



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e estudo das propriedades térmicas e
ópticas de cristais líquidos contendo o heterociclo
1,2,4-oxadiazol**

Marília Gabriela Belarmino Cabral

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil

Outubro de 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e estudo das propriedades térmicas e
ópticas de cristais líquidos contendo o heterociclo
1,2,4-oxadiazol**

Marília Gabriela Belarmino Cabral*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção de título de Mestre em Química com área de concentração em Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cristiano

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB - Brasil
Outubro de 2013

C117s Cabral, Marília Gabriela Belarmino.

Síntese e estudo das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol / Marília Gabriela Belarmino Cabral.- João Pessoa, 2013.

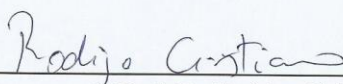
91f. : il.

Orientador: Rodrigo Cristiano

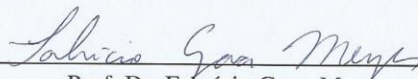
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

“Síntese e estudo das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol”

Dissertação de Mestrado de Marília Gabriela Belarmino Cabral
aprovada pela banca examinadora em 11 de outubro de 2013:



Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Fabrício Gava Menezes
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

***À VIDA, À FAMÍLIA E AOS AMIGOS,
DEDICO.***

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por todas as bênçãos a mim concedidas.

Ao professor Rodrigo Cristiano por sua orientação, paciência e ensinamentos grandiosos, os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho e para minha construção profissional.

Aos professores Zé Rodrigues, Júlio Santos Rebouças, Fabrício Gava por aceitarem fazer parte da banca avaliadora deste trabalho e por contribuírem com suas discussões valiosas.

Aos professores que fizeram parte da minha caminhada, seja inspirando como orientadores do saber, seja dando preciosos conselhos. Agradeço ao professor Mário Vasconcellos, Iêda Maria, Karen Weber, Sherlan Lemos, Juliana Alves (por sua amizade) e, mais uma vez, aos professores Zé Rodrigues e Júlio S. Rebouças.

Ao professor Ivan Bechthold do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina pelas medidas de DRX.

Ao professor Júlio S. Rebouças e aluna Clarissa Maia pela medidas de absorção.

Ao professor Ércules e aluno Israel pelas medidas de fluorescência.

À técnica Lúcia pelas análises térmicas. Também agradeço pelas conversas.

À CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À PPGQ-UFPB e aos seus funcionários.

Aos colegas de pesquisa Sandro, Andrezza, P.H., Rafael, Fabíola, Welisson, Thamires e Juliana por colaborarem com esse trabalho e me apoiarem. Por sempre discutirem os assuntos abordados na nossa pesquisa.

Aos amigos e colegas de todos os laboratórios por sempre ser um grupo muito unido, ajudando e deixando serem ajudados. Pela

amizade, agradeço - LPBS: Heli, Cláudia e seus meninos, Roxana e Belle, a novata; CASA: Clarissa, Israel, "Maria" Jacqueline, Geórgia, Natália, Elaine, Hugo, Ferreira, Dáriston e ao argentino Gastón; LASOM: Fábio, Ramon, Suervy, Wagner, Chico; LACOM: Juliana, Laís, Suelen, Arnária, Aninha, Kiko; LASOB: João, Poly; LCQC: Higo, Ítalo. LAQA: Karla, Dani e seu marido argentino Mati, Willy (por suas doses homeopáticas de café que enriqueciam meus estudos), Cleilson, Ivson, Eduardo, Sófacles; e por último, mas não menos importante ao pessoal do AGr: Danilo, Michelle, Alex, Chuchu, Daniela, Tâmara e Heltinho.

Aos amigos que me apoiaram: Clara, Dani, Marília, Karla, Lucas, Matheus Maia, Fernanda, Ana Carolina, Leo, Pedro, Filipe e Juliana, Erick e Rossana. Grata pelos anos de amizade e brigar comigo quando é preciso.

Finalmente, agradeço à minha família por me apoiar nas minhas decisões, por me guardar. À minha mãe batalhadora Val, ao meu pai Roberto e ao meu irmão Miguel, tios, tias, primos, avós e avô que sempre entenderam quando não podia vê-los.

À minha companheira de vida, Clarissa Maia. Grata por sempre está comigo e por todos esses anos ao meu lado, sempre me segurando.

“Você tem que estar preparado para se queimar em sua própria chama: como se renovar sem primeiro se tornar cinzas?”

Nietzsche em Assim falou Zaratrusta

SUMÁRIO

A. RESUMO.....	iii
B. ABSTRACT.....	iv
C. LISTA DE FIGURAS.....	v
D. LISTA DE TABELAS.....	viii
E. LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
1. Introdução.....	2
1.1 A Natureza Líquido Cristalina.....	3
1.1.1 Classificação dos cristais líquidos.....	3
1.1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos.....	4
1.1.1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	4
1.1.1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos colunares.....	5
1.1.1.2Cristais líquidos liotrópicos.....	6
1.1.1.3 Cristais líquidos anfotrópicos.....	6
1.1.2 Relações estrutura/propriedades mesomórficas.....	8
1.1.3 Técnicas para caracterização das fases líquido cristalinas.....	12
1.1.3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada.....	12
1.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	13
1.1.3.3 Difração de Raios-X.....	14
1.2 Heterociclos e suas Influências no Comportamento Líquido Cristalino.....	14
2. Objetivos.....	18
2.1 Objetivos gerais.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. Resultados e Discussões.....	20
3.1 Planejamento Estrutural dos Mesógenos.....	20

3.2 Síntese e Caracterização.....	22
3.2.1 Preparação de Intermediários.....	23
3.2.2 Síntese dos Compostos Finais contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazóis.....	25
3.3 Propriedades Óticas.....	31
3.4 Propriedades Térmicas e Perfil Líquido Cristalino.....	34
4. Conclusões e Perspectivas.....	45
5. Seção Experimental.....	49
5.1 Materiais.....	48
5.2 Caracterização e Instrumentação.....	48
5.3 Sínteses.....	49
6. Referências.....	58
ANEXOS	67

