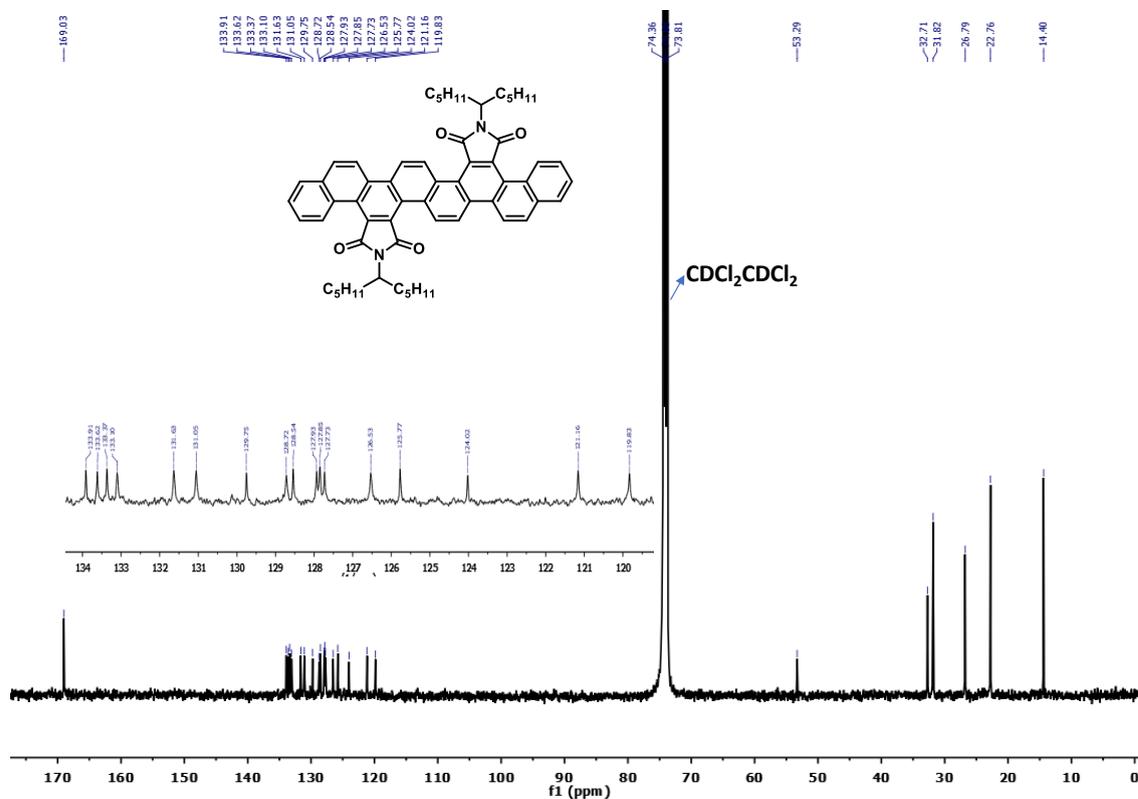
Figura A43. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **29**.Figura A44. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 100 MHz) do composto **29**.

Figura A45. Espectro de massas do composto **29**.

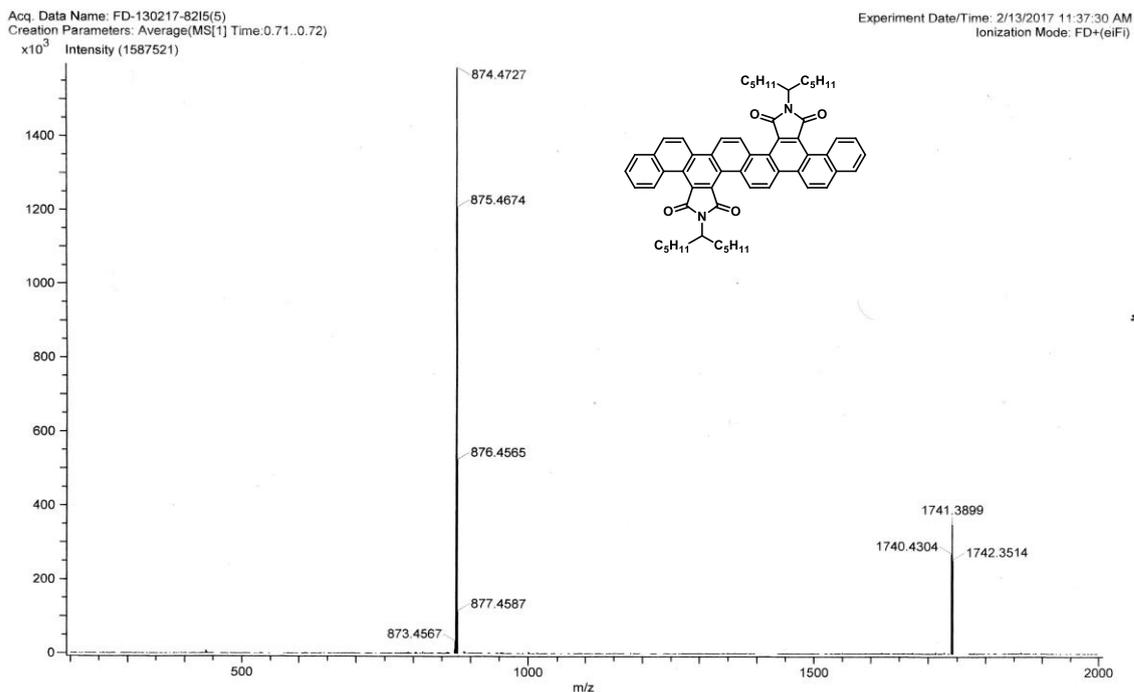


Figura A46. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 400 MHz) do composto **30**.

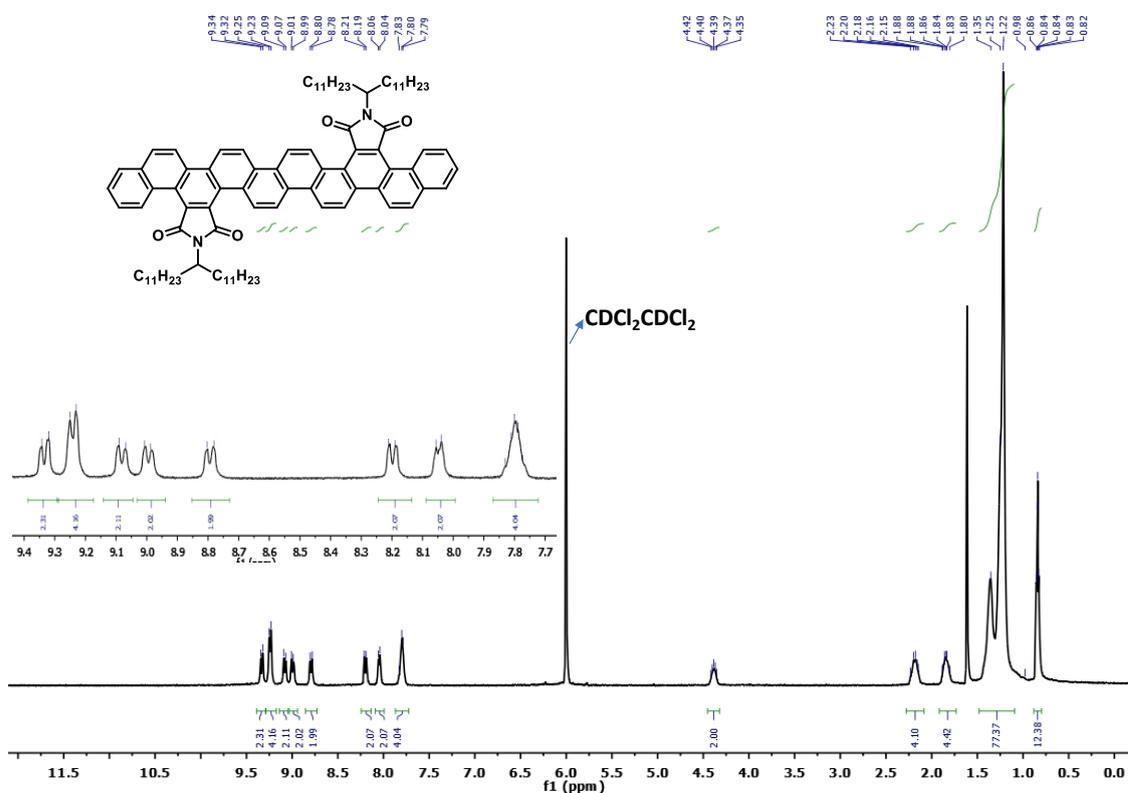


Figura A47. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 100 MHz) do composto **30**.

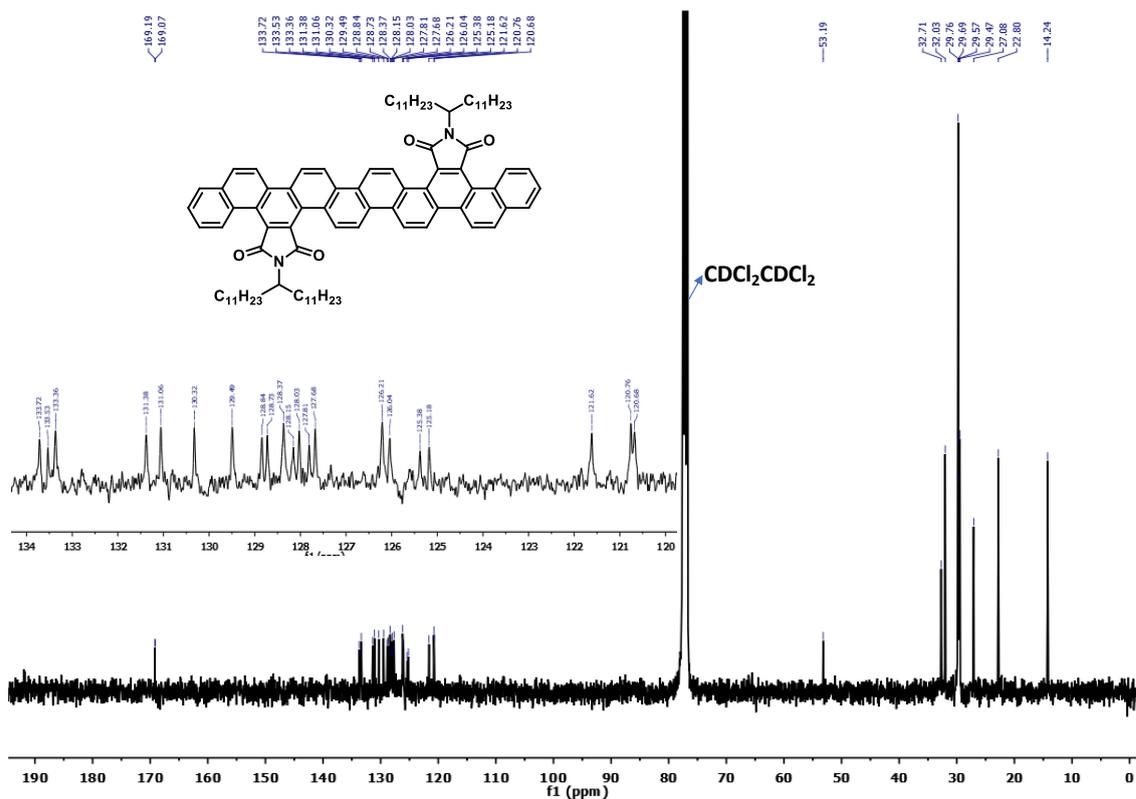


Figura A48. Espectro de massas do composto **30**.

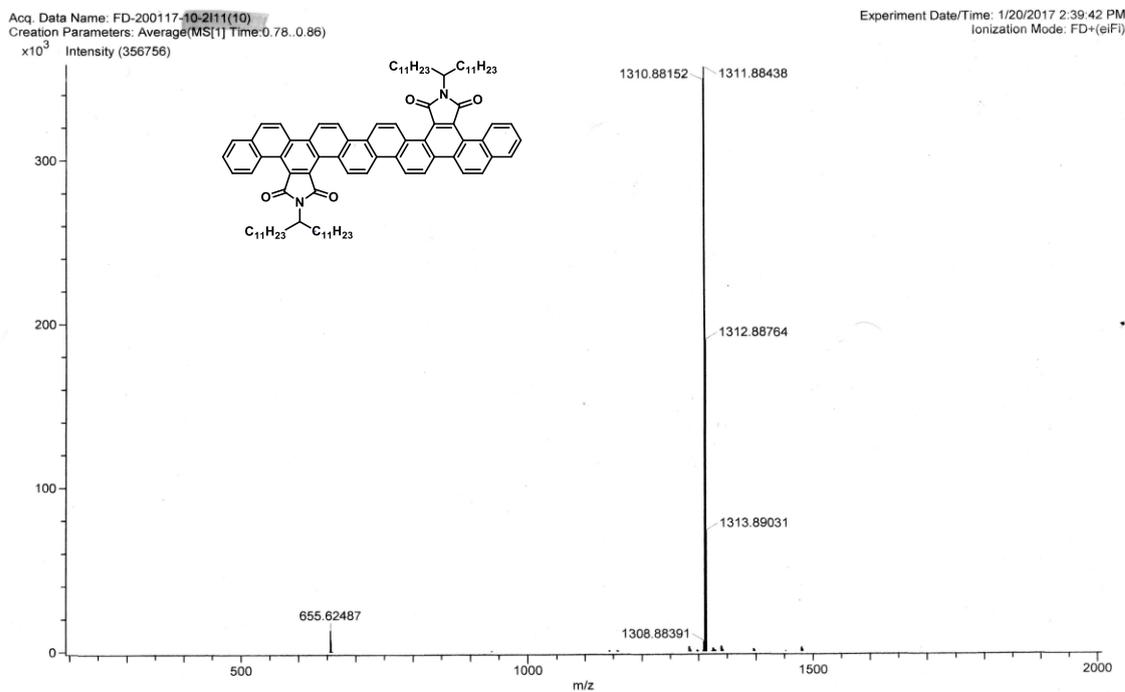


Figura A49. Espectro de massas do composto **31**.

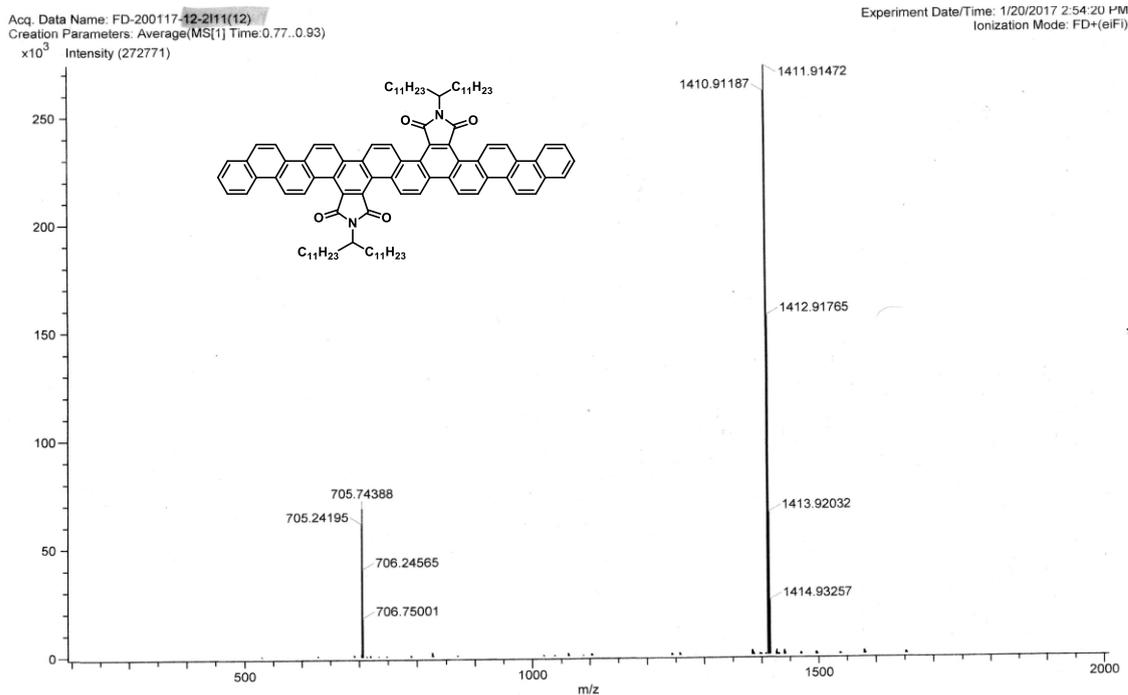


Figura A50. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **32**.

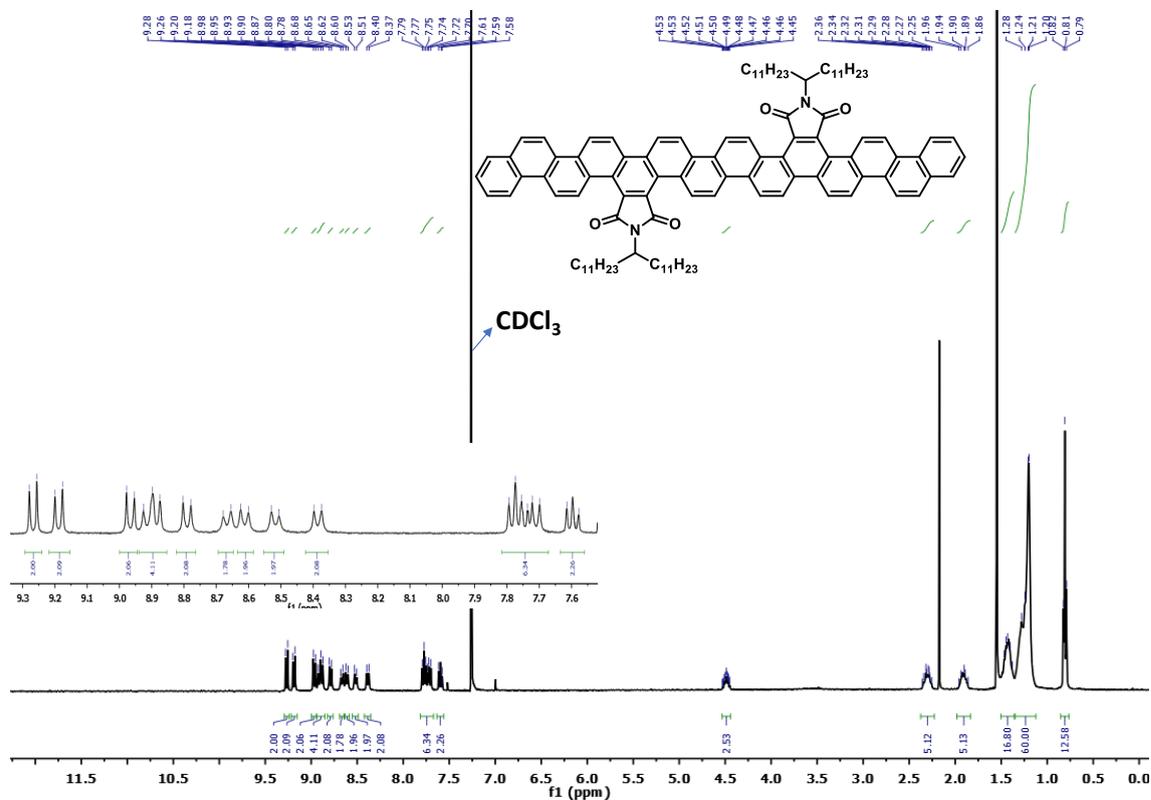


Figura A51. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz) do composto 32.

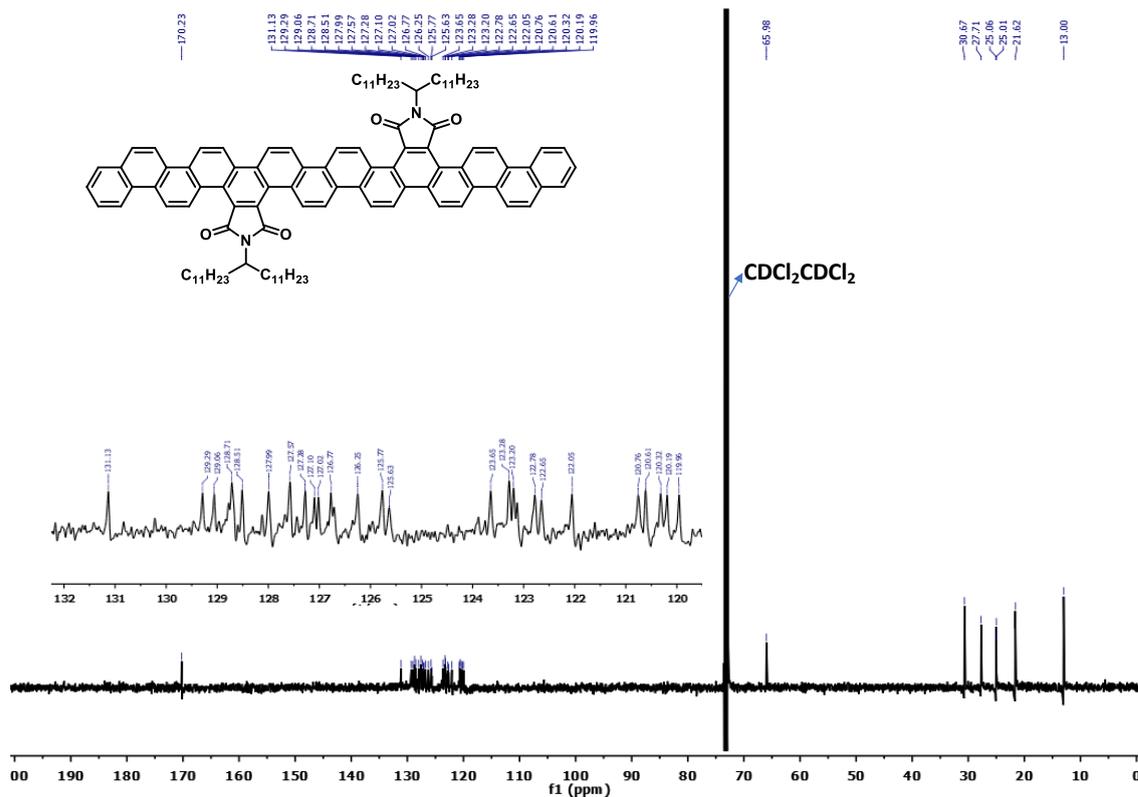


Figura A52. Espectro de massas do composto 32.