A. RESUMO

Com o intuito de entender quais fatores estruturais influenciam a exibição do fenômeno líquido cristalino, duas séries de moléculas baseadas na estrutura 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol foram sintetizadas e suas propriedades térmicas e óticas foram investigadas. As moléculas-alvo continham uma longa cadeia alifática em uma das extremidades e grupos polares e/ou polarizáveis na outra (NO_2 , F, Cl, Br, I) e suas estruturas foram caracterizadas por técnicas espectrométricas de IV, RMN ^1H e ^{13}C . Os estudos das propriedades óticas foram realizados através de seus espectros de absorção UV-vis e emissão em solução. Resultados indicaram que a transição principal envolvida na absorção de luz é π - π^* , revelando a conjugação direta do heterociclo 1,2,4-oxadiazol. As propriedades térmicas dos compostos finais foram estudadas através de MOLP, DSC e difração de raios-X. Todos compostos finais apresentaram fases líquido cristalinas, em especial SmA e N. Destacam-se os compostos contendo grupo NO_2 , os únicos que apresentaram mesofases enantiotrópicas com ampla faixa (40°). Os compostos com substituinte halogênio exibiram apenas fases líquido cristalinas monotrópicas, que são por natureza, metaestáveis. Os resultados confirmam a importância de um alto momento dipolar em uma das extremidades da molécula para geração de nanoestruturas lamelares. Neste trabalho, também exploramos o tamanho da cadeia, onde a série com a maior cadeia exibiu apenas mesofases lamelares, mais organizadas. Além disso, os compostos apresentaram fases líquido cristalinas que exibiram alinhamento homeotrópico espontâneo e boa estabilidade térmica (temperatura de decomposição em torno de 320°C).

B. ABSTRACT

To understand the structural factors that affect the formation of liquid crystal phase, two molecular series based on the structure of 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazole were synthesized and their thermal and optical properties investigated. The target compounds contain a long alkyl chain at one end and of the aromatic rigid portion, and a polar or polarizable group (NO_2 , F, Cl, Br, I) on the other side. These compounds had their chemical structures characterized by spectrometric methods (IR, ^1H and ^{13}C NMR). We performed an investigation of the optical properties in solution by UV-vis absorption and emission spectroscopy. Results indicated the main electronic transition involved is $\pi\text{-}\pi^*$, revealing a direct conjugation of the 1,2,4-oxadiazole ring. Thermal stability and mesomorphic properties of the final products were studied by MOLP, DSC and X-ray diffraction. All final compounds exhibited liquid crystalline phases, in special SmA and N. Molecules containing NO_2 terminal group showed a wide range of enantiotropic SmA phase (40 °C). We found that the molecules possessing a halogen substituent only present monotropic liquid crystalline phases, that is, these phases can only be observed on cooling the samples, therefore they are naturally metastable. The results confirm the importance of a high dipole moment at one extremity of rigid core in generating lamellar nanostructures. The length of terminal alkyl chain was varied from 10 to 12 carbon atoms to study its influence in the phase stability. We found that the stability of lamellar nanostructures increased with the increasing length of the alkyl chain. In addition, the liquid crystalline phases for these compounds exhibit a spontaneous homeotropic alignment and a good thermal stability with temperature of decomposition above 320°C.

C. LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Organização molecular com moléculas em forma de bastonetes na fase cristalina (Cr), nas fases líquido cristalinas esmética (Sm) e nemática (N) e na fase isotrópica (Is).....	5
Figura 1.2 - (a) Anisotropia da molécula em forma de bastão. (b) Típica estrutura de um mesógeno calamítico. A e B = grupos rígidos; C = Grupos conectores; X e Y = grupos terminais; L = Grupos laterais.	8
Figura 1.3 - Exemplo de molécula que segue a estrutura necessária para exibição de mesofases. Fases esméticas são observadas e suas temperaturas de transição <u>1</u>	9
Figura 1.4 - (a) anisotropia discótica. (b) Exemplo de molécula com forma de disco (<i>disk-like</i>) que segue a estrutura necessária para exibição de mesofases.....	10
Figura 1.5 - Exemplo de uma molécula de cristal líquido com forma não convencional de banana.....	11
Figura 1.6 – Exemplo de uma molécula que tem forma bowl-like e exibe propriedades líquido cristalinas.....	11
Figura 1.7 – Molécula com propriedades líquido cristalinas e ferroelétricas contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol. ²⁸	14
Figura 1.8 – Figura 1.8 – Moléculas com diferentes heterociclos com propriedades líquidas cristalinas distintas.....	15

Figura 1.9 – Molécula com propriedades líquido cristalinas contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol e diferentes grupos terminais.....	16
Figura 3.1 - Estrutura base das moléculas-alvos projetadas.....	18
Figura 3.2 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto 3a em DMSO- d_6 com atribuição.....	25
Figura 3.3 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto 6a-Cl em CDCl_3 com atribuição.....	28
Figura 3.4 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto 6a-Cl em CDCl_3	29
Figura 3.5 - Espectro de absorção eletrônica dos compostos da série 6b-X . Solução 1×10^{-6} M em CH_2Cl_2	31
Figura 3.6 – Espectros de emissão eletrônica dos compostos da série 6b-X . Solução 1×10^{-6} M em MeCN.....	33
Figura 3.7 - Termogramas obtidos por análise de DSC durante o segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ mostrando a transições de fase dos compostos finais. Cr = cristal, SmA = esmética A, N = nemática, Iso = líquido isotrópico.....	36
Figura 3.8 - Transições de fase observadas por MOLP no resfriamento.....	37
Figura 3.9 - Fotomicrografia obtidas por MOLP (33x) durante resfriamento do composto 6a-NO₂ a) Crescimento bastonetes da fase SmA (transição Is-SmA), $T=150^\circ\text{C}$; b) Fase SmA, $T=130^\circ\text{C}$;	

c) Fase Cristalina, T= 115°C.....	39
--	-----------

Figura 3.10 - Fotomicrografia obtidas por MOLP (33x) durante resfriamento do composto 6a-Cl. a) Fase N, T=100°C; b) Transição N-SmA com alinhamento homeotrópico (porção escura), T=97°C; c) Fase SmA, T= 90°C	41
---	-----------

Figura 3.11 - a) Difratoograma correspondente a mesofase esméctica A sob uma temperatura de 150°C exibida no composto 6a-NO₂. b) Organização molecular sugerida para a formação da fase lamelar.....	43
--	-----------

D. LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1 - Rendimentos dos compostos finais.....	31
Tabela 3.2 - Polaridade dos solventes apróticos e próticos.....	32
Tabela 3.3 - Propriedades óticas dos compostos finais.....	32
Tabela 3.4 - Transições e estabilidade térmica dos compostos finais.....	35

E. LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cr	Cristal
CLT	Cristais líquidos termotrópicos
Col	Mesofase colunar
Col_h	Fase colunar hexagonal
Col_r	Fase colunar retangular
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
CL	Cristal líquido
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difratometria de raios-X
ϵ	Absortividade molar
FGI	Do inglês, Functional Group Interconversion
Iso	Líquido isotrópico
Is	Fase isotrópica
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
LCA	Ácido litocólico
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
N	Mesofase nemática
N_D	Mesofase nemática discótica
P.f.	Ponto de fusão
Rend.	Rendimento
RMN	Ressonância magnética nuclear
Sm	Mesofase esmética
SmA	Mesofase esmética A
SmC	Mesofase esmética C
SmC*	Mesofase esmética C quiralw
Sm_D	Mesofase esmética discótica
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
T	Temperatura

TGA	Análise termogravimétrica
TBAB	Brometo de tetrabutilamônio
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta visível
5CB	Ácido 4-n-pentil-4'-cianobifenil

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

O interesse pela compreensão físico-química do fenômeno de auto-organização molecular apresentado pelos cristais líquidos, bem como a síntese de novas moléculas com novas funcionalidades e que sejam capazes de exibirem esse fenômeno vêm crescendo devido à sua ampla aplicabilidade tecnológica¹, principalmente na área de nanotecnologia, as quais incluem preparação de nanopartículas, *design* de biosensores², entre outros. Propriedades físico-químicas e interações intermoleculares tais como: eletrostáticas, ligação de hidrogênio, empilhamento π - π e forças de van der Waals, são fatores importantes a serem estudados para o entendimento comportamental das moléculas em seu ambiente.

O planejamento molecular tem um papel fundamental, pois a funcionalização e o controle de propriedades ocorrem a nível molecular. A funcionalização pode se dar, por exemplo, pela introdução de heterociclos que poderão conferir propriedades importantes, como alta luminescência.³

Moléculas de cristais líquidos contendo unidades de 1,2,4-oxadiazol e sítios funcionais tais como hidroxila ou grupos polares, em sistemas conjugados, podem gerar estruturas uniformemente organizadas e dinâmicas com luminescência polarizada, e se essas forem capazes de exibir alinhamento homeotrópico espontâneo são interessantes modelos para estudo de transporte de carga, absorção e luminescência polarizada, devido a deficiência eletrônica desse heterociclo.⁴ Derivados de 1,2,4-oxadiazóis têm sido alvos de estudos em aplicações na química medicinal como agente anticancerígeno.⁵ Embora esses heterociclos tenham potencial para aplicações também na área de materiais avançados⁶, não se tem amplos estudos em termos de suas propriedades como tais materiais.

1.1 A Natureza Líquido Cristalina

Os cristais líquidos são considerados um tipo de fluido complexo, categoria essa, onde fluidos com propriedades de auto-organização se encontram, como por exemplo, organogéis e suspensões.⁷

A diferença primordial entre os três mais conhecidos estados da matéria (sólido, líquido e gasoso) é o grau de ordem molecular que está diretamente relacionada com a temperatura e pressão do meio exterior. Porém, em 1888, Friedrich Reinitzer observou um fenômeno até então desconhecido, onde o aquecimento do composto benzoato de colesterila levava a fusão resultando em um líquido turvo e com o aumento da temperatura se tornava um líquido translúcido, sendo assim descoberto um quarto estado da matéria, um estado condensado intermediário entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico chamado de estado líquido cristalino por Lehmann.⁸

Uma explicação para as fases formadas neste estado intermediário, as mesofases, reside no fato de que as moléculas de cristal líquido têm sempre estrutura anisotrópica, ou seja, têm pelo menos um dos seus eixos muito mais alongado que os outros. Na descrição das fases tradicionais apenas o grau de ordem posicional era considerado. Devido à forma anisotrópica das moléculas de cristal líquido tem-se que considerar também a ordem na orientação no material.⁹

1.1.1 Classificação dos Cristais Líquidos

Os materiais que apresentam fases líquido cristalinas se dividem em três grandes categorias de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase: os termotrópicos, os liotrópicos e anfotrópicos.

1.1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são constituídos por moléculas que possuem anisotropia elevada que tem a temperatura como parâmetro importante nas transições de fases. A unidade geradora do mesomorfismo é a própria molécula. Os primeiros estudos sobre as propriedades líquido cristalinas foram com materiais que se adequavam a essa classe.

Esse tipo de cristal líquido pode ser ainda subdividido em grupos de acordo com a sua estrutura e arranjos moleculares, sendo os mais comuns os calamíticos, estruturas com forma de bastão, e discóticos, forma de disco.

1.1.1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos são geralmente observados em dois tipos de mesofases, a nemática (N) e a esmética (Sm). Na fase nemática, as moléculas têm liberdade deslizarem entre si, onde não há ordem posicional dos centros de massa, mas há ordem orientacional. Entretanto, na fase esmética há grau de ordem posicional com a formação de lamelas, assim como orientacional. A Figura 1.1 mostra as possíveis organizações moleculares para os calamíticos.