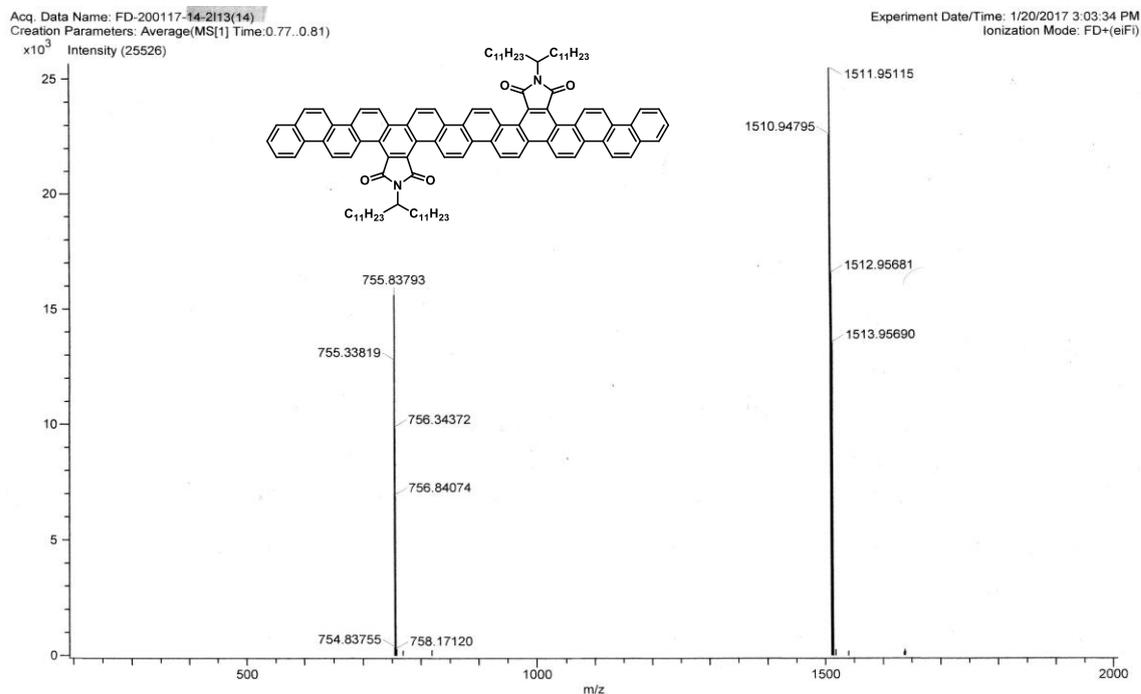


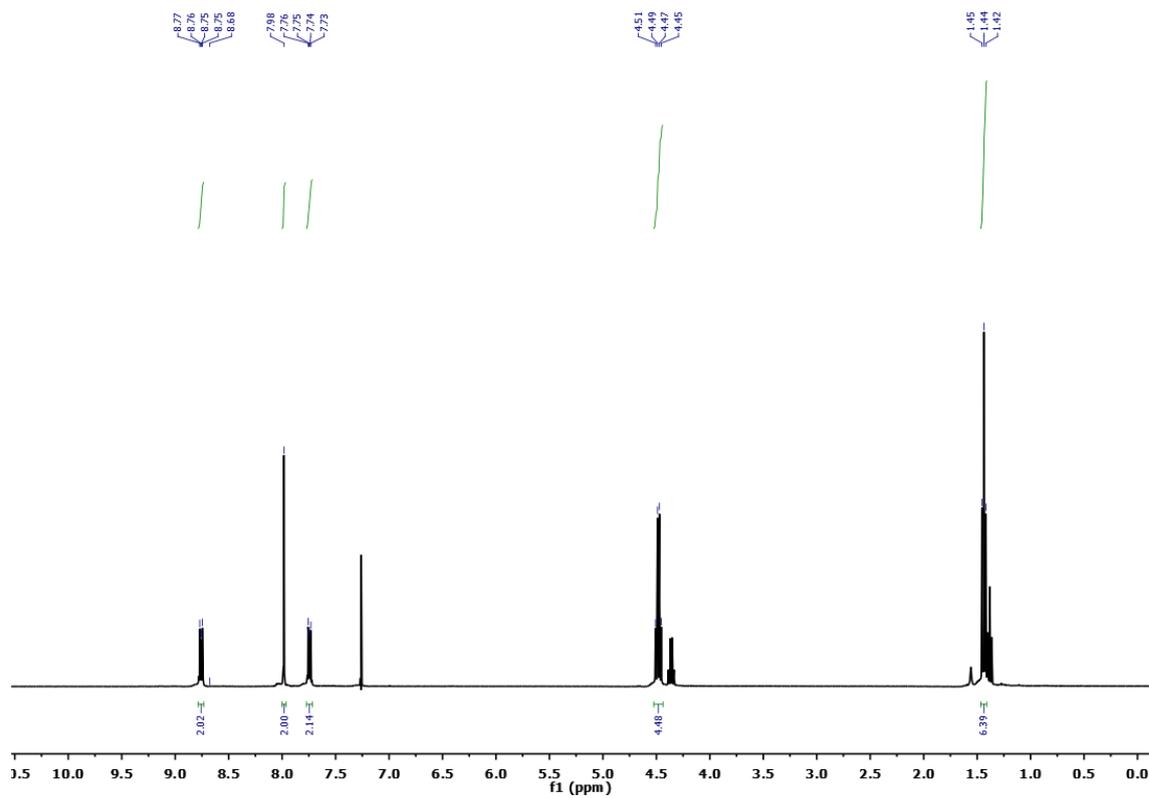
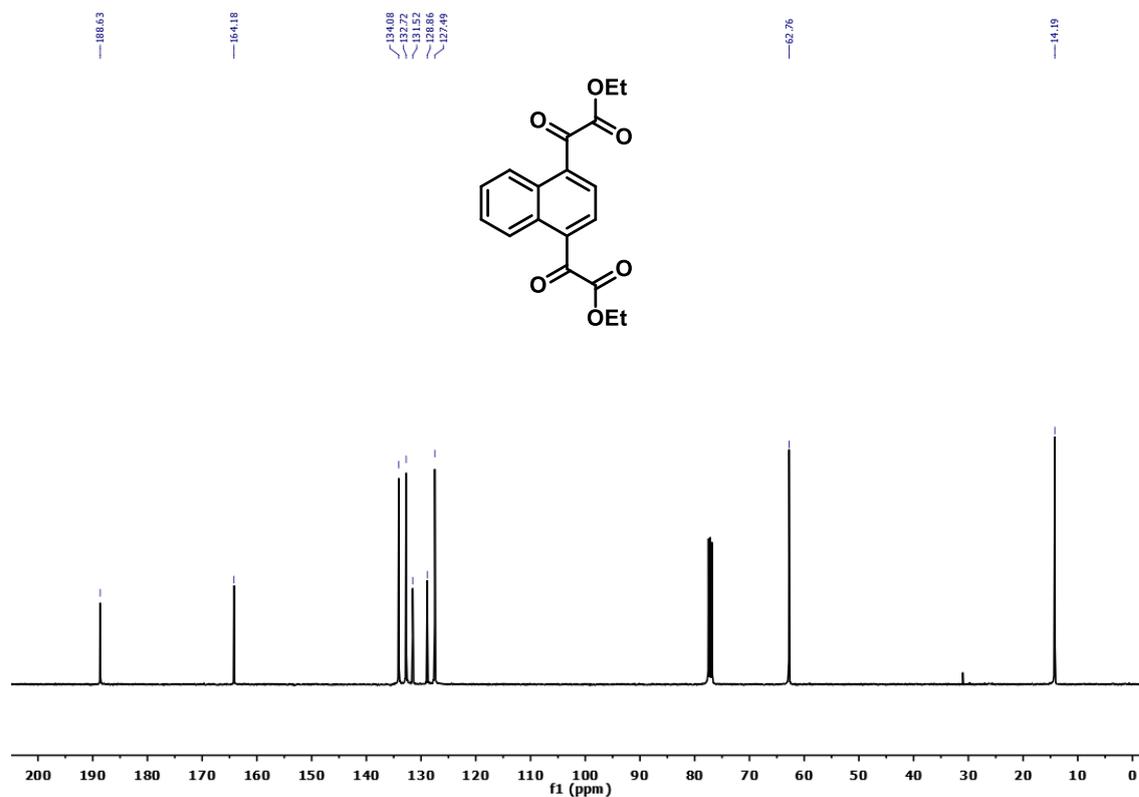
Figura A53. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **35**.Figura A54. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **35**.

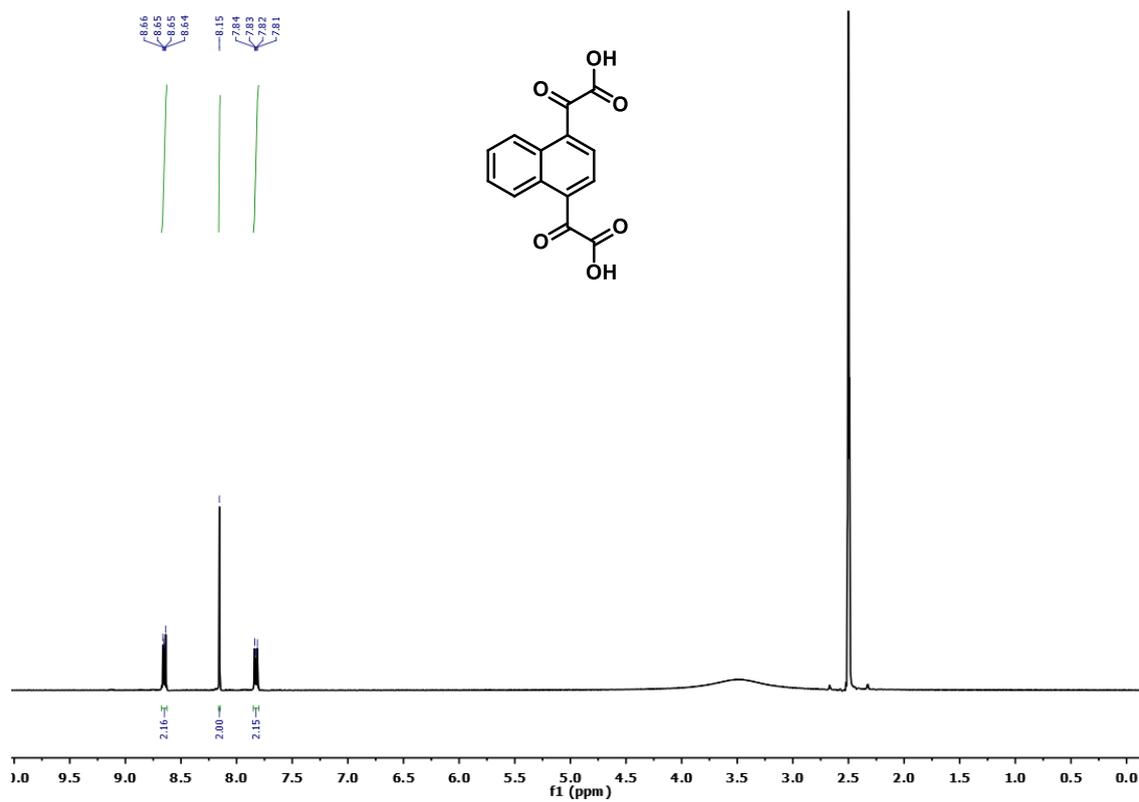
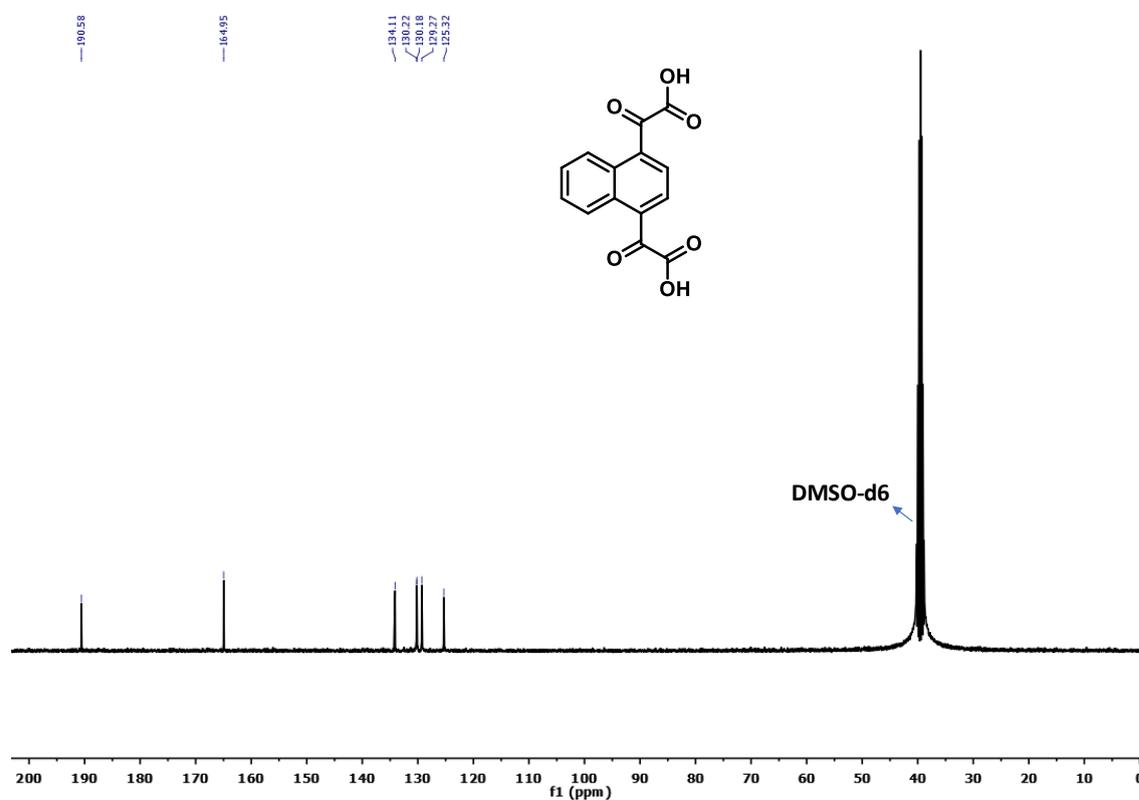
Figura A 55. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) do composto 33.Figura A56. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz) do composto 33.

Figura A57. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C) do composto **37**.

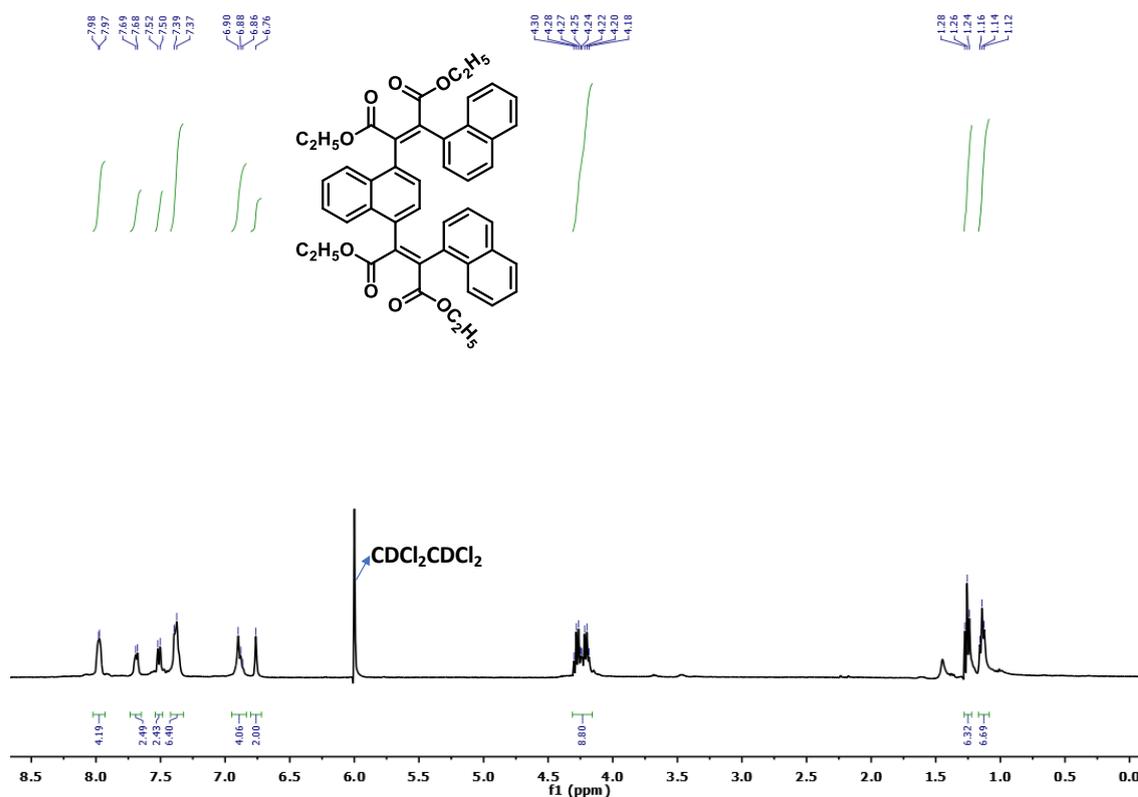


Figura A58. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 MHz) do composto **38**.

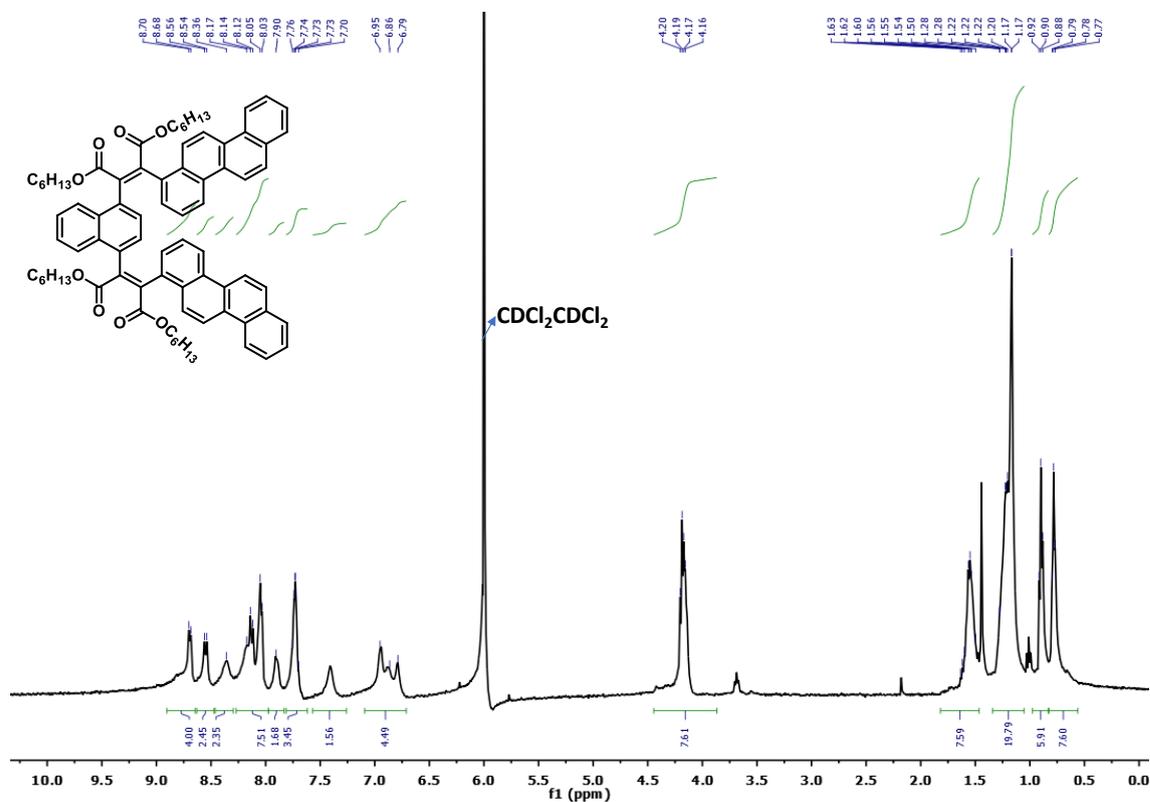


Figura A59. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C) do composto **39**.

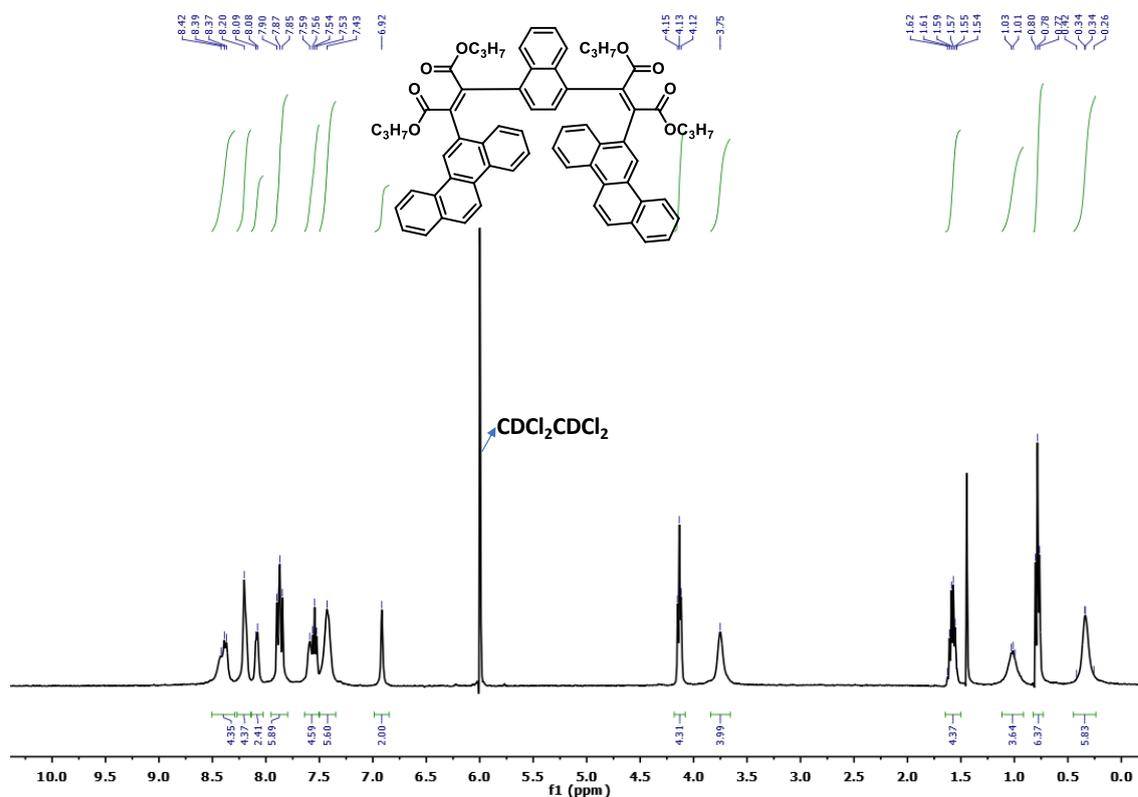


Figura A60. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C) do composto **40**.