Em uma fase esmética, as moléculas estão orientadas paralelamente ou inclinada em relação à camada normal. Duas fases esméticas, chamadas esmética A e esmética C, adquiriram uma importância especial e são relativamente bem compreendidas. As moléculas têm alguma liberdade para se movimentarem dentro das camadas, mas muito menos livres para se moverem entre as camadas quando comparadas com a fase nemática. Existem várias fases diferentes de fases esméticas que são determinadas pelo ângulo de inclinação que o vetor n diretor faz com o vetor normal Z (Figura 1.1). A mais simples é o

esméctica A, uma fase ortogonal, ou seja, vetor n diretor paralelo à ao vetor normal. Um comportamento característico das mesofases ortogonais, como por exemplo, SmA e N é um alinhamento homeotrópico, ou seja, quando as moléculas estão alinhadas ao longo do eixo Z, perpendicular ao plano XY analisado.¹⁰

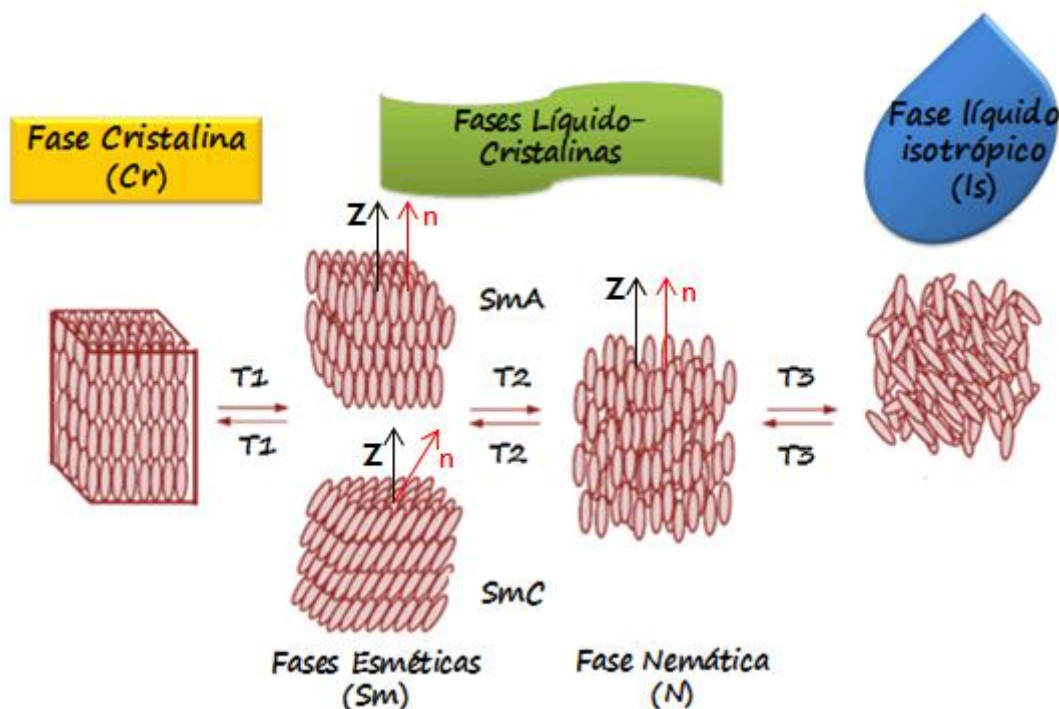


Figura 1.1 - Organização molecular com moléculas em forma de bastonetes na fase cristalina (Cr), nas fases líquido cristalinas esméctica (Sm) e nemática (N) e na fase isotrópica (Is).

1.1.1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos colunares

Os cristais líquidos discóticos ou cristais líquidos colunares tem como suas principais mesofases a fase nemática discótica (N_D), esméctica discótica (Sm_D) e a fase colunar (Col).

Na fase colunar os discos apresentam além da ordem orientacional, características da nemática, uma ordem posicional, se organizando dentro de uma mesma coluna resultando em sobreposição dos orbitais do tipo π ,

podendo ser boa para transporte de carga ao longo do eixo da coluna.¹¹ As colunas podem se auto-organizar de maneira a formar um hexágono ou um retângulo formando assim as fases colunar hexagonal (Col_h) e retangular (Col_r). Esses alinhamentos têm sido alvos de muitos estudos devido a sua aplicabilidade.¹²

1.1.1.2 Cristais líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos têm suas fases formadas dependentes da concentração do soluto em relação ao solvente e da temperatura que a mistura é submetida. Moléculas anfifílicas que na presença de um solvente, nanosegregam e formam as chamadas micelas que são as unidades geradoras do mesomorfismo. Esse tipo de cristal líquido tem muita importância biológica, estão presentes, por exemplo, nas as bicamadas fosfolipídicas das membranas celulares.

As micelas que são capazes de gerar fases líquidos cristalinas foram utilizadas recentemente em estudos realizados para detectar o ácido litocólico (LCA), um ácido biliar secundário que está ligado a doenças gastrointestinais. No processo de detecção do ácido LCA, esse adsorvia na interface 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB)/Água, substituindo o surfactante (5CB) e modificando assim a mesofase exibida anteriormente.¹³

1.1.1.3 Cristais líquidos anfotrópicos

Essa classe é chamada de anfotrópico, pois carrega a natureza dos termotrópicos, ou seja, dependência da temperatura no tipo de mesofase exibida, e dos liotrópicos, pois apresentam a nanosegregação por diferentes moléculas anfifílicas, porém sem a colaboração de um solvente.¹⁴ É uma classe cujas unidades geradoras são capazes de exibir

estruturas um pouco mais complexas quando comparada com as outras classes.

Um dos materiais bastante conhecido por formar essa classe de cristal líquido são chamados blocos copoliméricos, onde dois polímeros quimicamente diferentes segregam naturalmente devido a ligações não-covalentes gerando mesofases que irão depender da proporção de cada um.¹⁵

1.1.2 Relações estrutura/propriedades mesomórficas

A origem das propriedades líquido cristalinas, ou propriedades mesomórficas, podem ser atribuídas a elementos fundamentais na constituição química como anisotropia geométrica, interações dipolo-dipolo e moléculas altamente polarizáveis.⁹

O tipo de cristal líquido que pode ser observado depende da estrutura das moléculas constituintes ou grupos de moléculas. Alguns parâmetros como temperatura e solvente, também influenciam nos fenômenos e transições entre os cristais líquidos.

Em geral, a geometria molecular dos cristais líquidos que tem a temperatura como parâmetro importante, os cristais líquidos termotrópicos, segue determinadas características estruturais, podendo ser representada da forma mostrada na Figura 1.2.