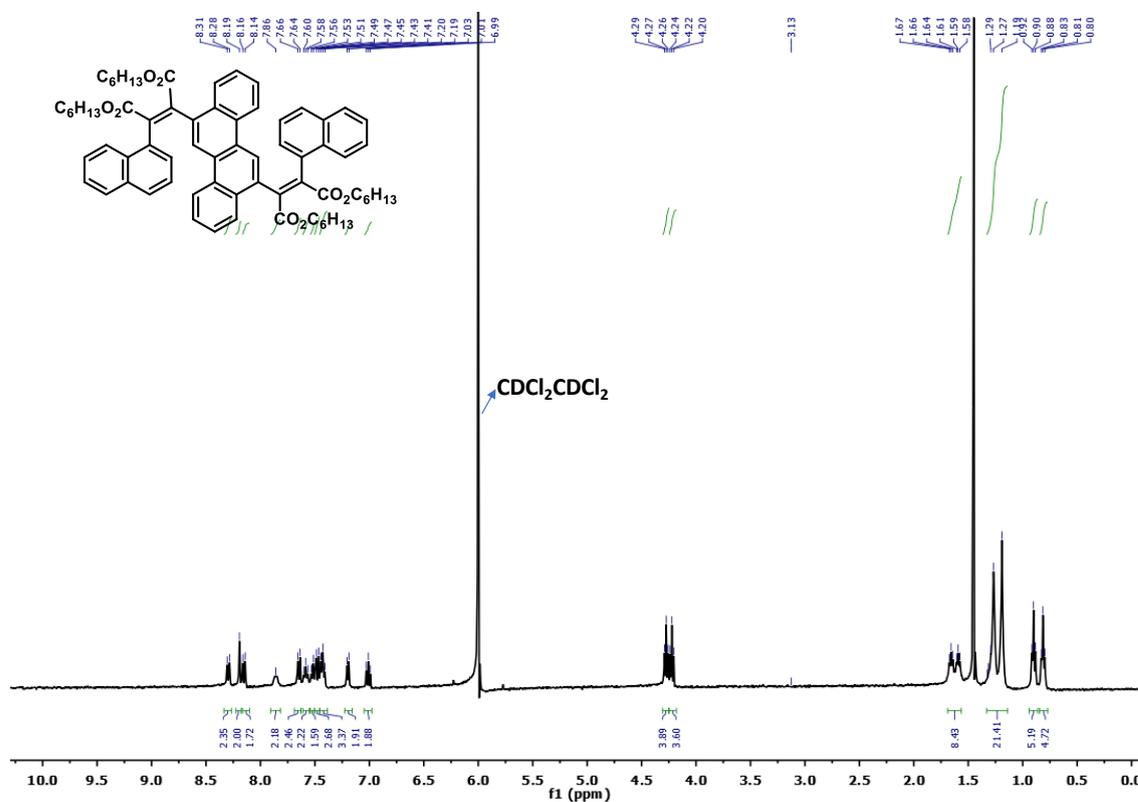


Figura A61. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>, 400 MHz, 100 °C) do composto **41**.

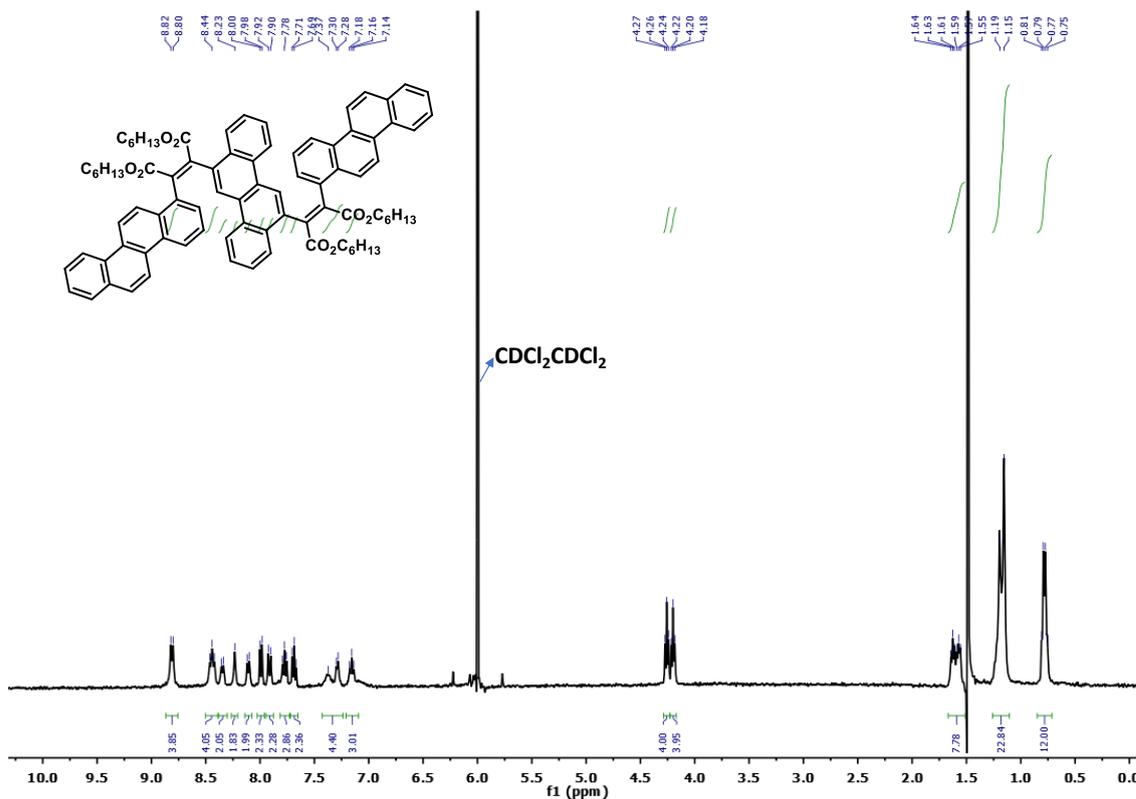


Figura A62. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50a**.

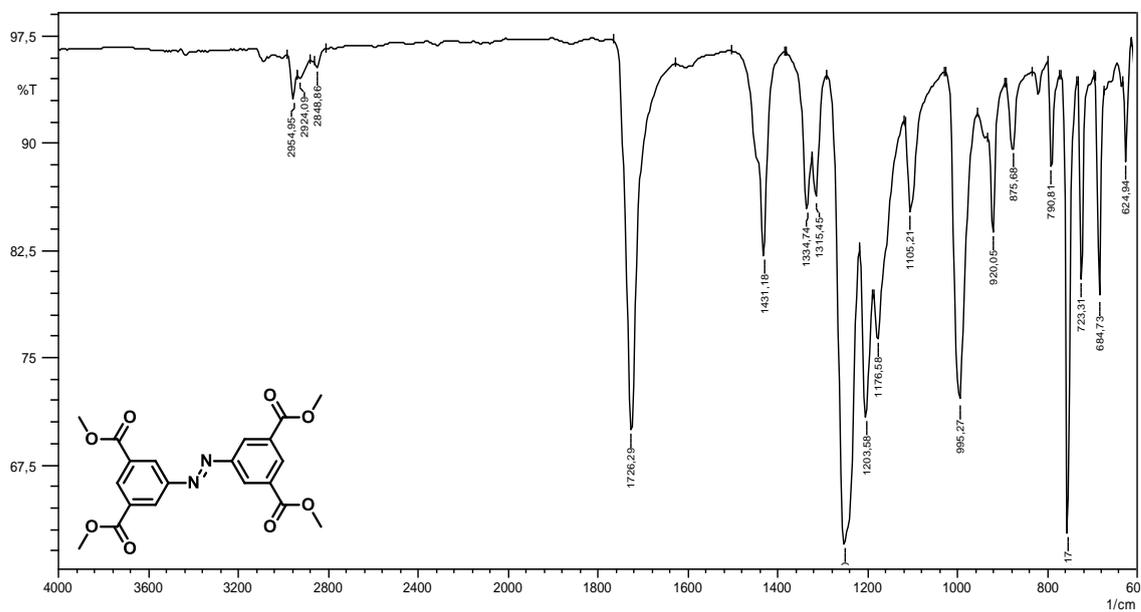


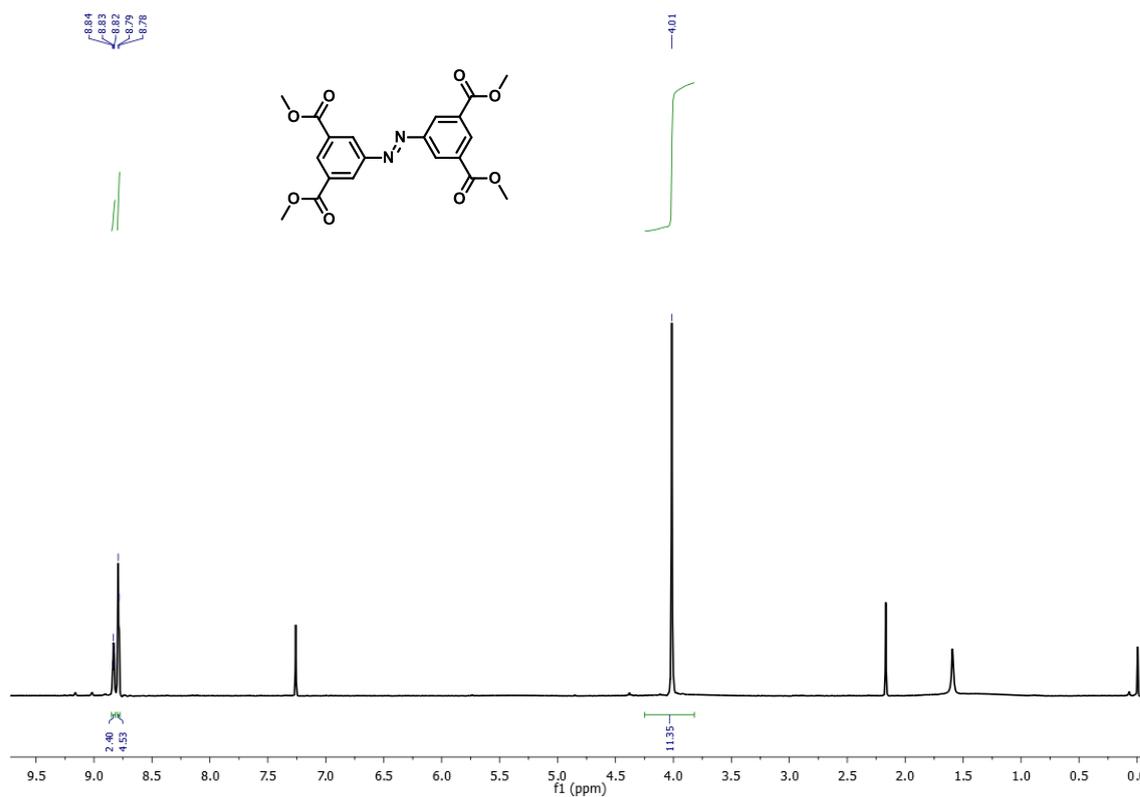
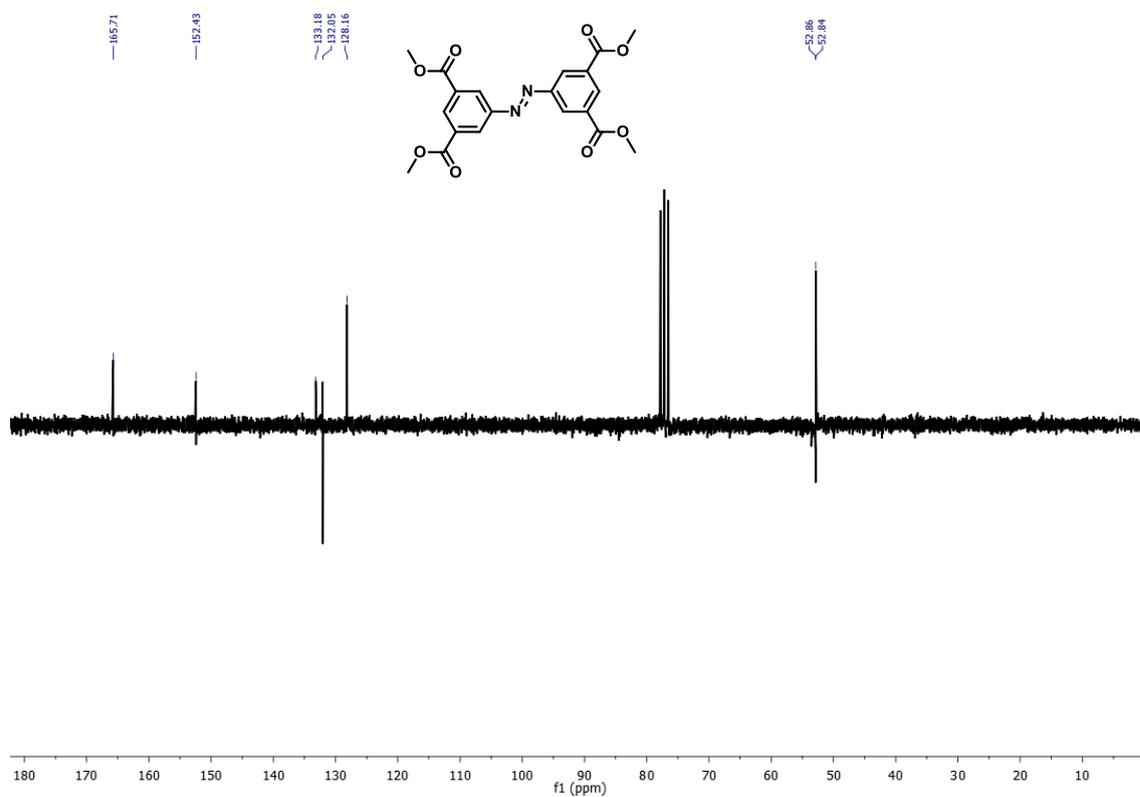
Figura A63. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) do composto **50a**.Figura A64. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50a**.

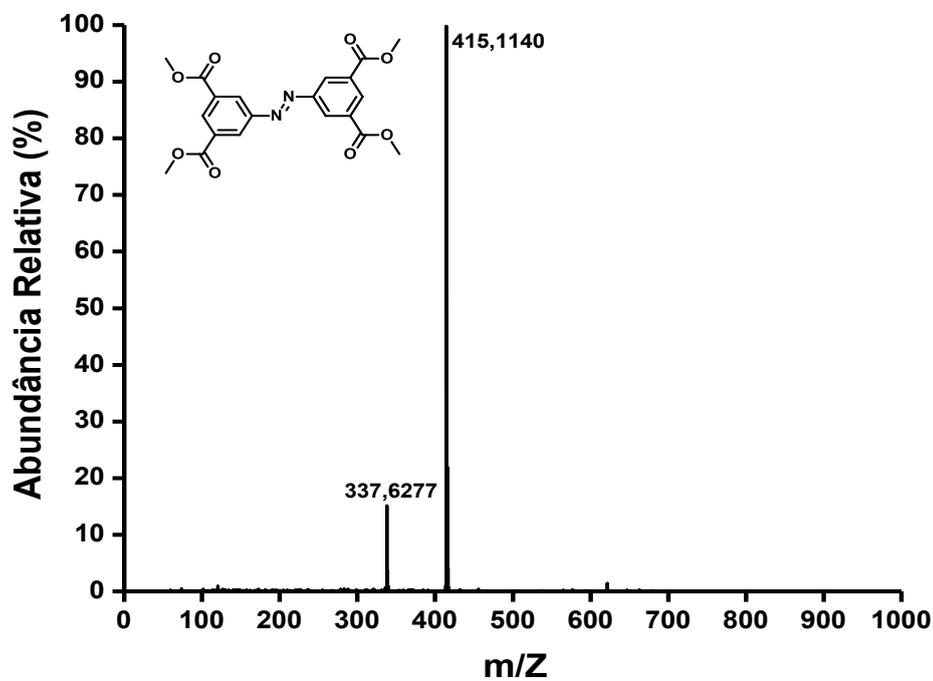
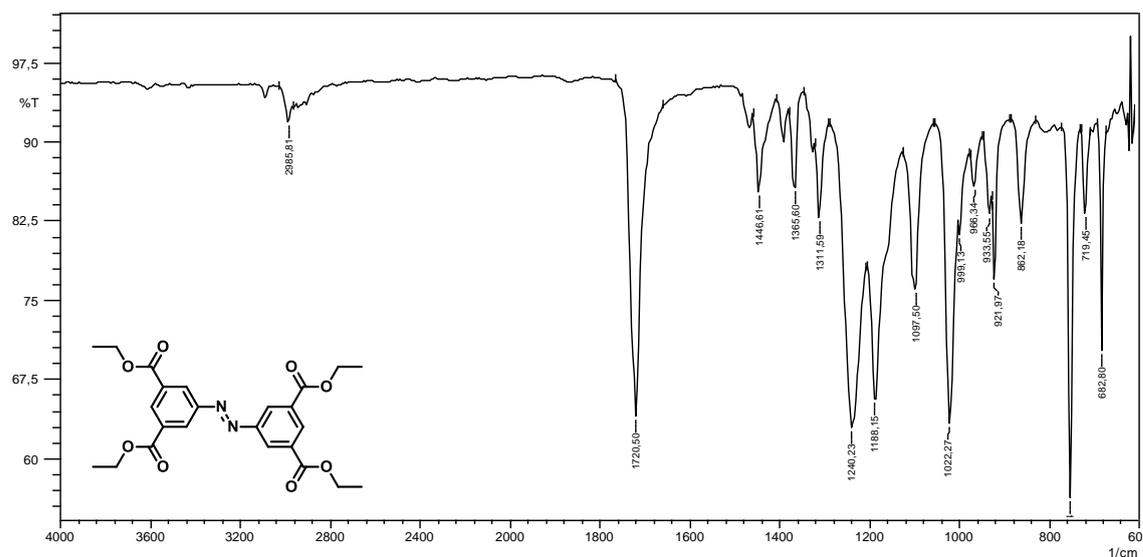
Figura A65. Espectros de massas do composto **50a**.Figura A66. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50b**.

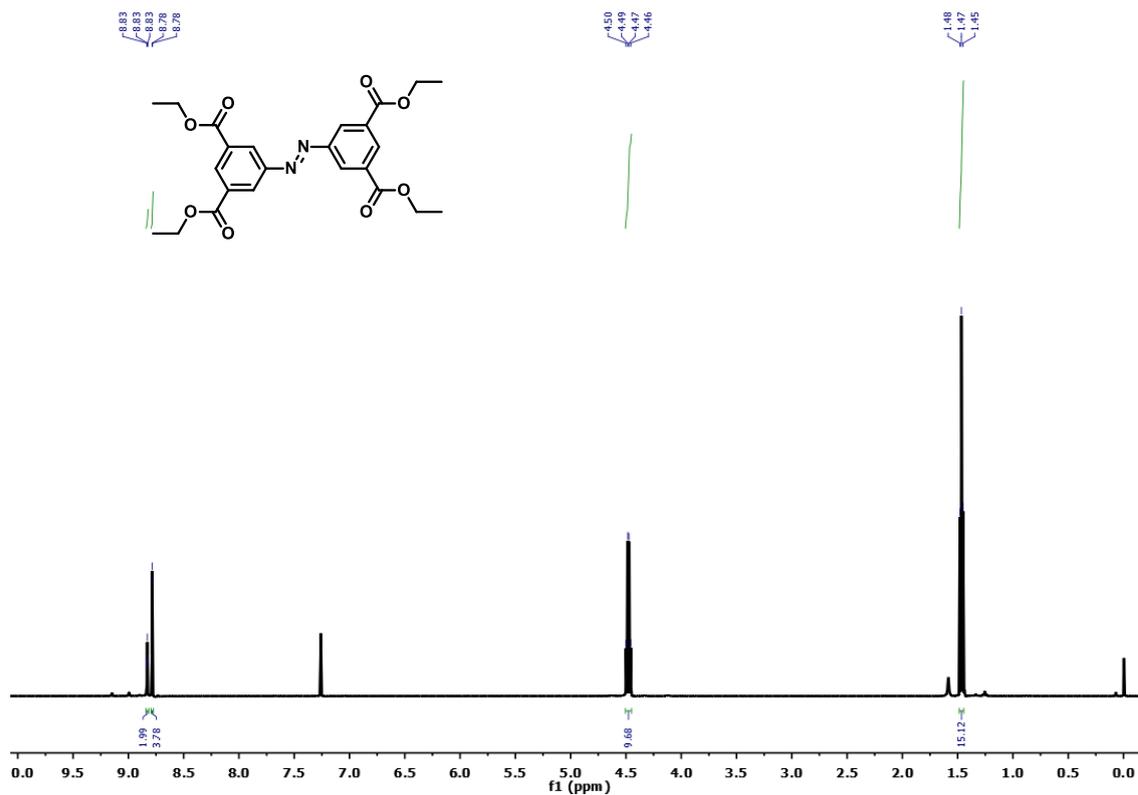
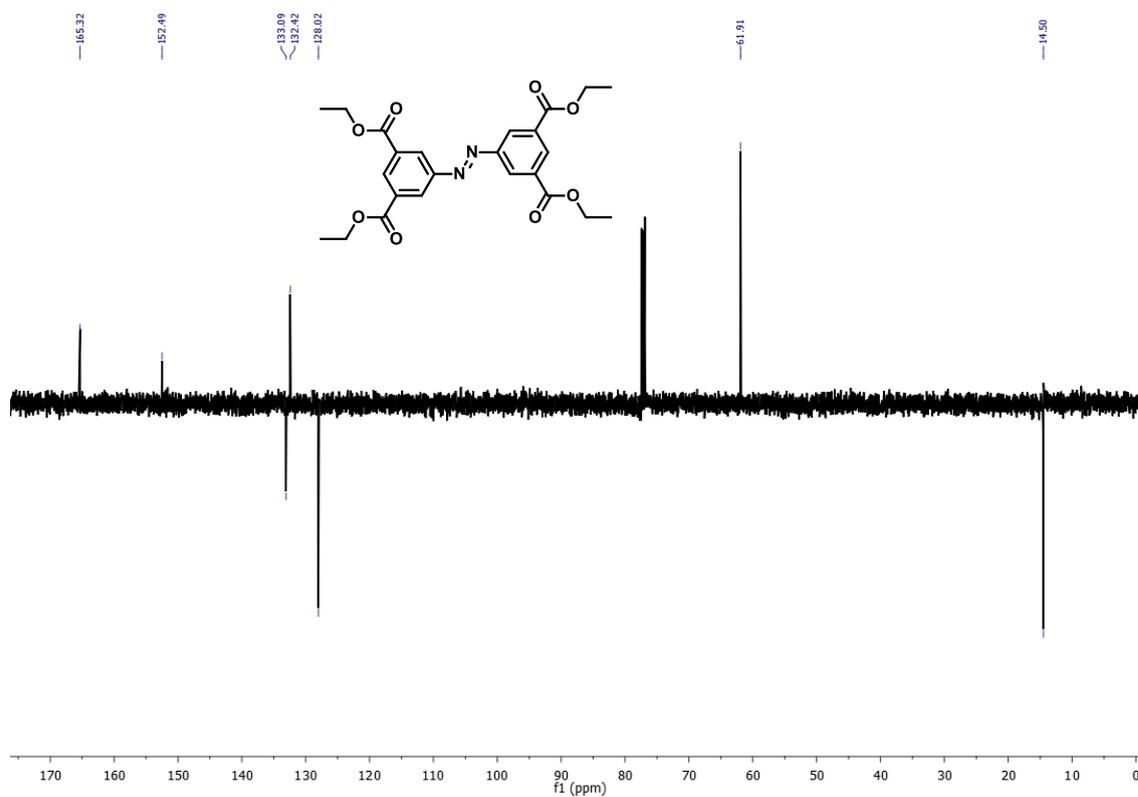
Figura A67. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **50b**.Figura A68. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **50b**.

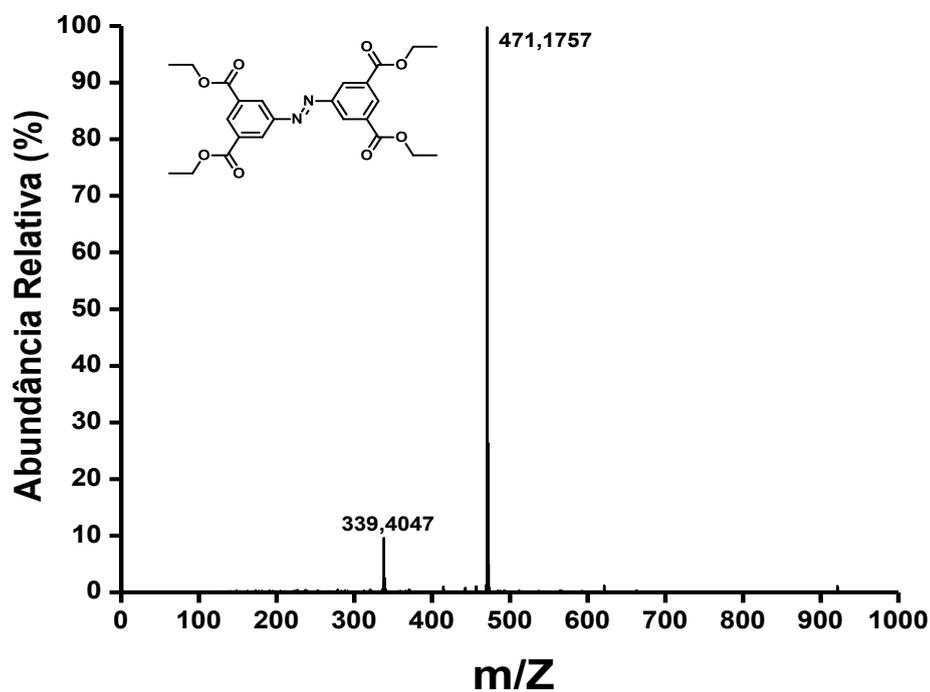
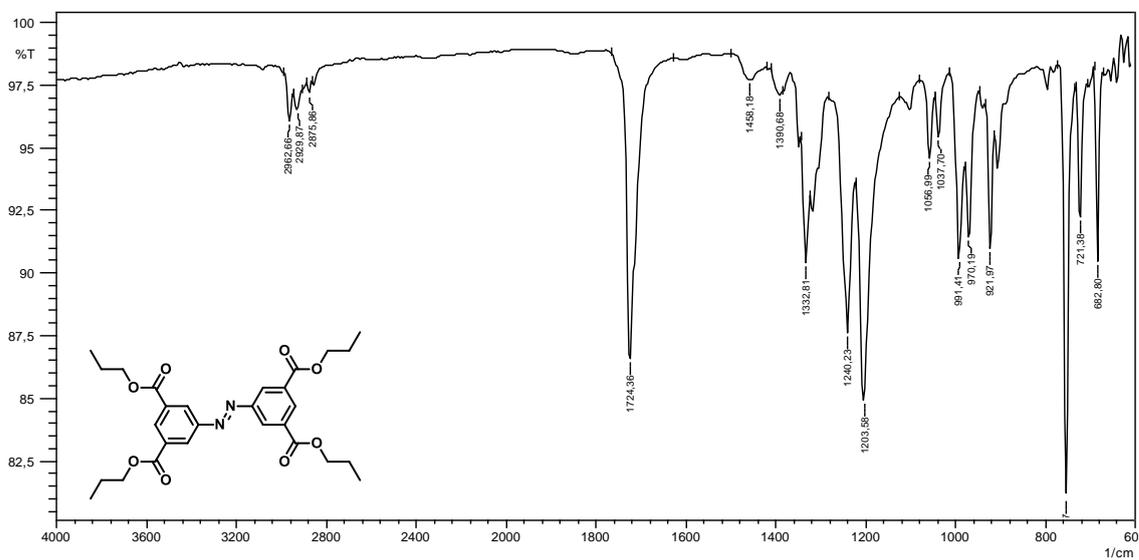
Figura A69. Espectro de massas do composto **50b**.Figura A70. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50c**.

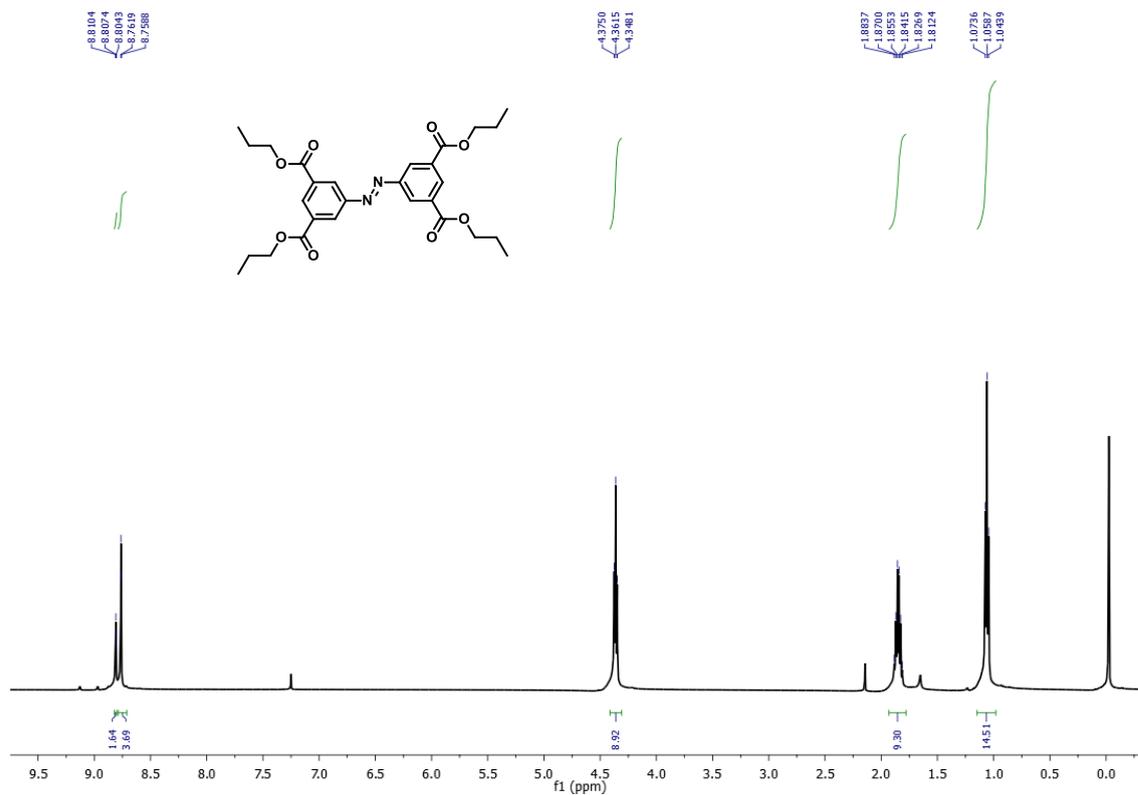
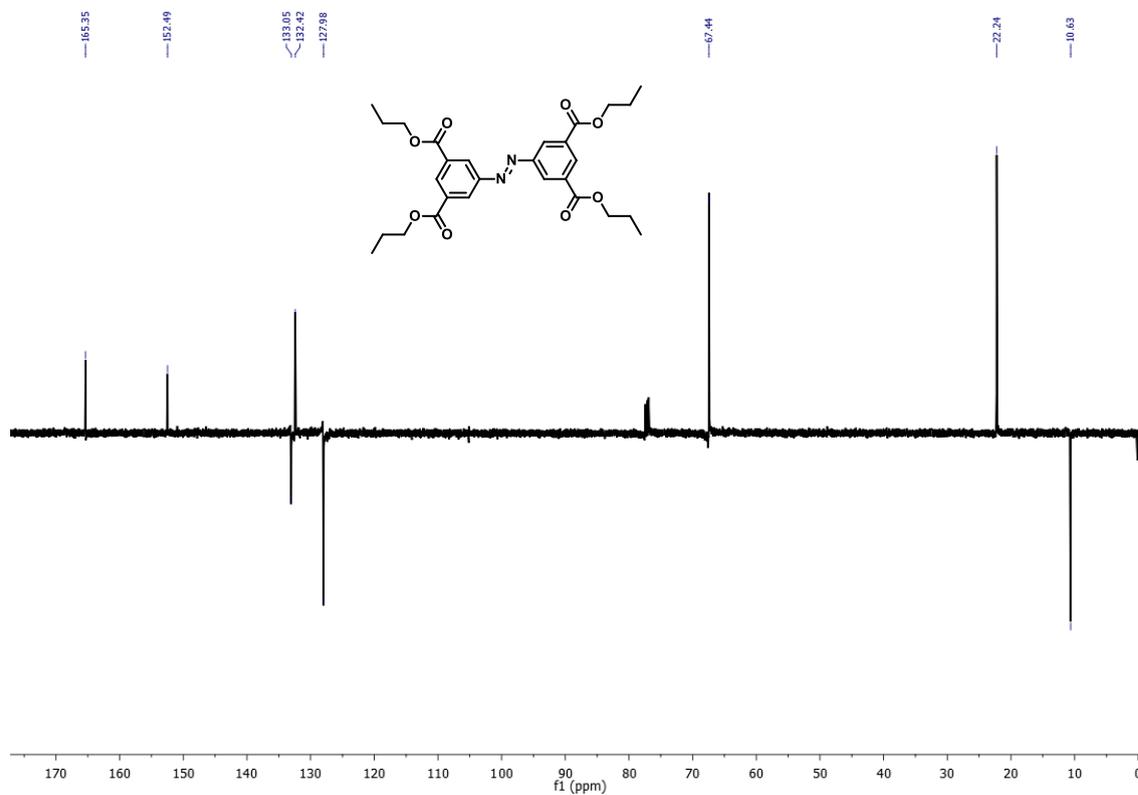
Figura A71. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **50c**.Figura A72. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **50c**.

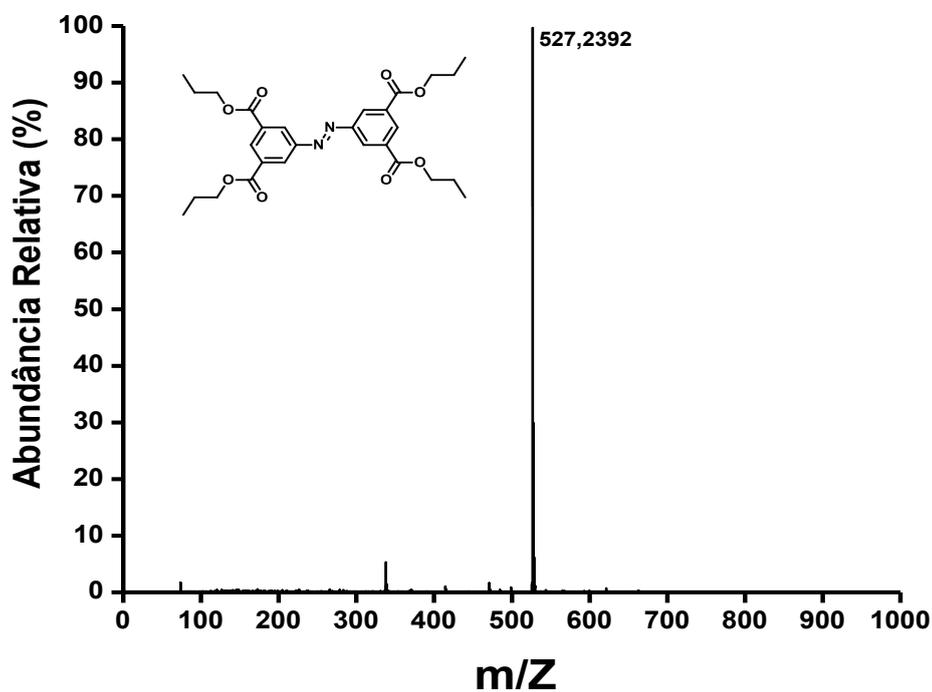
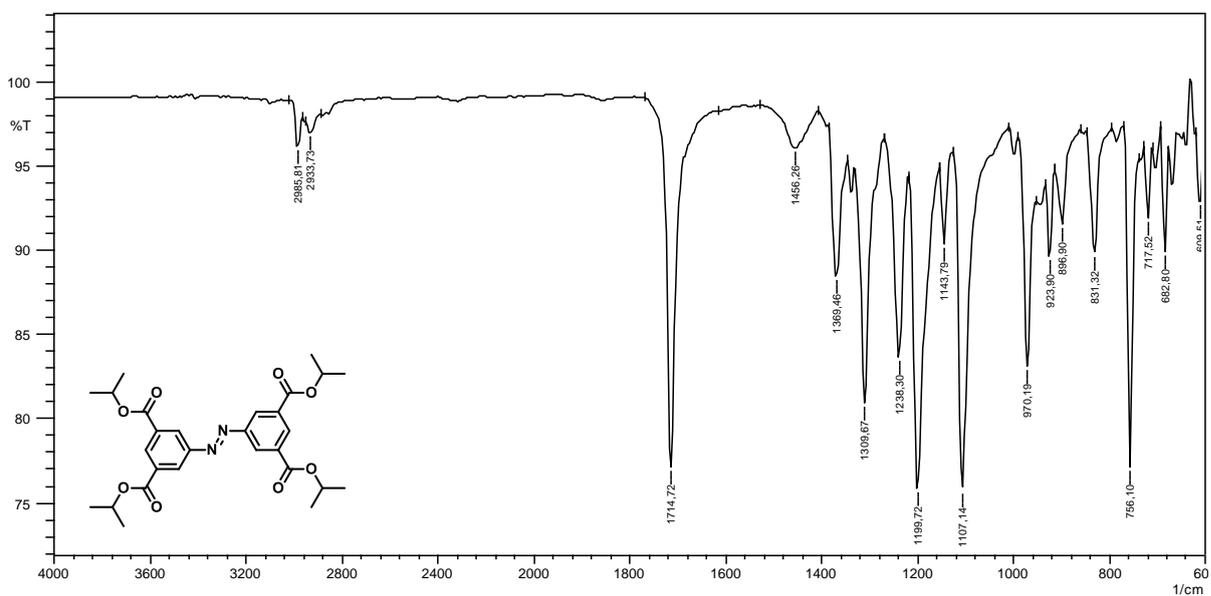
Figura A73. Espectro de massas do composto **50c**.Figura A74. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50d**.

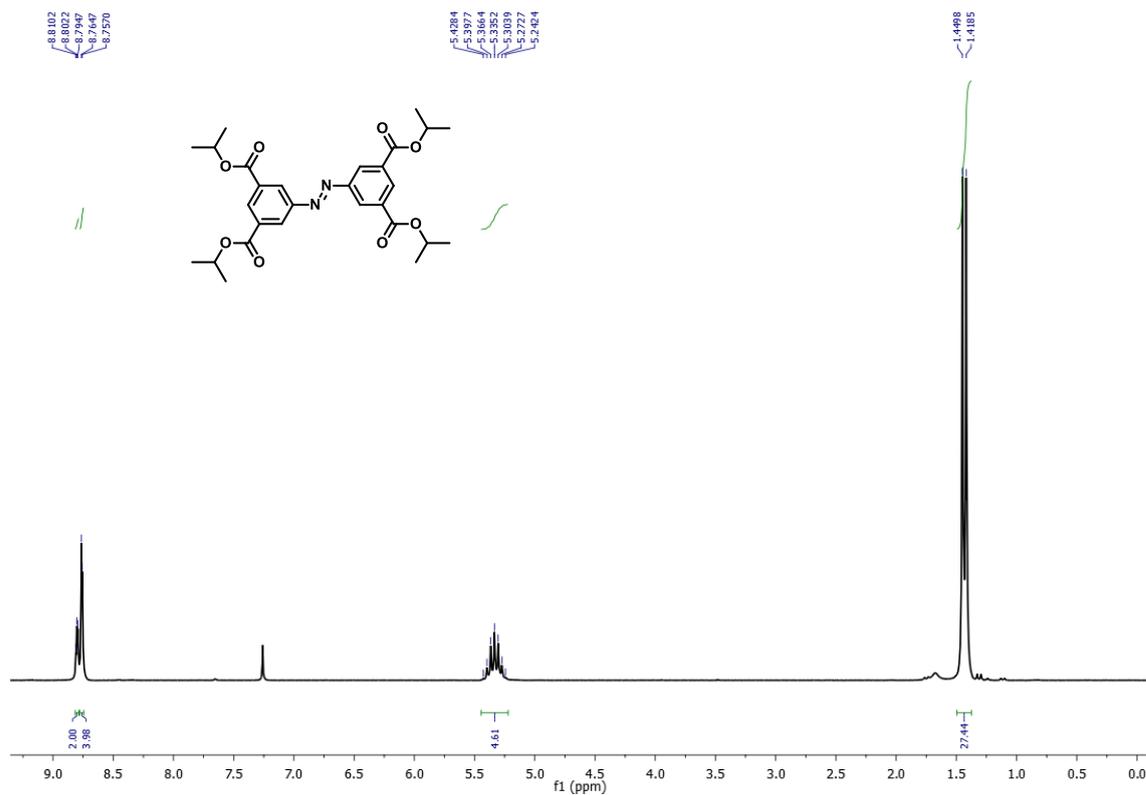
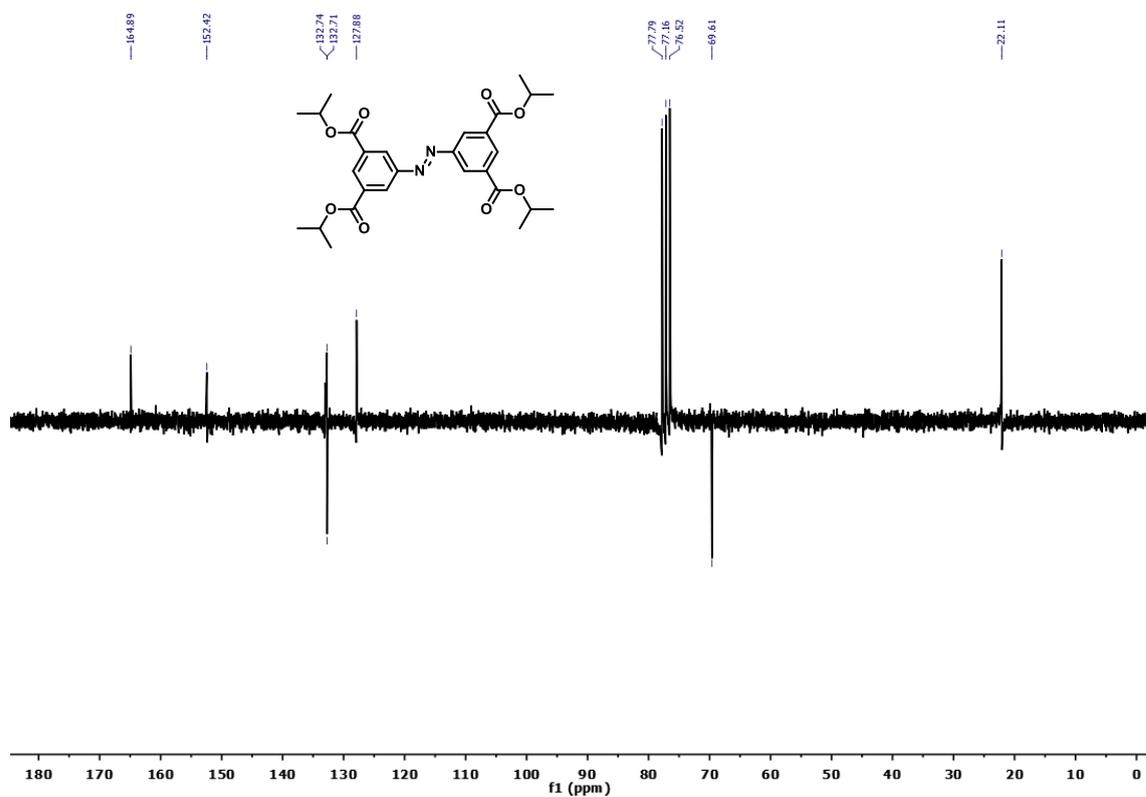
Figura A75. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) do composto **50d**.Figura A76. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50d**.