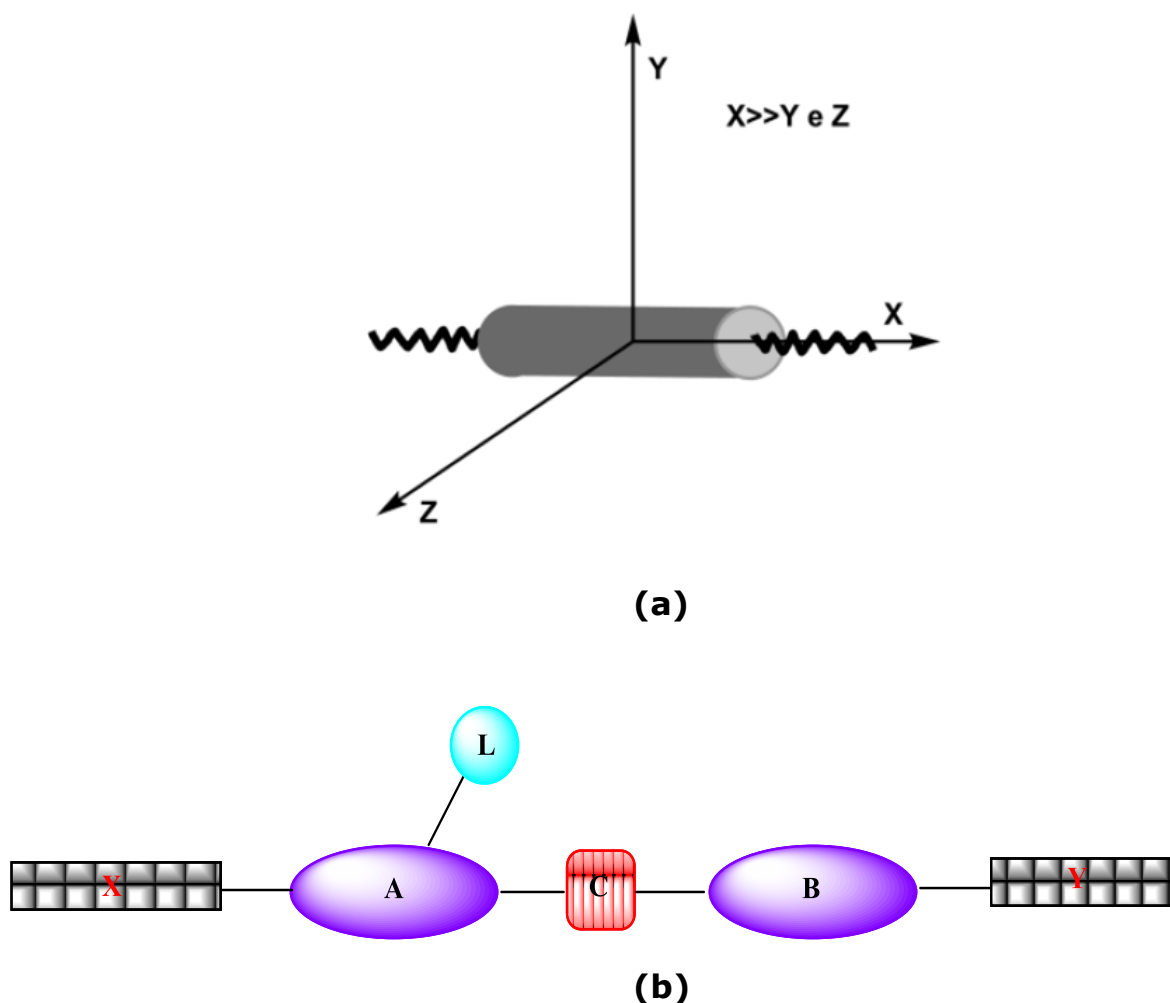


Figura 1.2 – (a) Anisotropia da molécula em forma de bastão. **(b)** Típica estrutura de um mesógeno calamítico. **A** e **B**= grupos rígidos; **C**= Grupos conectores; **X** e **Y**= grupos terminais; **L**= Grupos laterais.

Os grupos rígidos **A** e **B** (anéis aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos) são altamente polarizáveis e determinantes da estrutura na forma de bastão, onde os estudos realizados em mesógenos, como são chamadas as moléculas capazes de exibirem os fenômenos líquidos cristalinos, com grupos heterocíclicos sugerem que o efeito dominante do heteroátomo é produzir mudanças nas interações entre as moléculas, afetando a polarizabilidade e polaridade da mesma. O grupo conector **C** (iminas, azos, ésteres), geralmente contém ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, conservando a rigidez e a linearidade da

molécula. Os grupos terminais **X** e **Y** podem ser cadeias alifáticas, como aquil, alcóxi, ou grupos compactos, como nitro, ciano ou halogênios, dando maior ou menor mobilidade e polaridade à molécula. O grupo lateral **L** (CH_3 , NO_2 , CN , Cl) confere novas propriedades à molécula a partir do momento dipolar associado. A introdução de grupos que alterem a polaridade molecular em estruturas de mesógenos tem como objetivo alterar a interação molecular favorecendo a formação da mesofase. Esse tipo de estrutura gera os chamados cristais líquidos calamíticos, que tem forma de bastão.¹⁶ Na Figura 1.3 é mostrado um exemplo de uma molécula que apresenta propriedades líquido cristalinas e que possui este tipo de estrutura: os grupos rígidos, anéis aromáticos; o grupo conector, um éster; grupos terminais alcóxidos, uma extremidade com uma ligação dupla no final da cadeia e a outra com um carbono quiral, o qual confere uma mesofase quiral esméctica C (SmC^*), e grupo éster; grupo lateral NO_2 influenciando no momento dipolar.¹⁷

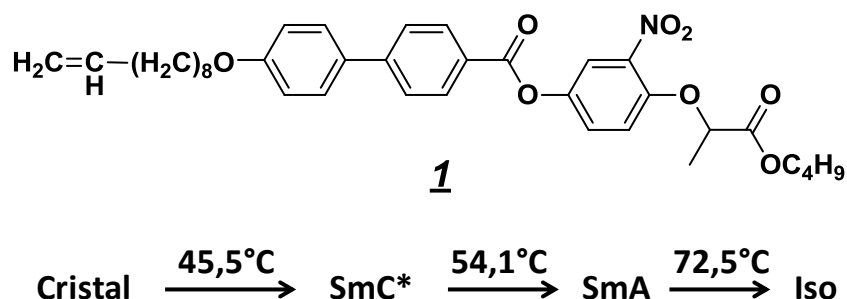
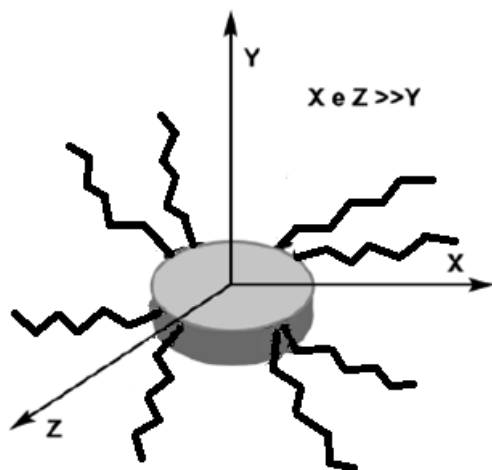


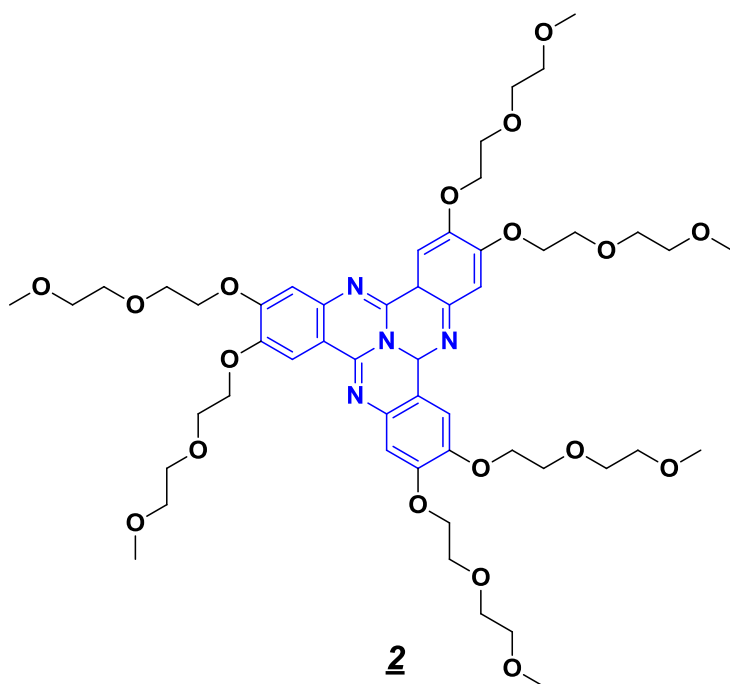
Figura 1.3 - Exemplo de molécula que segue a estrutura necessária para exibição de mesofases. Fases esmécticas são observadas e suas temperaturas de transição **1**.¹⁷

A formação de um típico mesógeno discótico, geralmente inclui um núcleo aromático central, núcleo rígido, e três a oito cadeias alquílicas flexíveis periféricas, fazendo com que a molécula possua os eixos X e Y muito maiores que o eixo Z.¹⁸ Na Figura 1.4 é exposta uma molécula que foi estudada em termos de alinhamento e formação de monocamada

estável de Langmuir em diferentes superfícies e condições como pressão.¹⁹



(a)



(b)

Figura 1.4 – (a) anisotropia discótica. (b) Exemplo de molécula com forma de disco (*disk-like*) que segue a estrutura necessária para exibição de mesofases.¹⁹

Novos tipos de mesofases têm surgido em moléculas em formas não convencionais como banana²⁰ (Figura 1.5), *bowl-type* (tigelas) (Figura 1.6)²¹, entre outros, os quais vem atraindo muita atenção nos últimos anos.

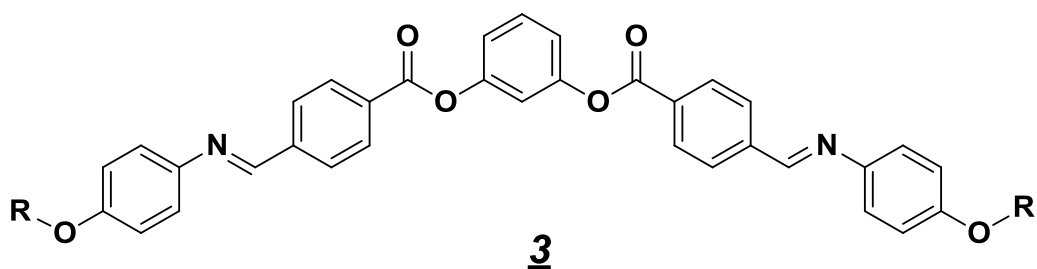


Figura 1.5 - Exemplo de uma molécula de cristal líquido com forma não convencional de banana.²⁰

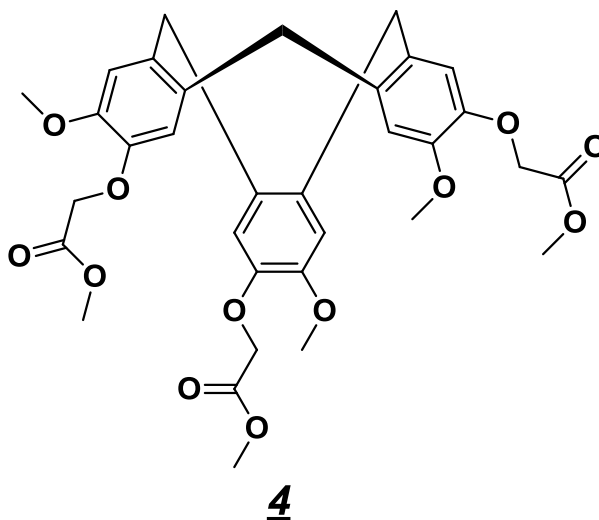


Figura 1.6 - Exemplo de uma molécula que tem forma bowl-like e exibe propriedades líquido cristalinas.²¹

1.1.3 Técnicas para caracterização das fases líquido cristalinas

O estudo de comportamento líquido cristalino, identificação e caracterização das mesofases, é realizado por meio de técnicas via análise térmica. Os cristais líquidos podem apresentar fases enantiotrópicas quando exibem mesofases tanto no aquecimento quanto resfriamento ou apresentar um comportamento metaestável, ou seja, fases monotrópicas exibidas apenas no resfriamento.