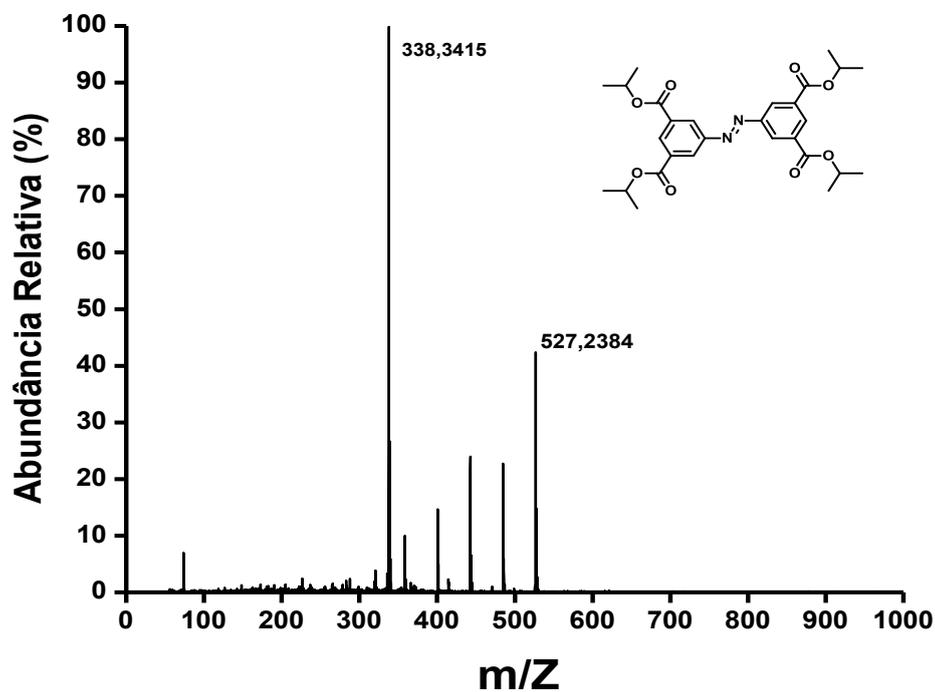
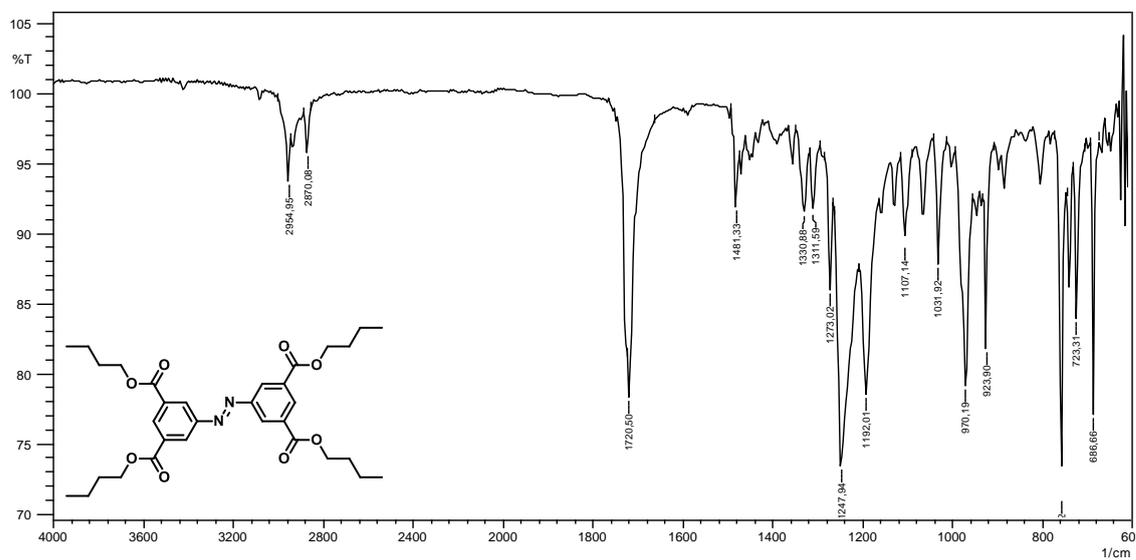
Figura A77. Espectro de massas do composto **50d**.Figura A78. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50e**.

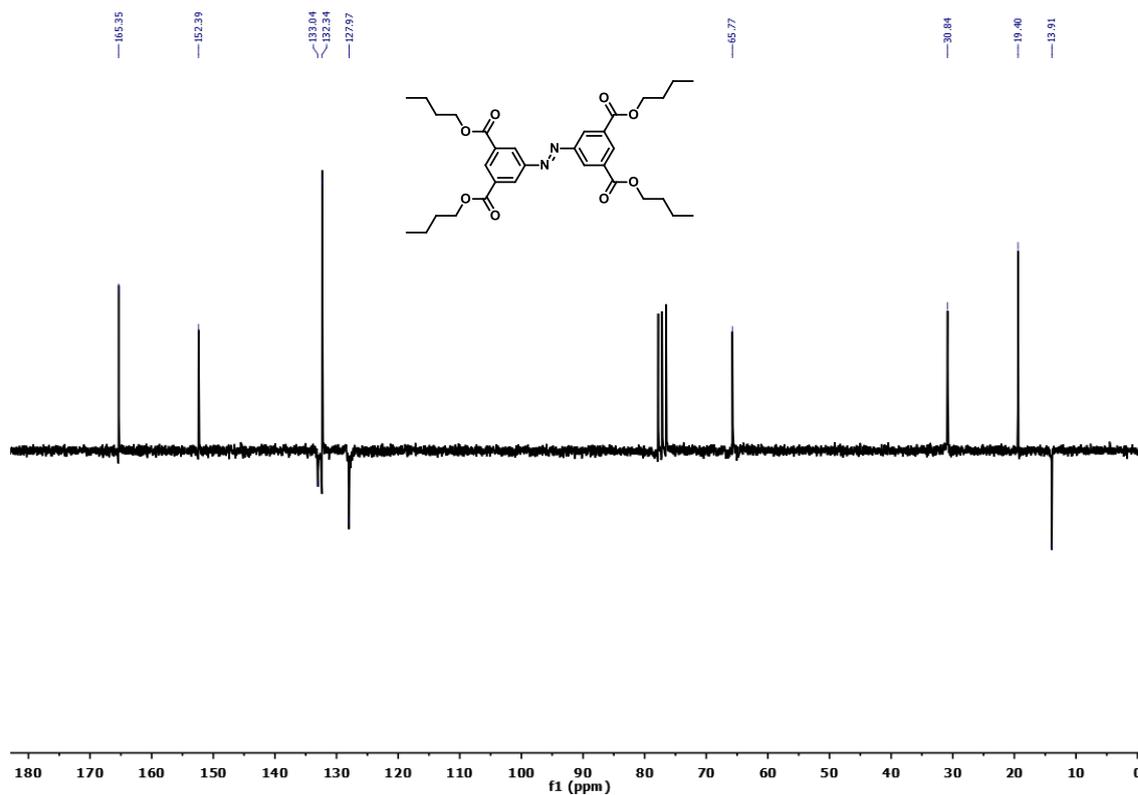
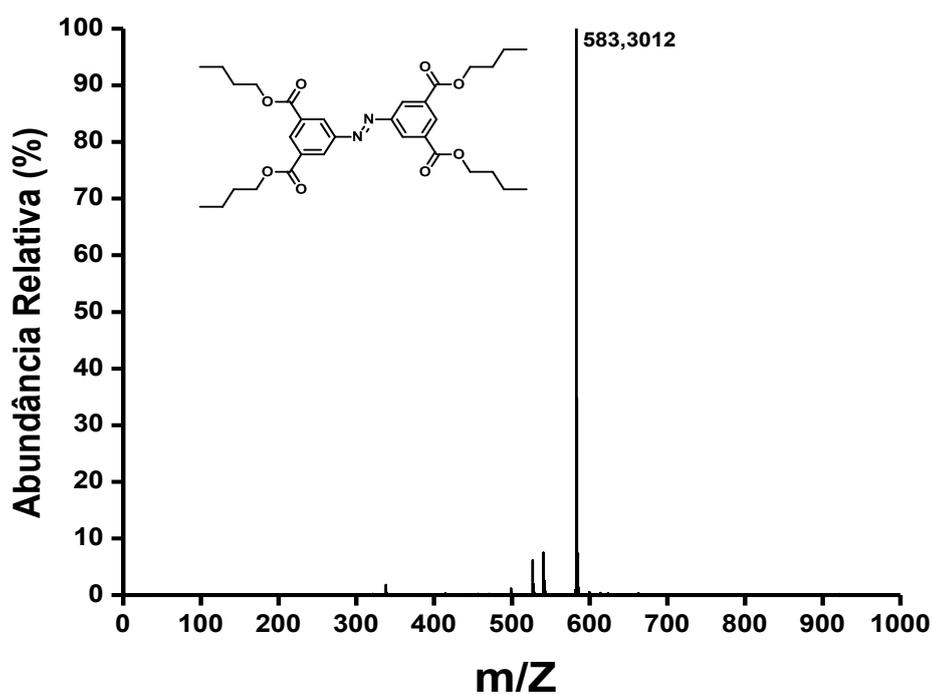
Figura A79. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50e**.Figura A80. Espectro de massas do composto **50e**.

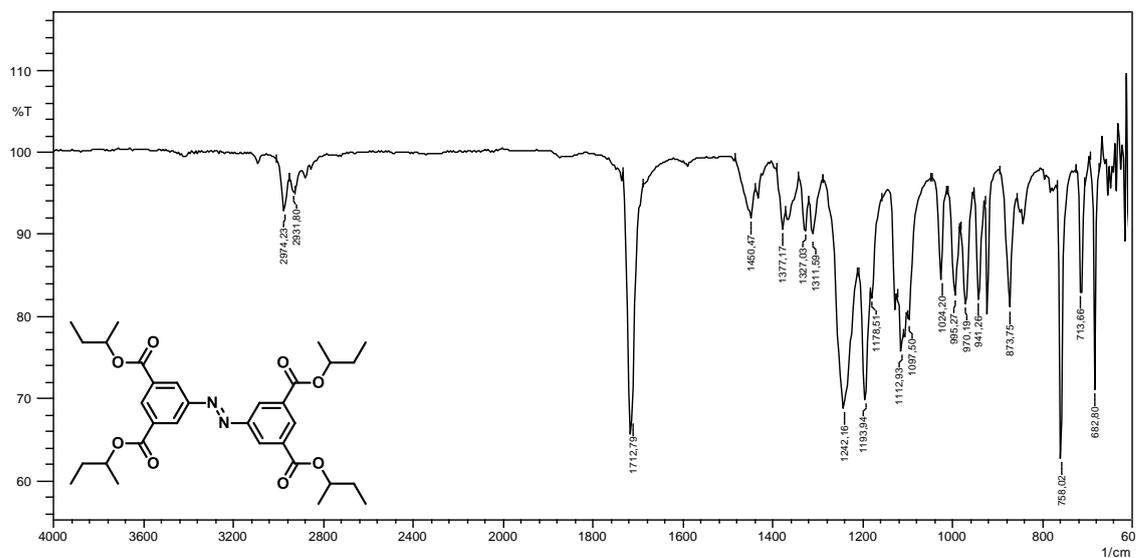
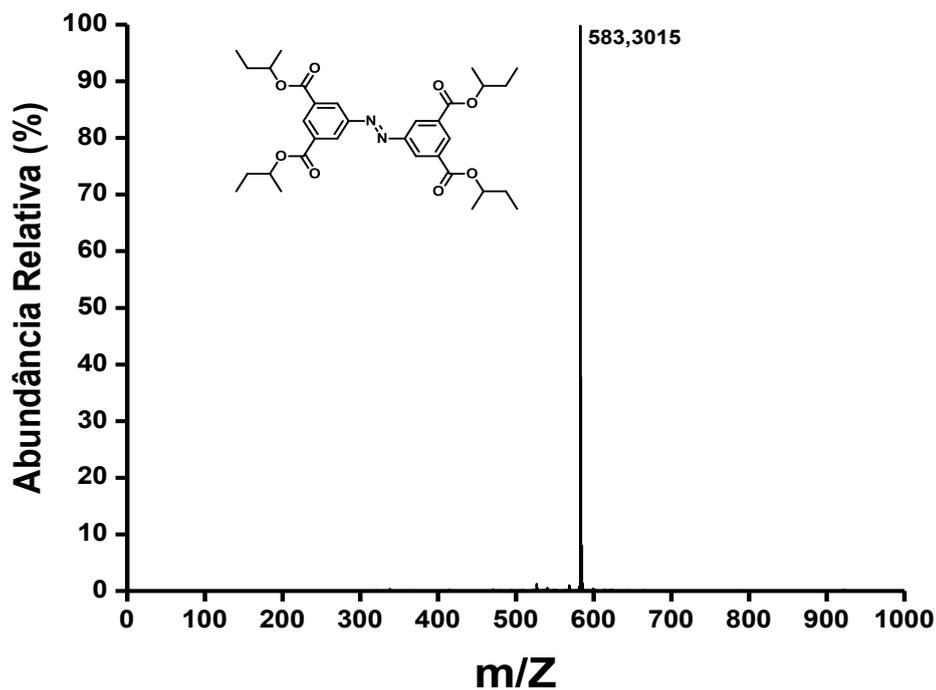
Figura A81. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50f**.Figura A82. Espectro de massas do composto **50f**.

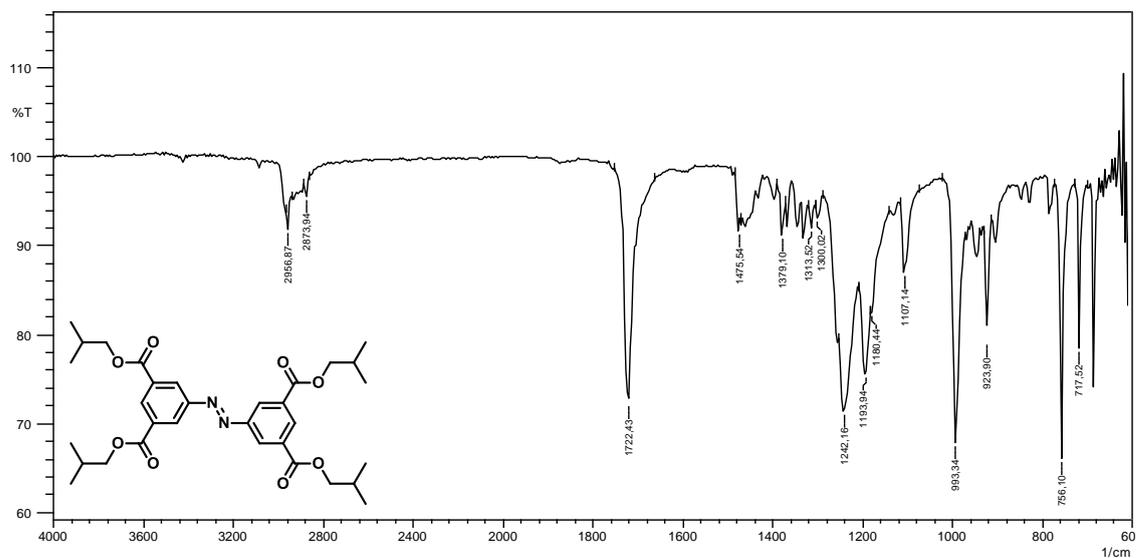
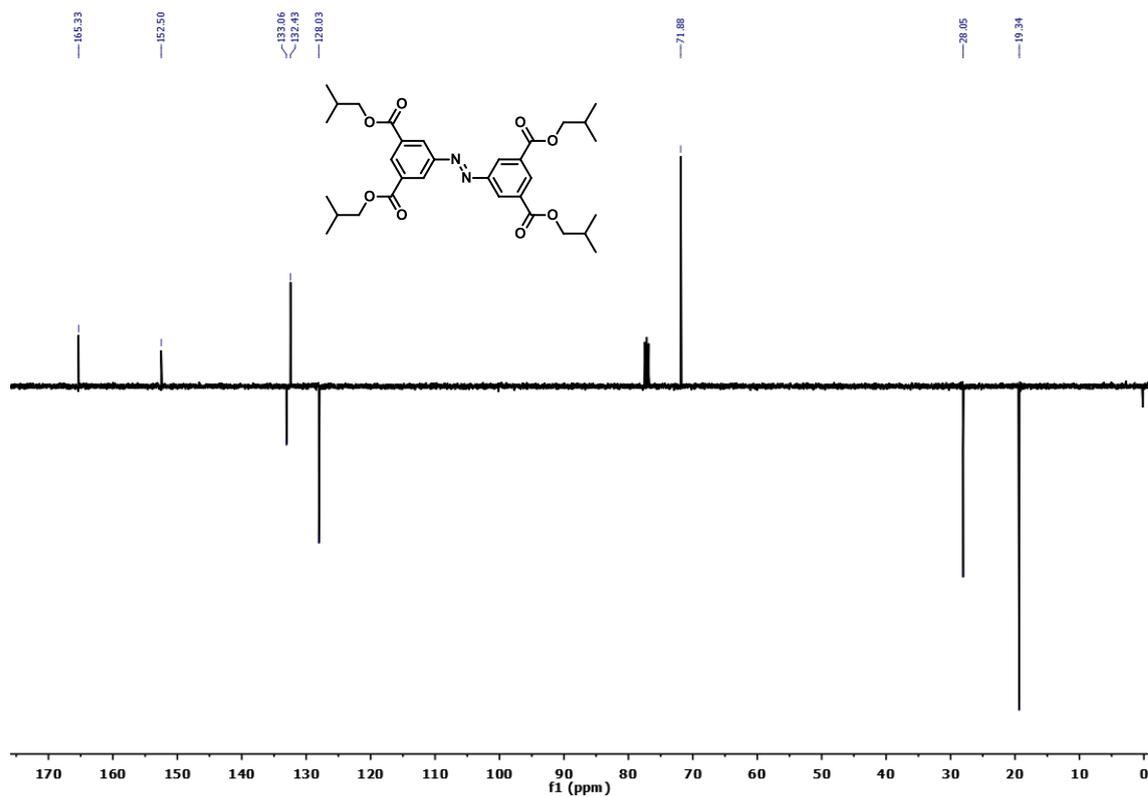
Figura A83. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50g**.Figura A84. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **50g**.

Figura A85. Espectro de massas do composto **50g**.

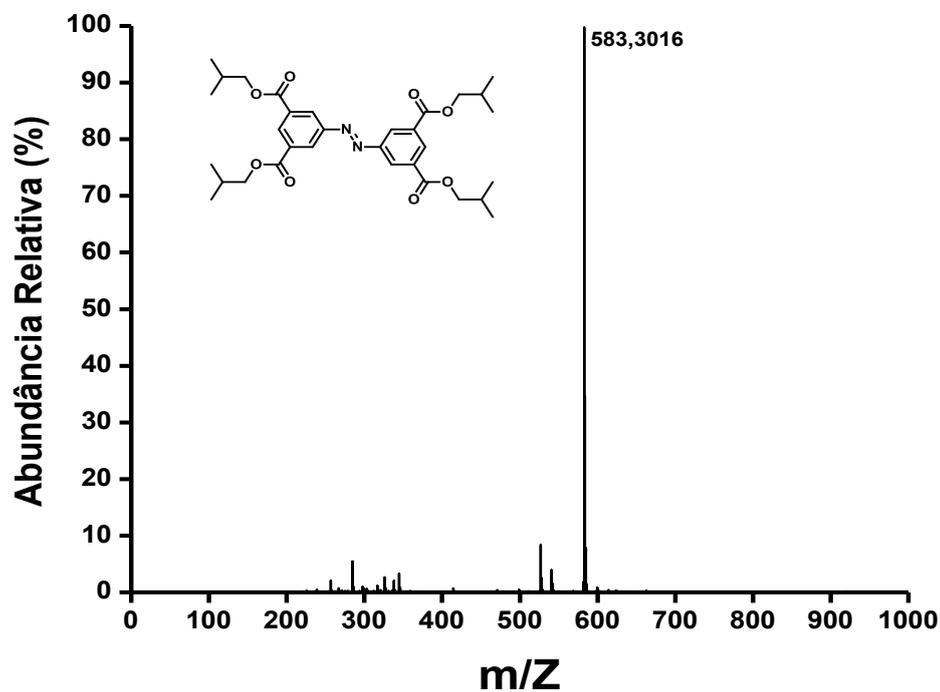


Figura A86. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50h**.

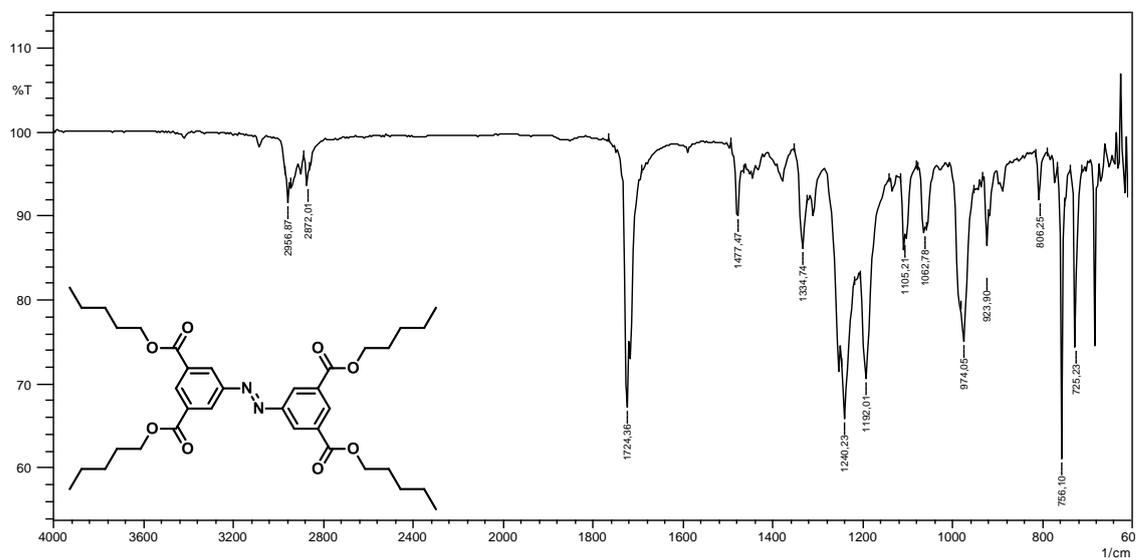


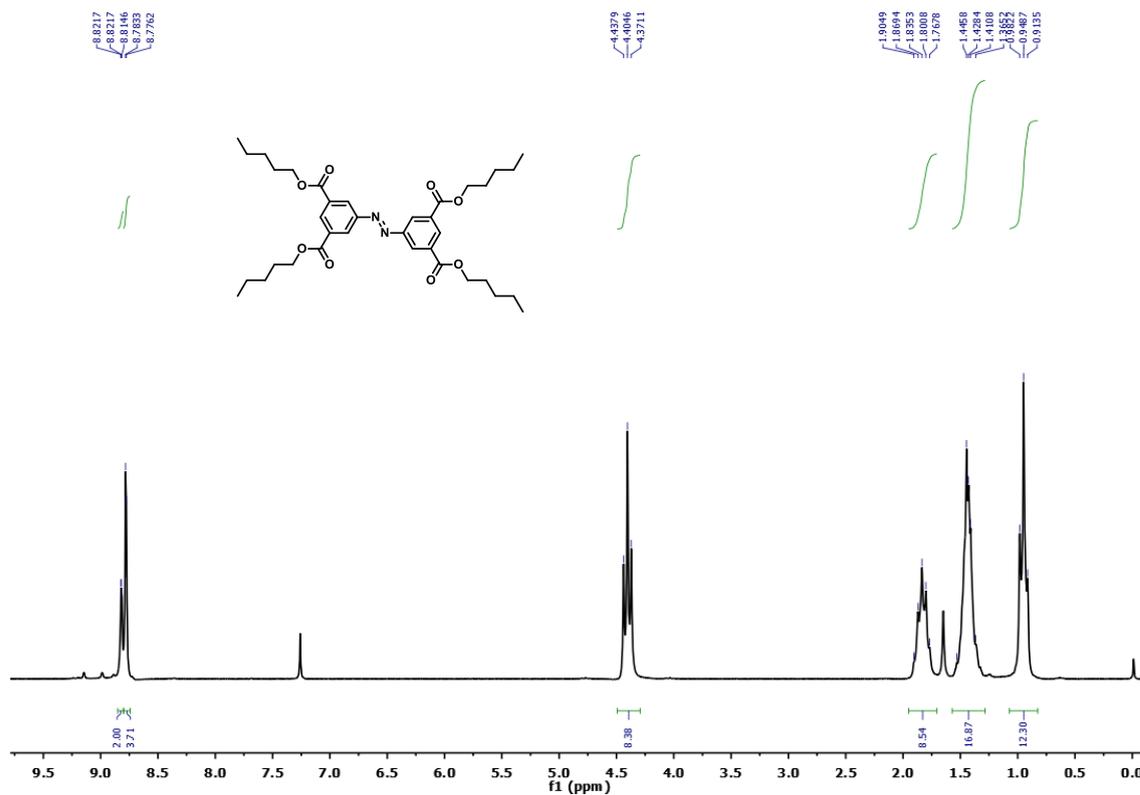
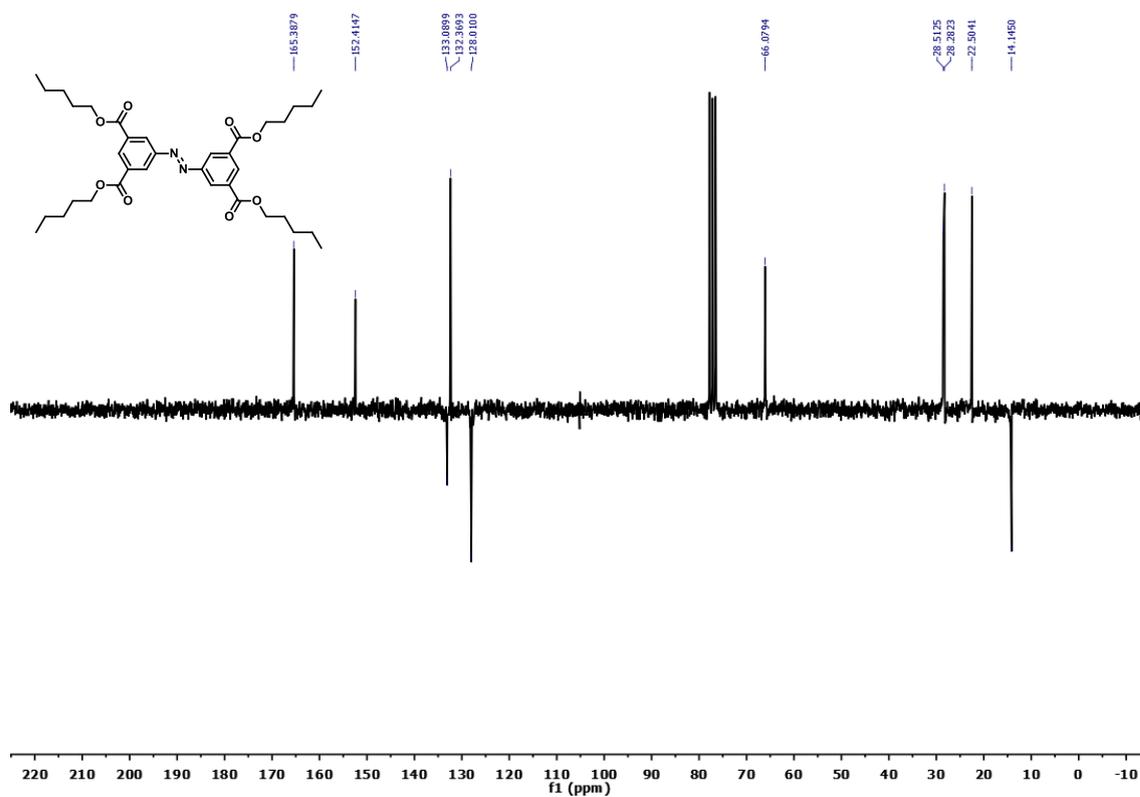
Figura A87. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) do composto **50h**.Figura A88. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50h**.

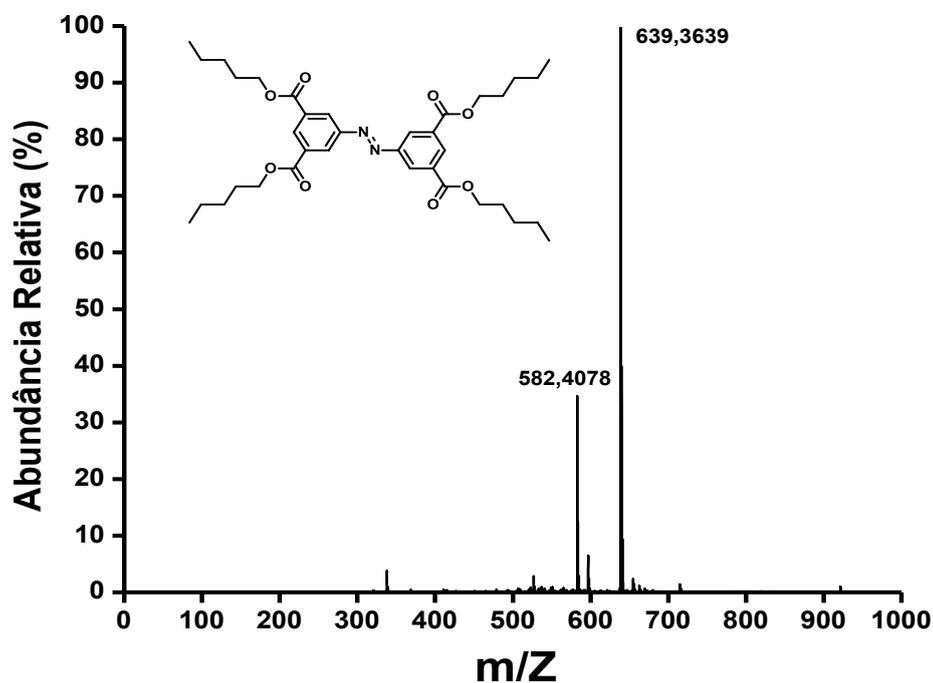
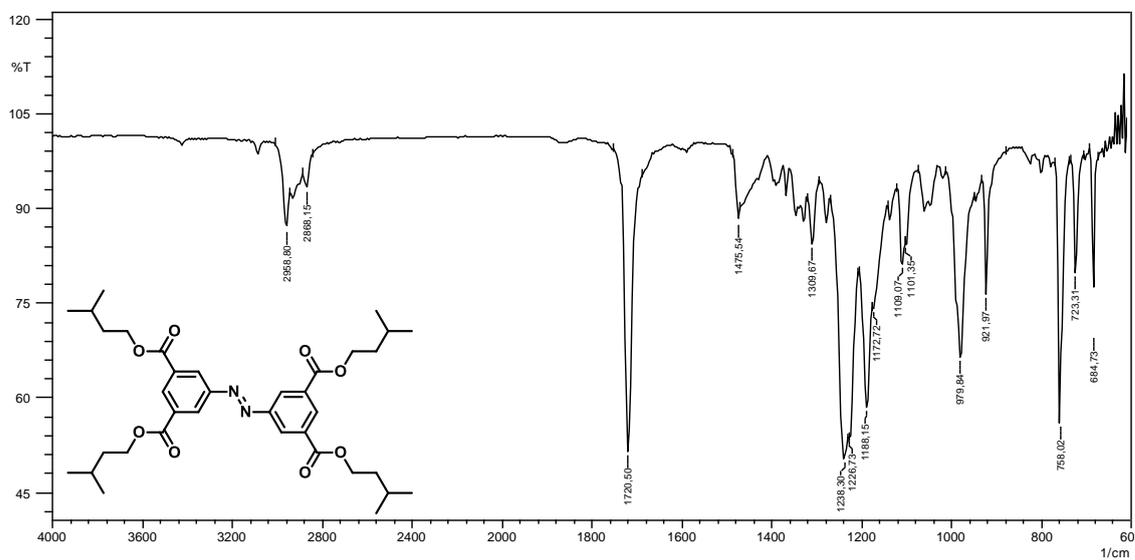
Figura A89. Espectro de massas do composto **50h**.Figura A90. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50i**.

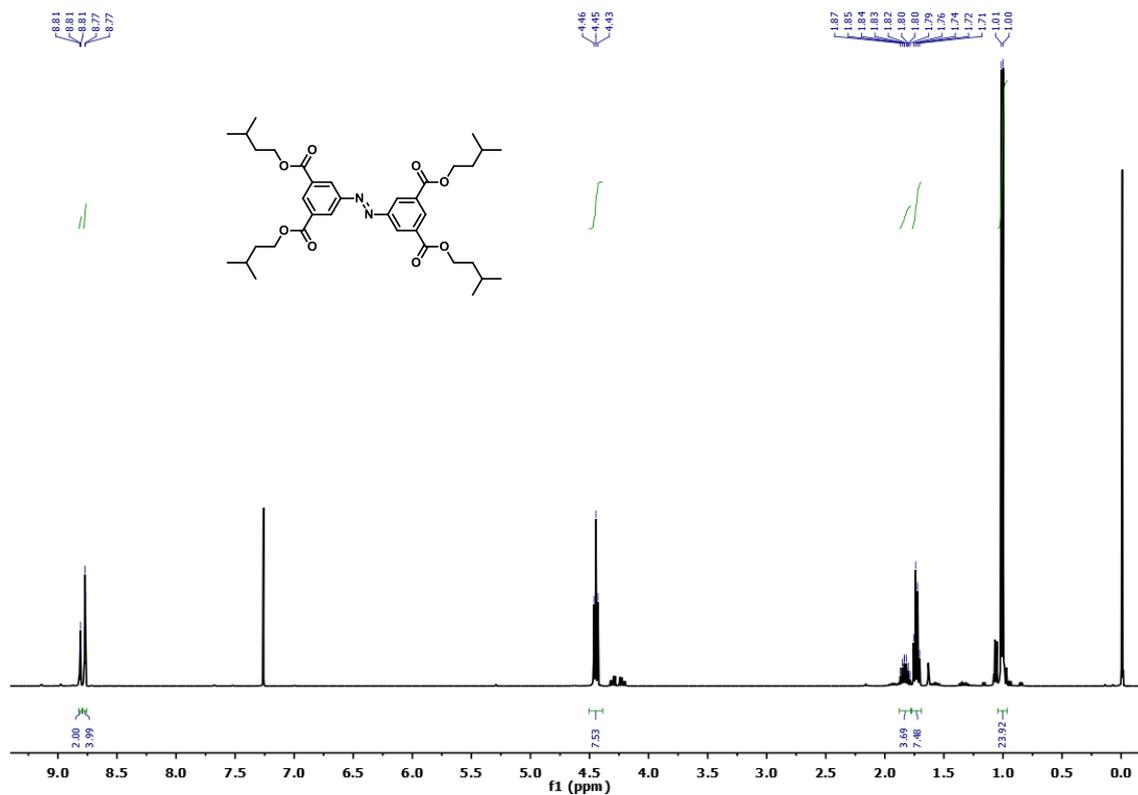
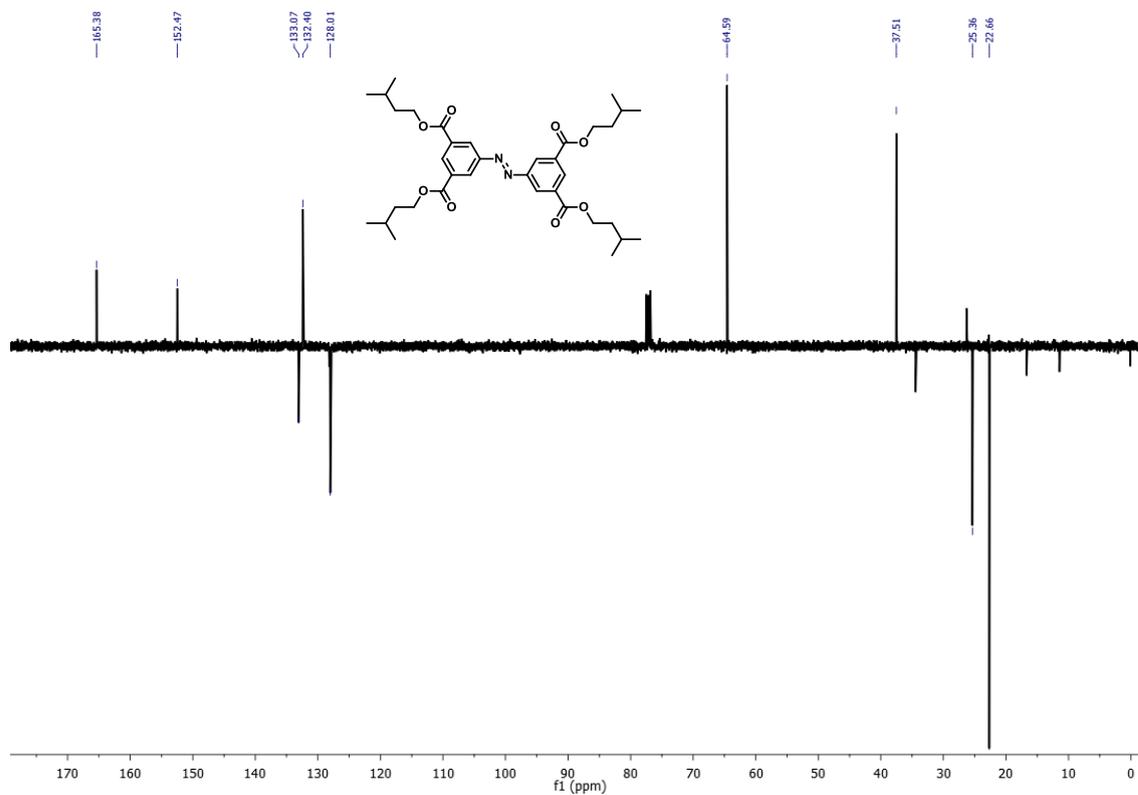
Figura A91. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **50i**.Figura A92. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **50i**.

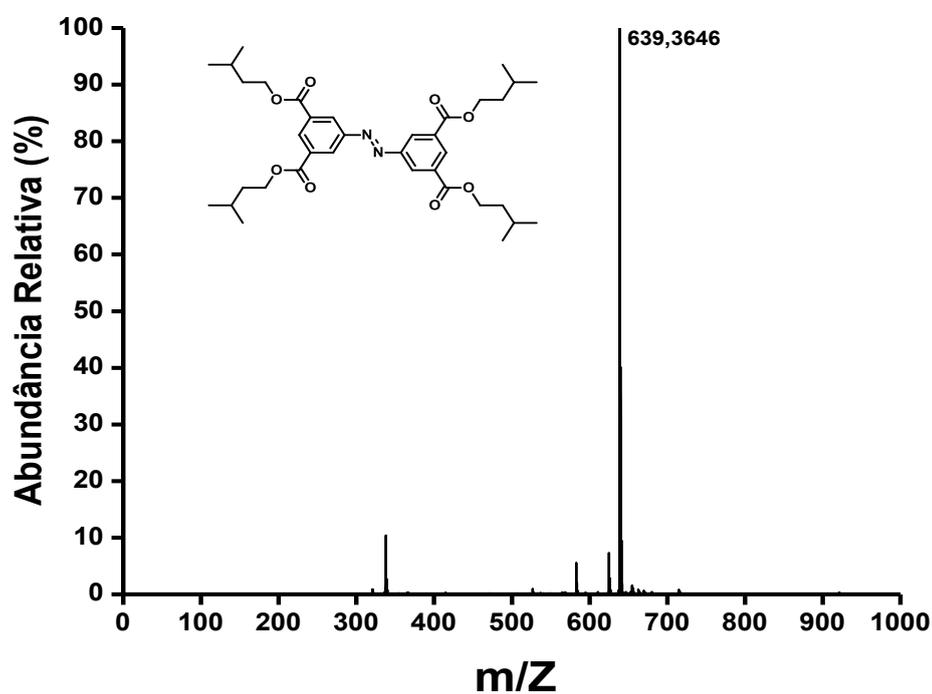
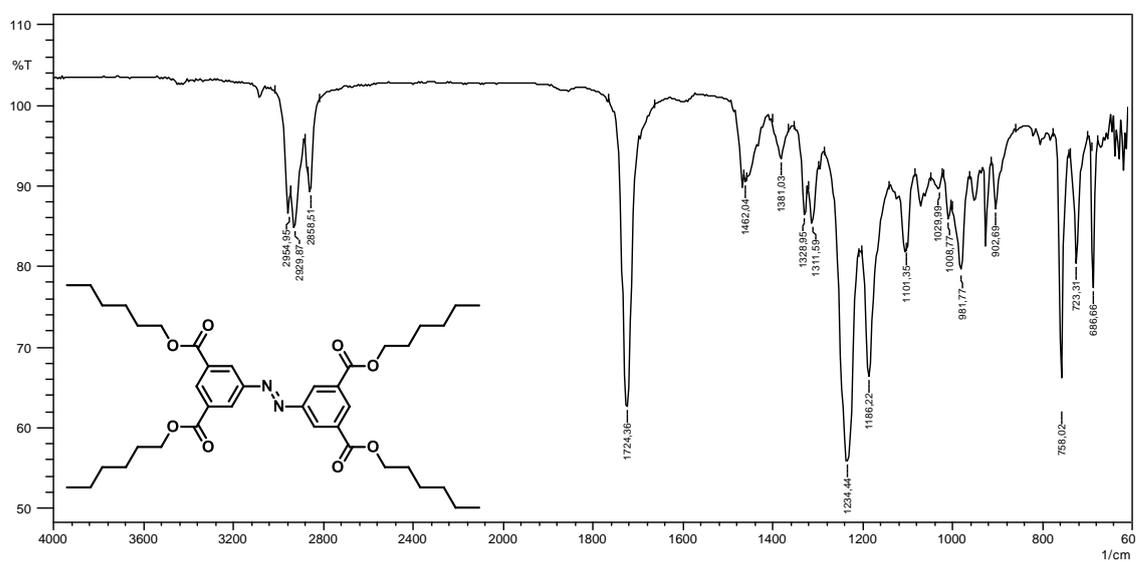
Figura A93. Espectro de massas do composto **50i**.Figura A94. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50j**.

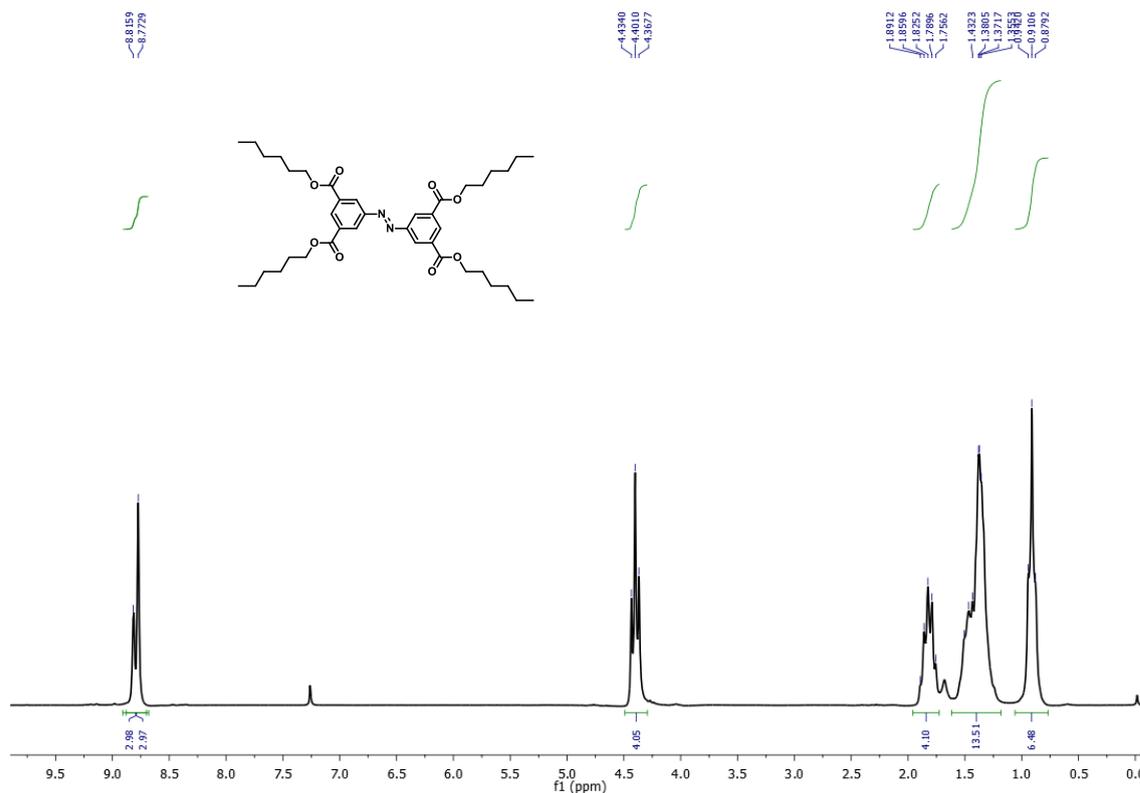
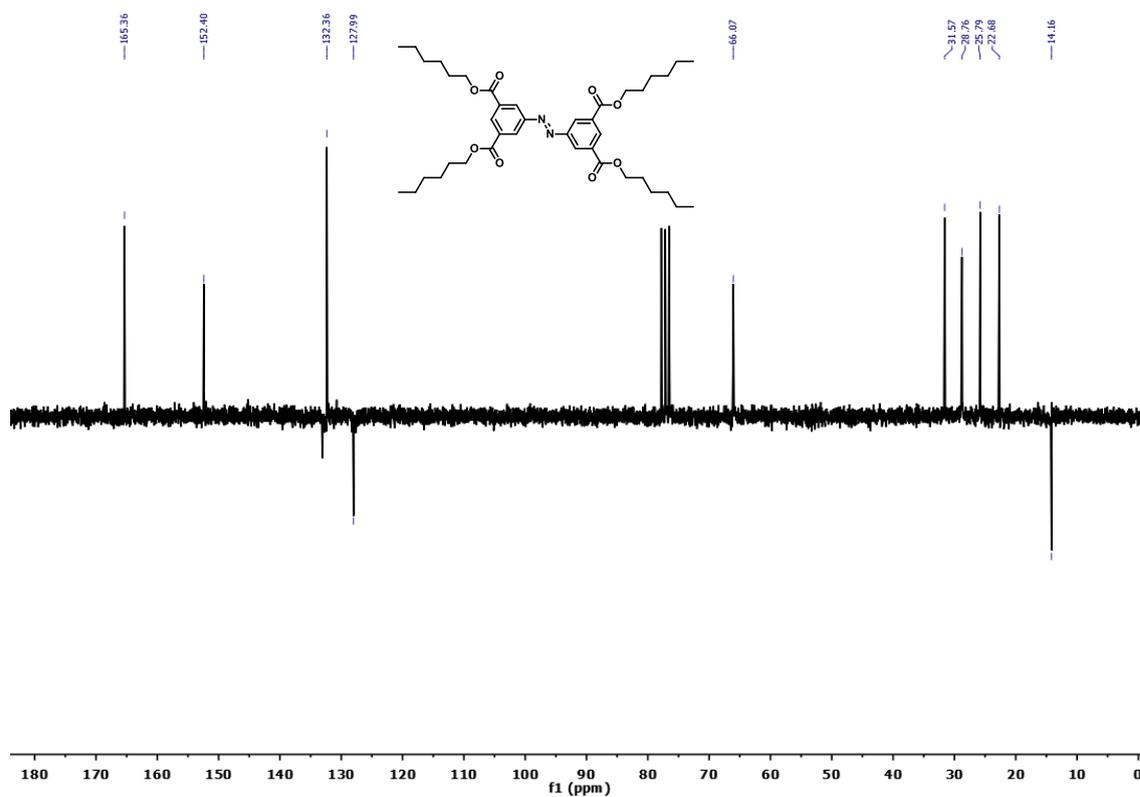
Figura A95. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) do composto **50j**.Figura A96. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50j**.