Quando temos um possível mesógeno em mãos, a primeira técnica que utilizamos é a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) vinculada a um sistema de aquecimento, que permite a observação de texturas características de cada mesofase e suas transições. Outras técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raios-X (DRX) com temperatura variada são importantes para confirmação do mesomorfismo.

1.1.3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é uma técnica essencial para a caracterização de materiais mesogênicos. O reconhecimento das mesofases é feito por meio da comparação das imagens das texturas exibidas pela amostra com as texturas típicas de cada mesofase existentes na literatura.²²

Esta técnica está fundamentada no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos cristalinos e os cristais líquidos (CLs), apresentam a propriedade de alterar o plano de polarização da luz que atravessa estes materiais. Esta propriedade física é conhecida como birrefringência ou anisotropia óptica. A anisotropia óptica, advinda do estado cristalino, pode interferir no caminho dos componentes da luz polarizada que atravessa a amostra formando textura. Em uma textura

podemos ter regiões claras e escuras, o que pode significar que as moléculas estão alinhadas perpendicularmente no plano analisado (fenômeno homeotrópico). Uma região escura também pode ser observada no ponto conhecido como temperatura de clareamento, onde as moléculas transição para o estado isotrópico.²³

1.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Essa técnica é baseada na variação de entalpia do sistema necessária para transformação física. Durante o aquecimento (ou resfriamento) toda absorção ou liberação de energia é compensada pela referência, mantendo assim o equilíbrio através de um deslocamento da linha de base. As diferenças no fluxo de calor são analisadas pelo aparelho, resultando em picos referente às transições endo (absorção de energia) ou exotérmicas (liberação de energia).²⁴

A intensidade na mudança de entalpia durante a transição de fase revela o tipo de mudança que ocorre em nível de ordem molecular entre as fases. A transição do sólido cristalino para o líquido isotrópico ocorre geralmente com uma diferença de entalpia grande devido ao fato das moléculas se encontrarem em um estado bem organizado passando para um estado desorganizado, requerendo uma energia maior do sistema. Enquanto que em uma transição líquido cristalina para o estado líquido isotrópico é muito menor, pois o ordenamento das moléculas na mesofase não é tão grande, requerendo menor energia do sistema para sofrer a transição para um estado mais desorganizado que é o isotrópico.

Embora esta técnica não revele a natureza da mesofase, apresenta-se muito útil quando usada em conjunto com outras técnicas, tais como MOLP e DRX.

1.1.3.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X com temperatura variada (DRX), é outra técnica muito útil que complementa as observações feitas por MOLP e DSC, pois, dá informações relacionadas à organização molecular na mesofase. Devido à ordem posicional que os mesógenos apresentam nas suas mesofases é possível aplicar a lei de Bragg, a qual é empregada para sólidos cristalinos para medir as distâncias entre os planos atômicos. Essa lei é expressa matematicamente de acordo com a Equação 1.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

onde, n é um número inteiro determinando a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raios-x; d é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento.

As posições dos picos de difração no espectro de DRX fornecem informações sobre o tipo de organização dos mesógenos em suas respectivas mesofases. As posições na região de baixo ângulo estão reciprocamente relacionadas às distâncias entre os planos moleculares como, por exemplo, no espaçamento entre as camadas. A reflexão na região de alto ângulo é atribuída à ordem de curto alcance entre as moléculas vizinhas da cada camada.²⁵

1.2 Heterociclos e suas influências no comportamento líquido cristalino

O planejamento e a síntese de novos materiais funcionais avançados que possuam propriedades como luminescência e semicondução são alvos de estudos sobre a relação estrutura/propriedade e aplicabilidade de tais materiais. A introdução de heterociclos é uma

interessante estratégia para a funcionalização de novos mesógenos, pois conduz a propriedades físico-químicas extremamente importantes como, por exemplo, alta luminescência²⁶ e a ferroeletricidade²⁷. Estudos revelam interesse em moléculas que apresentam tais propriedades. Tschiersk e colaboradores²⁸ investigaram a relação estrutura/propriedade ferroelétrica das moléculas do tipo **5** que se mostrou eficiente (Figura 1.7), variou-se **R** com anéis aromáticos ou ciclohexanos e o grupo espaçador **m** (**m**=0 ou **m**=1).

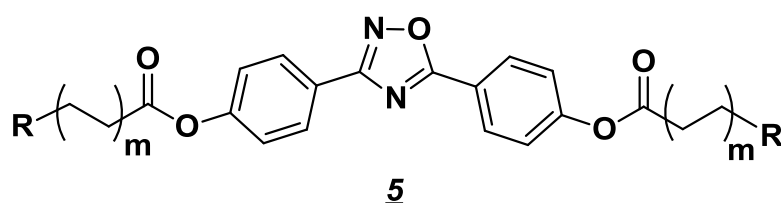


Figura 1.7 – Molécula com propriedades líquido cristalinas e ferroelétricas contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol.²⁸

Um heterociclo no centro rígido pode permitir uma mudança de geometria molecular e de polarização, resultando em uma forte influência sobre suas propriedades físicas e comportamento mesomórfico. Além disso, a presença de heteroátomos mais polarizáveis que o carbono, como átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, dispostos em uma distribuição não-simétrica, favorece a formação de um momento de dipolo lateral levando a diferentes comportamentos líquido cristalinos que podem ser atribuídos a polaridade de cada anel somando as curvaturas moleculares que são produzidas pelos mesmos (Figura 1.8).²⁹

O anel 1,2,4 oxadiazol, um bom grupo elétron retirador (GRE), frente a outros heterociclos mostra-se como um interessante heterociclo, pois proporciona propriedades físico-químicas extremamente atraentes aos mesógenos devido à sua distribuição assimétrica.³⁰ Gallardo *et al.*³¹ e Cristiano *et al.*³² utilizaram a reação de Sonogashira para sintetizar

moléculas não simétricas com uma estrutura tipo bastão de *hockey* com anéis 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol, respectivamente.