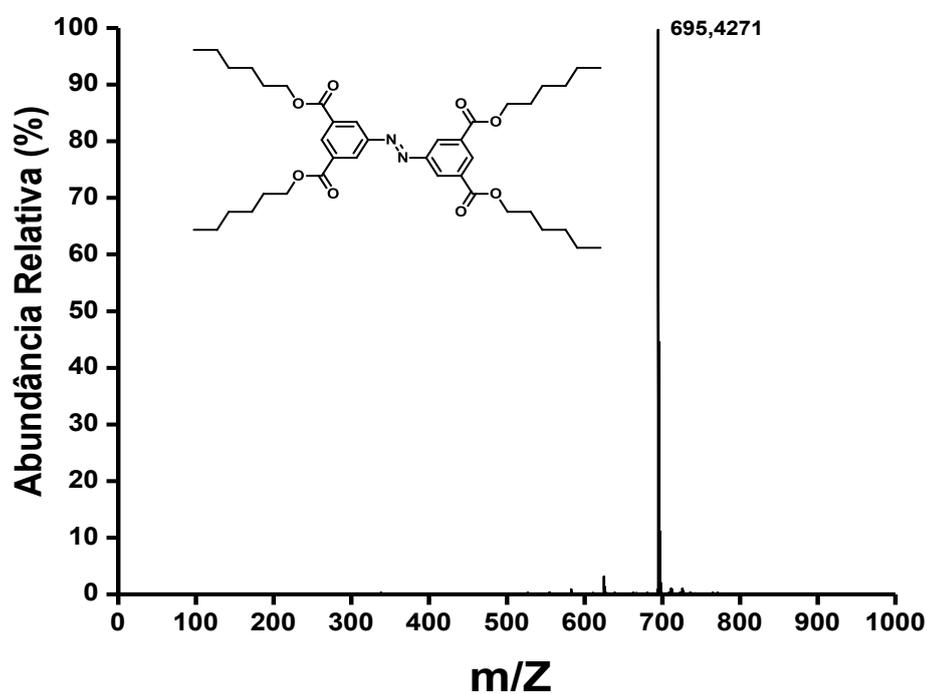
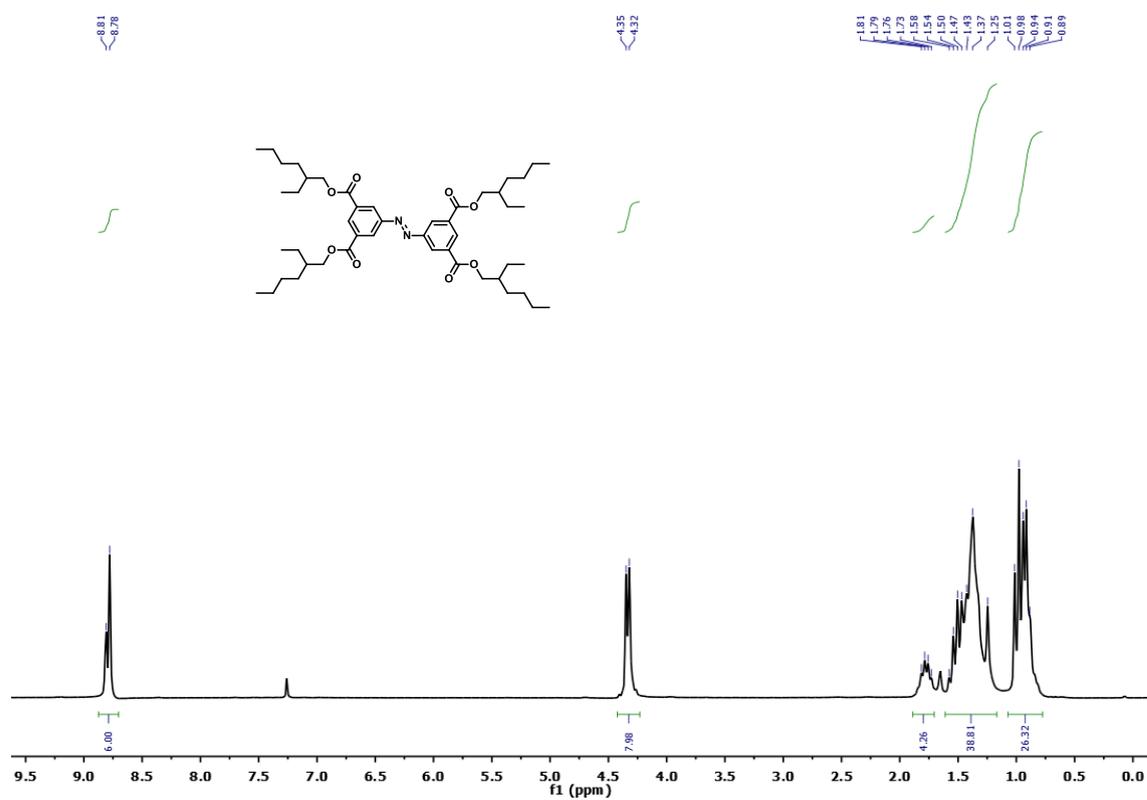
Figura A97. Espectro de massas do composto **50j**.Figura A98. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) do composto **50k**.

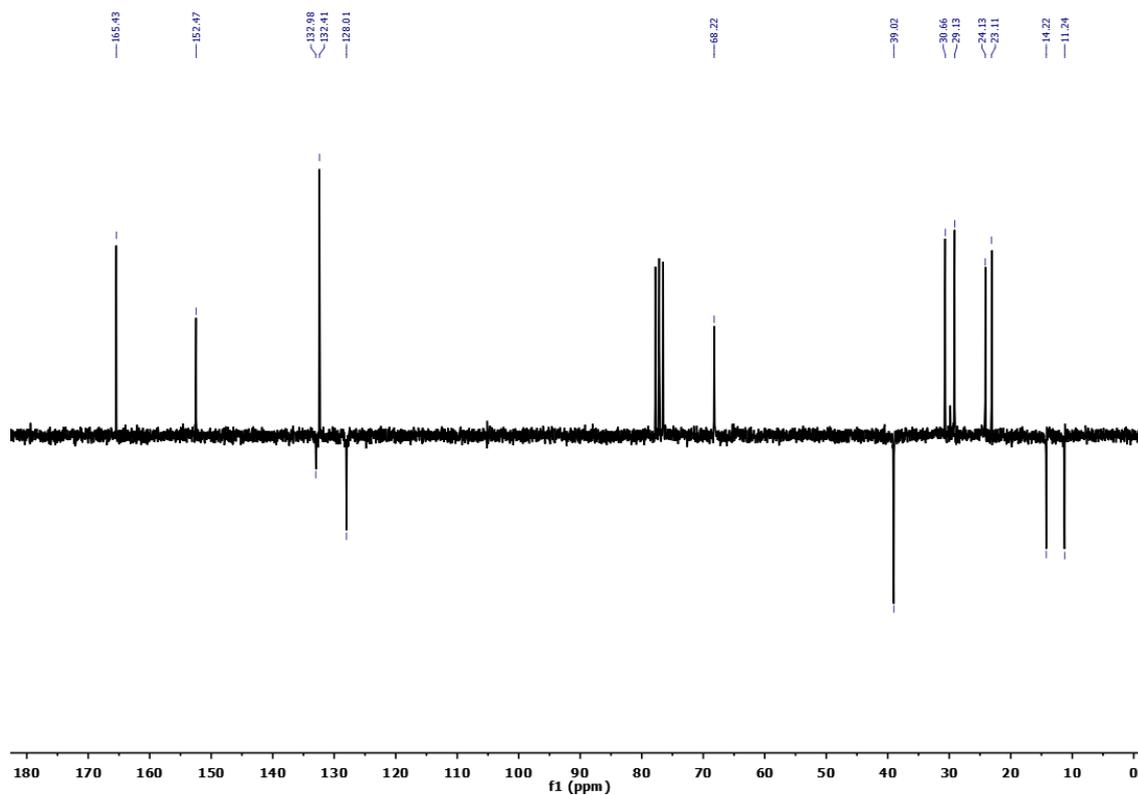
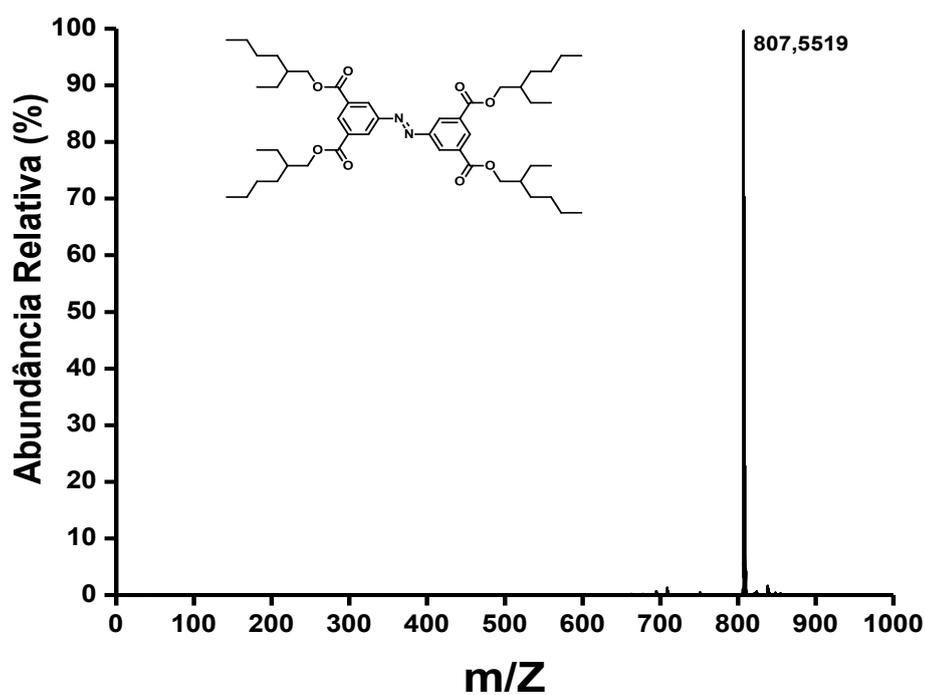
Figura A99. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) do composto **50k**.Figura A100. Espectro de massas do composto **50k**.

Figura A101. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do composto **50I**.

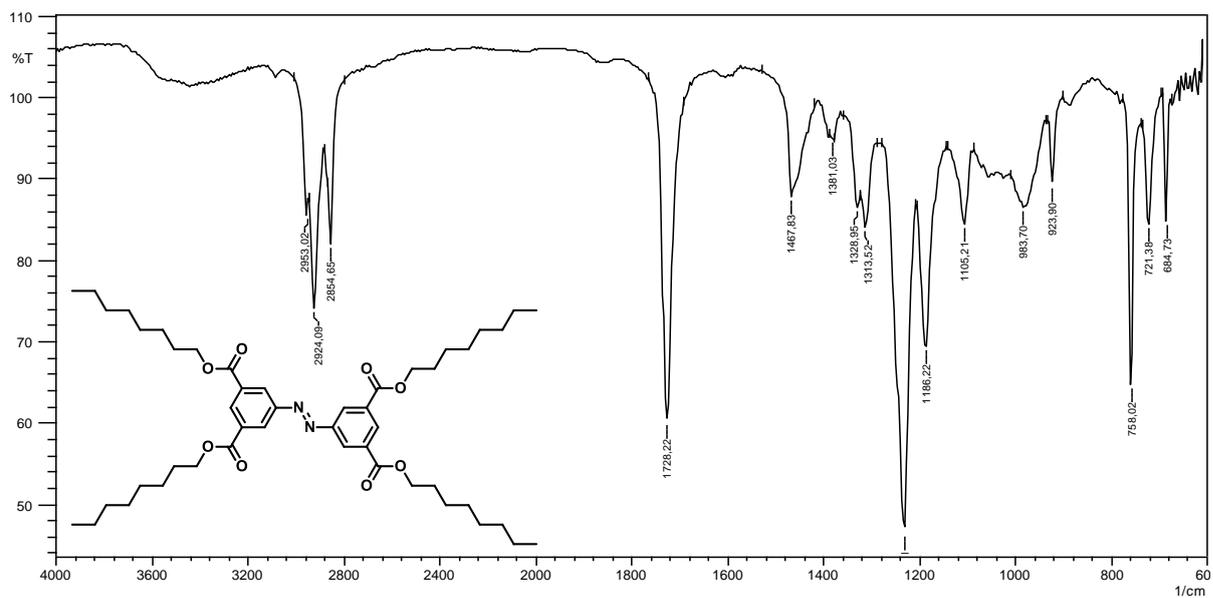


Figura A102. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **50I**.

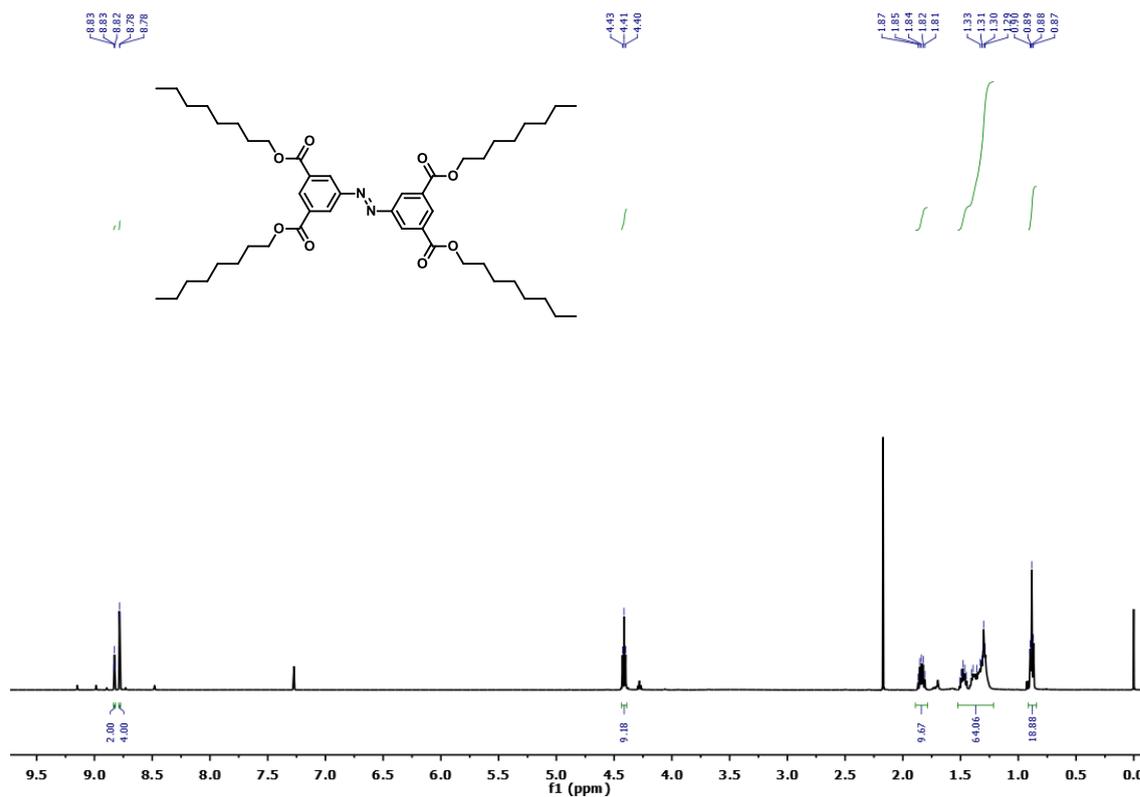
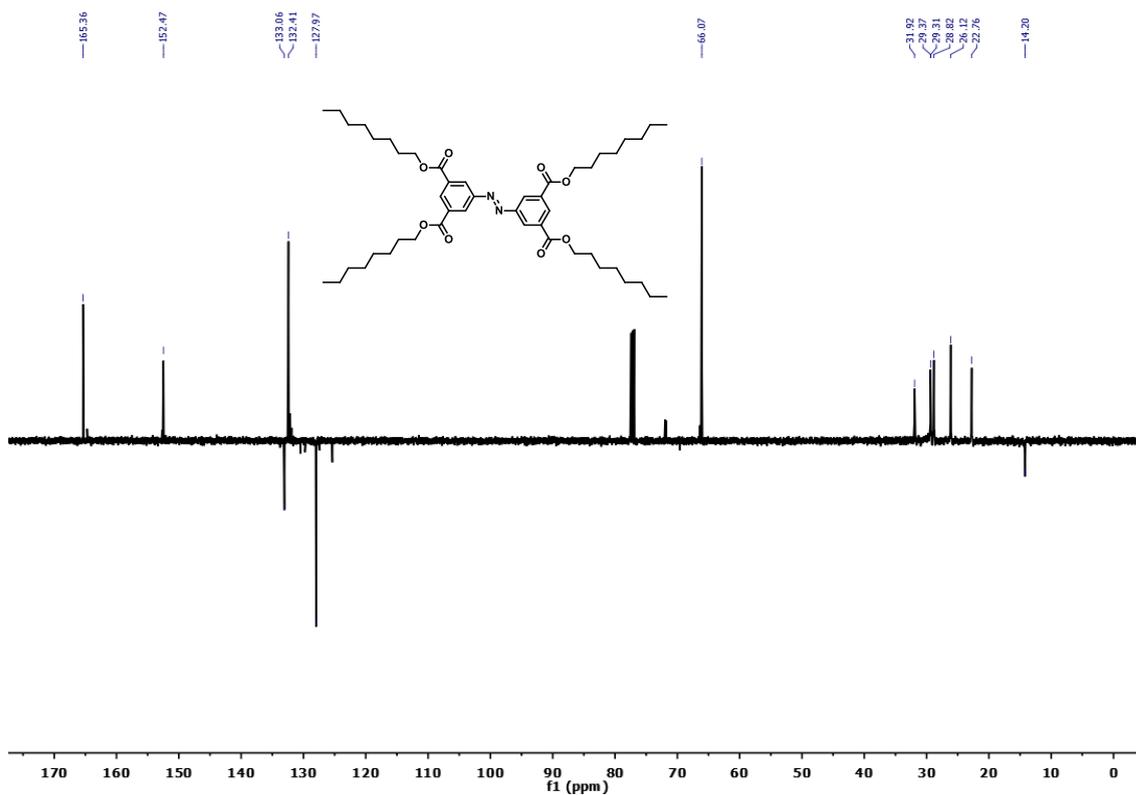
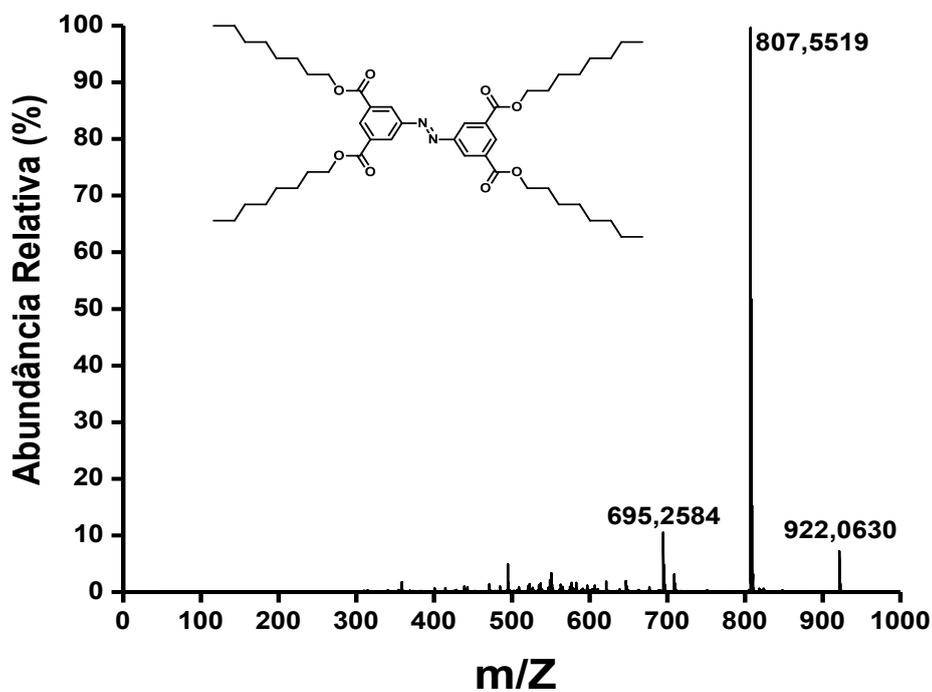
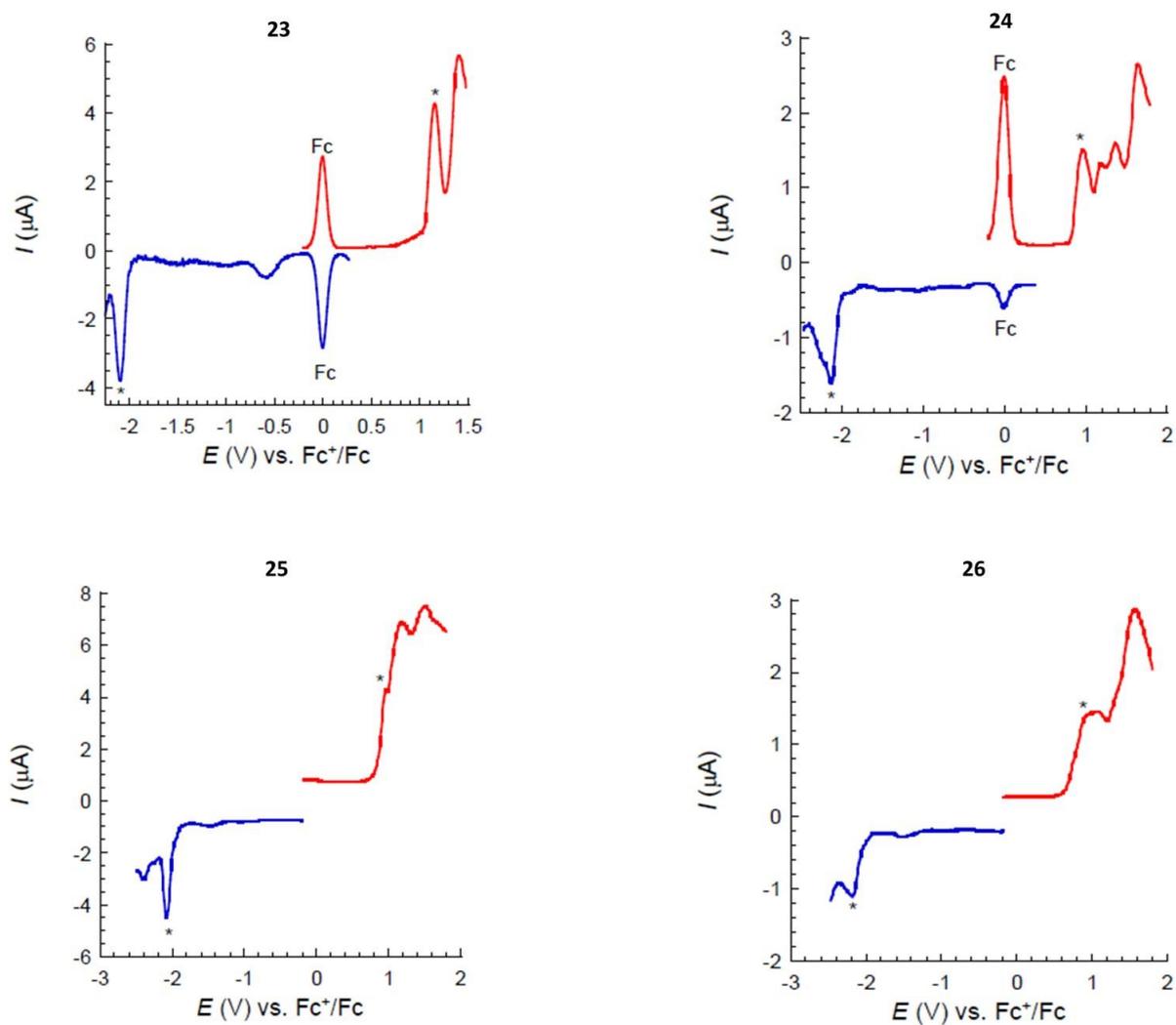
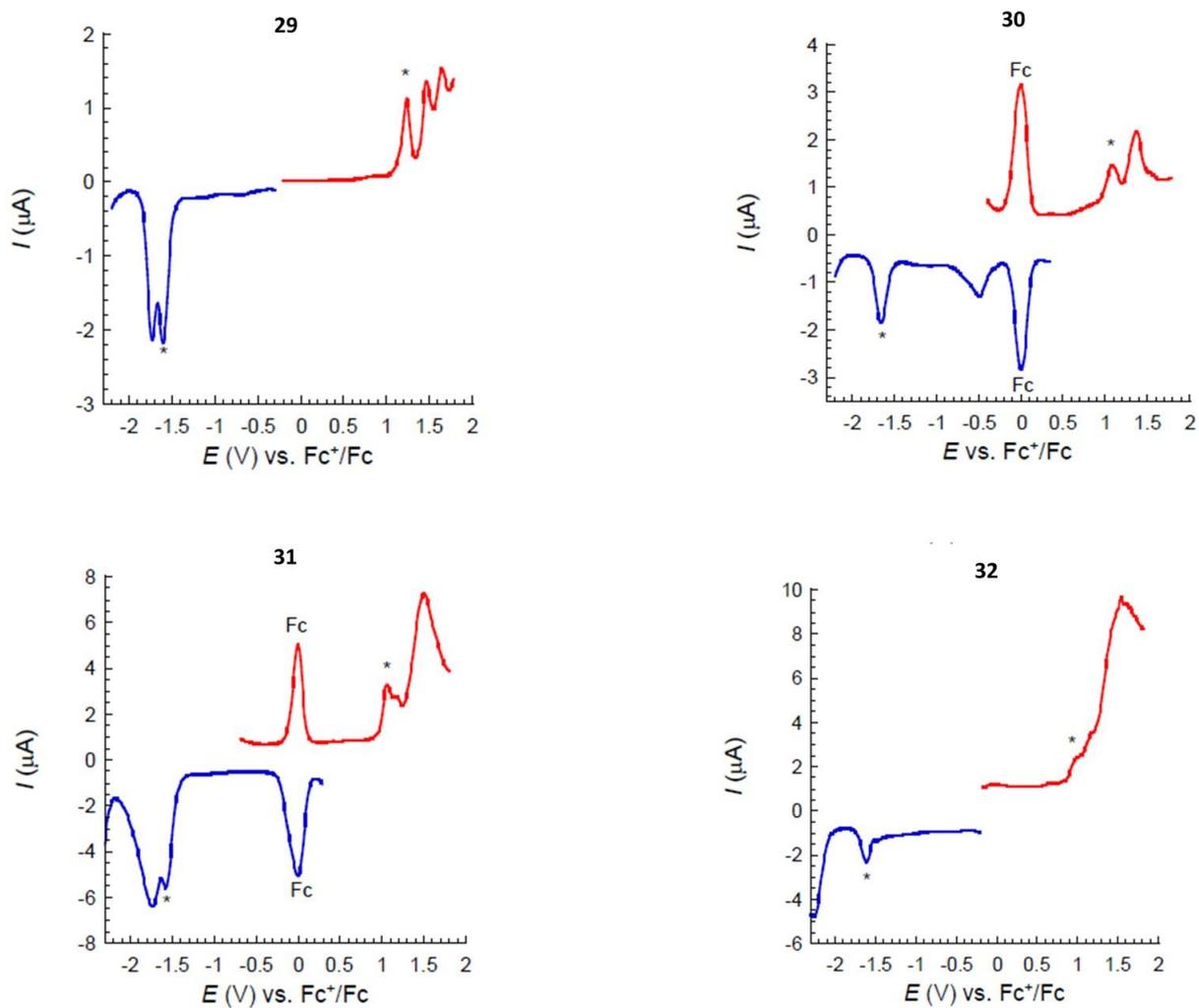


Figura A103. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **50I**.Figura A104. Espectro de massas do composto **50I**.

**Apêndice A2****Figura A105.** Voltamogramas dos compostos **23**, **24**, **25** e **26** (Fenacenos-tetracarboxilatos).

**Figura A106.** Voltamogramas dos compostos **29**, **30**, **31** e **32** (Fenacenos-tetracarboxidiimidas).

## Apêndice B1



## Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

## Tetracarboxy-Functionalized [8]-, [10]-, [12]-, and [14]Phenacenes

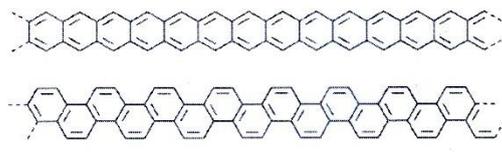
Thamires S. Moreira,<sup>[a,b]</sup> Marli Ferreira,<sup>[a]</sup> Alice Dall'armellina,<sup>[c]</sup> Rodrigo Cristiano,<sup>[b]</sup>  
Hugo Gallardo,<sup>[d]</sup> Elizabeth A. Hillard,<sup>[a]</sup> Harald Bock\*<sup>[a]</sup> and Fabien Durola\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** Mono- and diglyoxylation of chrysene and naphthalene leads to Perkin reactants that yield bismaleates, which efficiently photocyclize to elongated phenacenetetracarboxylic esters. Their band gaps remain significantly larger than the value postulated for polyphenacene. The reaction with  $\alpha$ -branched

amines gives the corresponding imides, which are significantly stronger electron acceptors than the esters. The obtained [12]- and [14]phenacenes are the longest [ $n$ ]phenacenes that have been synthesized to date.

## Introduction

The two conceptually simplest and thinnest hypothetical graphene nanoribbons are polyacene and polyphenacene. Whilst higher acenes, i.e., longer than heptacene, are too unstable to be isolated due to their only minimal sextet stabilization, and whilst hypothetical polyacene is postulated to be a metal,<sup>[1]</sup> polyphenacene (Scheme 1) is fully Fries-stabilized (i.e., it allows a Kekulé formula where all hexagons are made of three double and three single bonds),<sup>[2]</sup> with a predicted band gap of about 2.5 eV.<sup>[3]</sup> Phenacenes up to [6]phenacene (i.e., fulminene) have been isolated from coal tar,<sup>[4]</sup> and alkyl-substituted [7]- and [11]phenacenes have been synthesized by Mallory and coworkers through Wittig condensations and photocyclisations of alkyl-substituted mono- and bifunctional phenanthrene precursors.<sup>[5]</sup>



Scheme 1. The two hypothetical polymers polyacene (top) and polyphenacene (bottom).

The Perkin condensation of arylenediglyoxylic acids with arylacetic acids followed by same-pot esterification smoothly

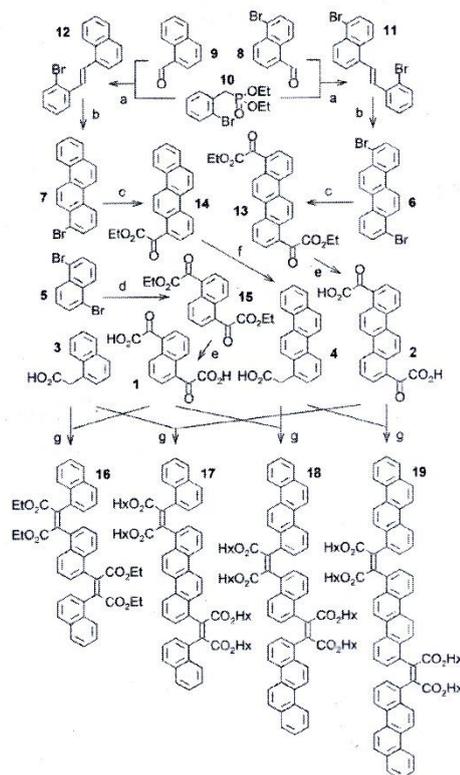
[a] Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, 115, av. Schweitzer, 33600 Pessac, France  
E-mail: bock@crpp-bordeaux.cnrs.fr  
durola@crpp-bordeaux.cnrs.fr  
www.crpp-bordeaux.cnrs.fr

[b] Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brazil

[c] Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux, 115, av. Schweitzer, 33600 Pessac, France

[d] Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700893>.



Scheme 2. Synthesis of naphthalene- and chrysene-based bismaleates **16–19** as precursors of phenacenetetracarboxylic esters **20–23**. (a) NaH, THF, 51–73 %; (b)  $h\nu$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ , EtOAc, 75–78 %; (c) **1**, THF,  $n$ BuLi, **2**, EtO<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>Et, 76–84 %; (d) **1**, THF,  $t$ BuLi, **2**, EtO<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>Et, 85 %; (e) NaHCO<sub>3</sub>, EtOH/H<sub>2</sub>O, 100 %; (f) **1**, NaI, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, AcOH, **2**, MeSO<sub>3</sub>H, 81 %; (g) **1**, NEt<sub>3</sub>, Ac<sub>2</sub>O, THF, **2**, ROH, RBr, DBU, 40–66 %. Hx =  $n$ -hexyl.

## Apêndice B2

Dyes and Pigments 165 (2019) 97–102



Contents lists available at ScienceDirect

Dyes and Pigments

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/dyepig](http://www.elsevier.com/locate/dyepig)

## Low-melting dyes of tetra-alkyl azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylates

Thamires dos Santos Moreira, Thalisson Firmo Dutra, Rodrigo Cristiano\*

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brazil



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Azobenzene  
Low-melting dyes  
Photoisomerization  
Soft materials

## ABSTRACT

A series of tetraalkyl azobenzene-*m*-tetracarboxylates was synthesized and characterized by polarized-light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and by UV-visible spectroscopy investigations. The dyes were readily obtained from esterification reactions of azobenzene-*m*-tetracarboxylic acid and alcohols of different carbon chains (methyl, ethyl, propyl, *i*-propyl, butyl, *s*-butyl, *i*-butyl, pentyl, *i*-pentyl, hexyl, 2-ethylhexyl and octyl). All compounds showed good thermal stability with temperatures of decomposition above 300 °C. The increase and linearity of alkyl chains were important to give low-melting products. Branched alkyl substituents gave products with slightly higher melting points compared to their linear alkyl isomers. The octyl and racemic 2-ethylhexyl substituents gave liquid azo dye products. Photoisomerization of the azo group in the final compounds was investigated in solution. Compounds showed a good resistance to photoisomerization and the branched alkyl substituents gave products with considerable faster back relaxation, from *cis* to *trans* configuration, when compared to the compounds with linear alkyl substituents.

## 1. Introduction

Azo dyes in a variety of chemical structures have been the focus of intense scrutiny over the last decades, due to their thermal stability and optical properties [1–3]. The photochromism of azo unit has been extensively investigated, from the pure photochemistry and optomechanical energy conversion to visible-light switches, light controllable nanocarriers, and nanosystems [4–9]. The azo group may act as an optical switch in soft materials where the functional properties are tuning by the reversible photoisomerization of N=N bond by light exposure [10,11]. Such a property makes azo dyes attractive linking groups in liquid crystals, able to bring molecular ordering/disordering of the liquid crystalline phase. Successful exploitations were achieved where the azo link is part of molecular structure of the mesogen [12,13] or used as a dopant in polymer-dispersed liquid crystals [14]. The *E*-isomer keeps an anisotropic shape of the molecule that can be folded by incident UV light to its *Z*-isomer, keeping or destroying the phase reversibly. Calamitic and discotic molecules have been exploited under this strategy so far. Some interesting macro-structural features of tetra-*meta*-substituted azobenzene were found to present stable hexagonal phases over a large range temperature [15,16].

Most of the materials based on azobenzene dyes typically possess auxochrome polar groups that may improve their intermolecular interactions and optical properties, although are known to produce some solid compounds with considerable high melting points [17]. Herein we

show a series of simple tetraalkyl azobenzene-*m*-tetracarboxylates (2a–l), where linear or branched aliphatic flexible chains may result in enhanced processability properties in the material, better solubility in organic solvents as well as improved thermal and chemical stability. This pattern of substitution also affords a way of investigating possible columnar arrangements of the structure, since they possess a disc-like shape. Moreover, films by photoactive dyes that can give non-crystalline domains after melting are interesting for applications in possibly low-cost deposition techniques in photonic devices. Some molecules shown here are interesting low-melting dyes of easy synthesis, two of them liquid at room temperature, with a range from yellow to deep orange color. These liquid and low melting solid dyes are found to represent an attractive and interesting alternative to other azo dyes reported thus far.

## 2. Experimental

## 2.1. Instruments

IR spectra were recorded on a Shimadzu spectrometer model IRPrestige-21 in ATR. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Varian Mercury 200 or on a Bruker 400 spectrometer. High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained with a MicrOTOF QII Bruker, with APPI ionization source, the samples being injected using a Hamilton 500 μL syringe Model 1750 RN SYR. Thermal transitions and enthalpies

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rcristiano@quimica.ufpb.br](mailto:rcristiano@quimica.ufpb.br), [rodrigoqmc@gmail.com](mailto:rodrigoqmc@gmail.com) (R. Cristiano).<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.02.006>

Received 16 October 2018; Received in revised form 30 January 2019; Accepted 3 February 2019

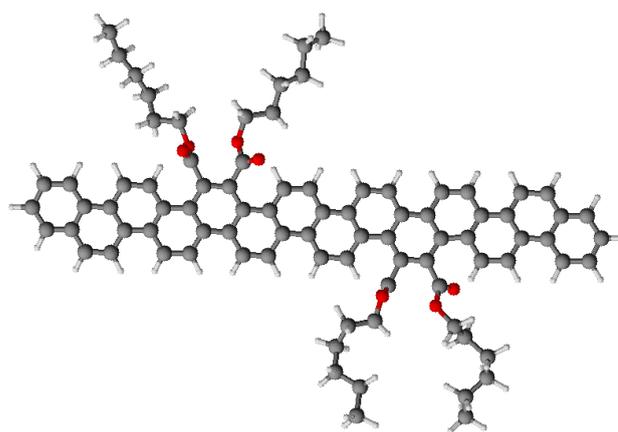
Available online 05 February 2019

0143-7208/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Apêndice B3****Record Length Phenacenes From Naphthalene and Chrysene Building Blocks Via Double Perkin Condensations**T. dos Santos Moreira<sup>1,2</sup>, M. Ferreira<sup>1</sup>, F. Durola<sup>1</sup>, H. Bock<sup>1</sup><sup>1</sup>*Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS & Univ. Bordeaux, Pessac, France*<sup>2</sup>*Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brazil*

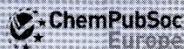
E-mail: moreira@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Phenacene nanoribbons, i.e. armchair-edged ribbons 4 carbons wide, should not only be the thinnest possible armchair graphene ribbons, but, due to their full Fries stabilization<sup>1</sup>, also the widest-gapped<sup>2</sup> and thus chemically most robust ones, whilst retaining an ideal pi electron conjugation over the whole ribbon via isomeric sextet distribution patterns of equal contribution. For this sextet isomery to be maintained, finite-length phenacene ribbons have to contain an even number of hexagons. Mono- and diglyoxylation of chrysene and naphthalene leads to Perkin reactants that yield bismaleates which efficiently photocyclize to elongated [8], [10], [12] and [14]phenacene-tetracarboxylic esters. Their band gaps remain significantly larger than the value postulated for polyphenacene. Reaction with  $\alpha$ -branched amines gives the corresponding imides, which are significantly stronger electron acceptors than the esters. The obtained [12] and [14]phenacenes are the longest [*n*]phenacenes that have been synthesized to date<sup>3</sup>. Some of the phenacene-tetracarboxylic esters show a surprising liquid crystalline organization in the condensed state.

**References**

1. a) A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Symmetry* **2010**, 2, 1390; b) A. Graovac, I. Gutman, M. Randić, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6267; c) K. Fries, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 454, 121
2. Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 216803
3. The longest known phenacenes to date are [11]phenacenes: a) F. B. Mallory, K. E. Butler, A. Bérubé, E. D. Luzik, C. W. Mallory, E. J. Brondyke, R. Hiremath, P. Ngo, P. J. Carroll, *Tetrahedron.* **2001**, 57, 3715; b) F. B. Mallory K. E. Butler, A. C. Evans, E. J. Brondyke, C. W. Mallory, C. Yang, A. Ellenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2119.

## Apêndice B4



DOI: 10.1002/chem.201705084

**CHEMISTRY**  
 A European Journal  
 Full Paper

## Liquid Crystals

## Isomeric Column-Forming Esters and Imides with Varying Curvatures of the Aromatic Plane

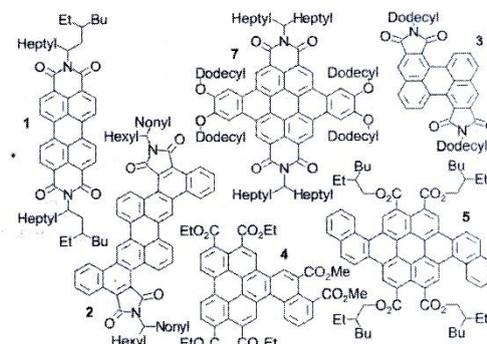
 Marli Ferreira,<sup>[a]</sup> Thamires S. Moreira,<sup>[a, b]</sup> Rodrigo Cristiano,<sup>[b]</sup> Hugo Gallardo,<sup>[c]</sup>  
 Ahmed Bentaleb,<sup>[a]</sup> Pierre Dechambenoit,<sup>[d]</sup> Elizabeth A. Hillard,<sup>[a]</sup> Fabien Durola,<sup>[a]</sup> and  
 Harald Bock\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** Dibenzo[*a*,*j*]coronene-tetracarboxylic alkyl esters and imides with either a centrosymmetric bis-*peri* substitution pattern or a polar bis-*ortho* substitution pattern form hexagonal columnar mesophases, which in the case of the imides persist at room temperature. The bis-*peri* isomers are obtained via a two-fold oxidative photocyclization; the bis-*ortho* isomers are accessed via a glyoxylic Perkin reaction of triphenylene and naphthalene building blocks. Steric congestion between the substituents and the adjacent benzo protrusion in the bis-*ortho* esters and imides leads to bending of the aromatic plane, which thus avoids twisting. These

isomers surprisingly show a more pronounced liquid crystalline behaviour than their non-bent bis-*peri* homologs, accommodating non-planarity with columnar order by slipped stacking. Whereas both types of ester and the bis-*peri* imide show an optical behaviour typical for perylene chromophores, the strongly bent bis-*ortho* imide distinguishes itself notably from them by its absorption spectrum. The electron acceptor strength of the isomeric diimides is found to differ, the hexagonal (*peri*) diimide having a 0.20 eV lower LUMO energy than the pentagonal (*ortho*) isomer.

## Introduction

Cyclic N-alkyl- or N-aryl-imide substituents are efficient electron-withdrawing groups that impart acceptor-type electronic behavior on polycyclic arenes, the most prominent examples of such materials being *N,N'*-disubstituted diimide derivatives of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid, which have found widespread use in organic electronics, for example, as alternatives to fullerene-based electron acceptors.<sup>[1]</sup> The N-alkyl or -aryl substituents allow tuning of the solubility, crystal packing and self-assembly without modifications on the arene core. Perylene diimides (PDIs) with branched alkyl substituents such as **1** (Scheme 1) are known to self-assemble into columnar mesophases,<sup>[2,3]</sup> which are of interest for their propensity to ex-



**Scheme 1.** Examples of known mesogenic (**1**, **2**, **4**, **7**) and nonmesogenic (**3**, **5**) imide and ester derivatives of perylene and related chromophores.<sup>[1, 5-9, 12, 13, 16]</sup>

hibit anisotropic charge transport,<sup>[4]</sup> and we have in the past developed a variety of di- and triimide derivatives of larger polycyclic arenes that form columnar mesophases over larger temperature ranges than PDIs and vary in bandgap and LUMO energy levels.<sup>[5-9]</sup>

Imides can be derived either from *ortho*- or from *peri*-dicarboxylic acids, the former giving rise to pentagonal, the latter to hexagonal rings such as in PDIs. It has been suggested that diimides with pentagonal substituents (such as **2**) tend to be less pronounced acceptors with higher LUMO energies than hexagonal diimides of comparable bandgap (such as **1**).<sup>[10]</sup> But

[a] Dr. M. Ferreira, T. S. Moreira, A. Bentaleb, Dr. E. A. Hillard, Dr. F. Durola, Dr. H. Bock  
 Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS  
 115, av. Schweitzer, 33600 Pessac (France)  
 E-mail: bock@crpp-bordeaux.cnrs.fr

[b] T. S. Moreira, Prof. R. Cristiano  
 Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba  
 CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba (Brazil)

[c] Prof. H. Gallardo  
 Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina  
 CEP 88040-900, Florianópolis, Santa Catarina (Brazil)

[d] Dr. P. Dechambenoit  
 Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux  
 115, av. Schweitzer, 33600 Pessac (France)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201705084>.