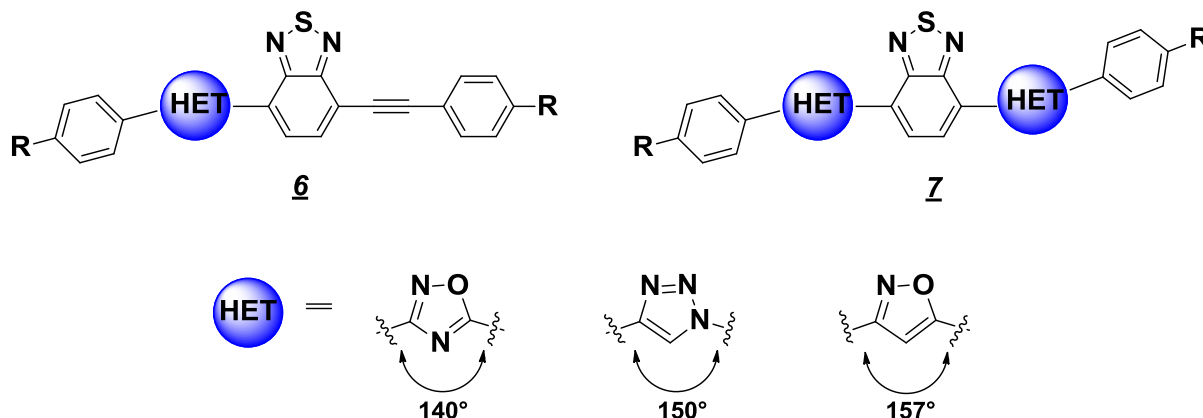


Figura 1.8 – Moléculas com diferentes heterociclos com propriedades líquidas cristalinas distintas. ²⁹

Gallardo e Begnini³³ descreveram a síntese e as propriedades líquido cristalinas de séries homólogas de derivados de 1,2,4-oxadiazol. A mudança dos grupos terminais polarizáveis e a introdução do anel heteroaromático no lugar da fenila na porção rígida levou a mudanças consideráveis no comportamento mesomórfico (Figura 1.9).

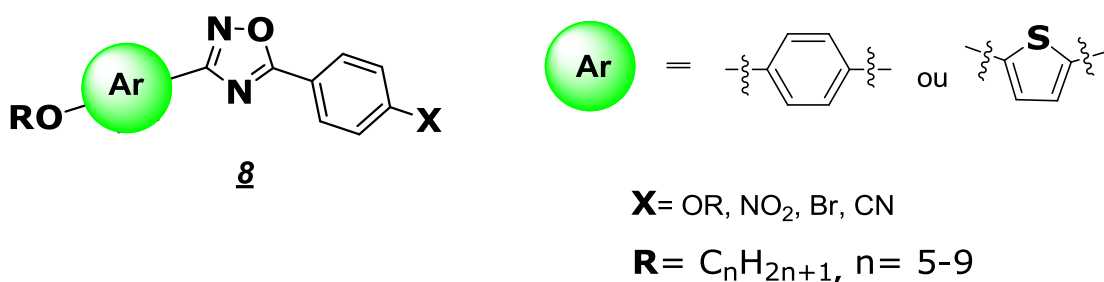


Figura 1.9 – Molécula com propriedades líquido cristalinas contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol e diferentes grupos terminais. ³³

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral desse trabalho envolve a busca pela compreensão de fatores que contribuem para a exibição do fenômeno líquido cristalino. A abordagem envolve a síntese de novos materiais orgânicos nanoestruturados com elevada conjugação π , moléculas baseadas na estrutura do 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol e sua completa caracterização. O dipolo lateral e a forma anisotrópica dessas moléculas podem gerar fases líquido-cristalinas, principalmente fases lamelares.

2.2 Objetivos específicos

São os objetivos específicos desse trabalho:

- ✓ Sintetizar moléculas baseadas na estrutura do 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol contendo uma longa cadeia alifática em uma das extremidades e grupos polares e/ou polarizáveis na outra (NO_2 , F, Cl, Br, I) onde se pode variar o comprimento da cadeia alifática e o grupo polar ou polarizável.
- ✓ Caracterizar os intermediários sintéticos bem como os produtos finais através de técnicas como, espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono (RMN ^{13}C , APT) e CG-MS.
- ✓ Analisar as propriedades térmicas dos materiais obtidos usando técnicas de MOLP, DSC e TGA.
- ✓ Estudar as propriedades óticas por técnicas de absorção no UV e fluorescência em solução.

Capítulo 3

**RESULTADOS E
DISCUSSÕES**

3. Resultados e Discussões

3.1 Planejamento estrutural dos mesógenos

Mesógenos uniaxiais (eixo $x \gg y$ e z) foram projetados baseados na estrutura 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol (Figura 3.1), objetivando a obtenção de cristais líquidos do tipo calamíticos (forma de bastonetes) capazes de gerar fases lamelares.

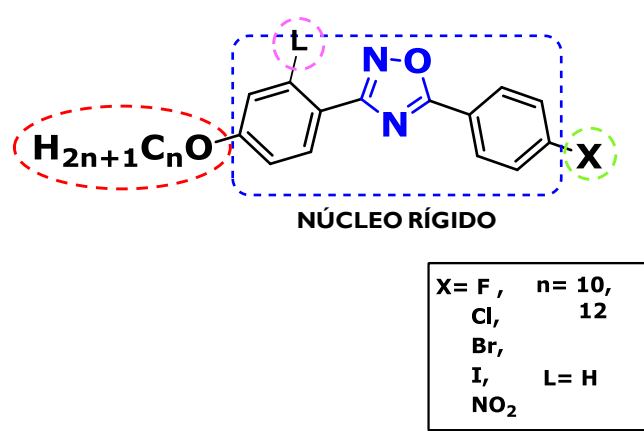


Figura 3.1 - Estrutura base das moléculas-alvos projetadas

Duas séries homólogas foram propostas: **6a-X** ($X = F, Cl, NO_2$) e **6b-X** ($X = F, Cl, Br, I, NO_2$).

O anel 1,2,4-oxadiazol é inserido no centro do núcleo rígido, conferindo uma curvatura molecular, com uma estrutura tipo bastão de *hockey*.³¹ O dipolo lateral dos átomos de nitrogênio e oxigênio do heterociclo, assim como aquele presente na ligação éter numa extremidade, e halogênio ou nitro na outra, facilita as interações laterais intermoleculares, estabilizando as fases lamelares.

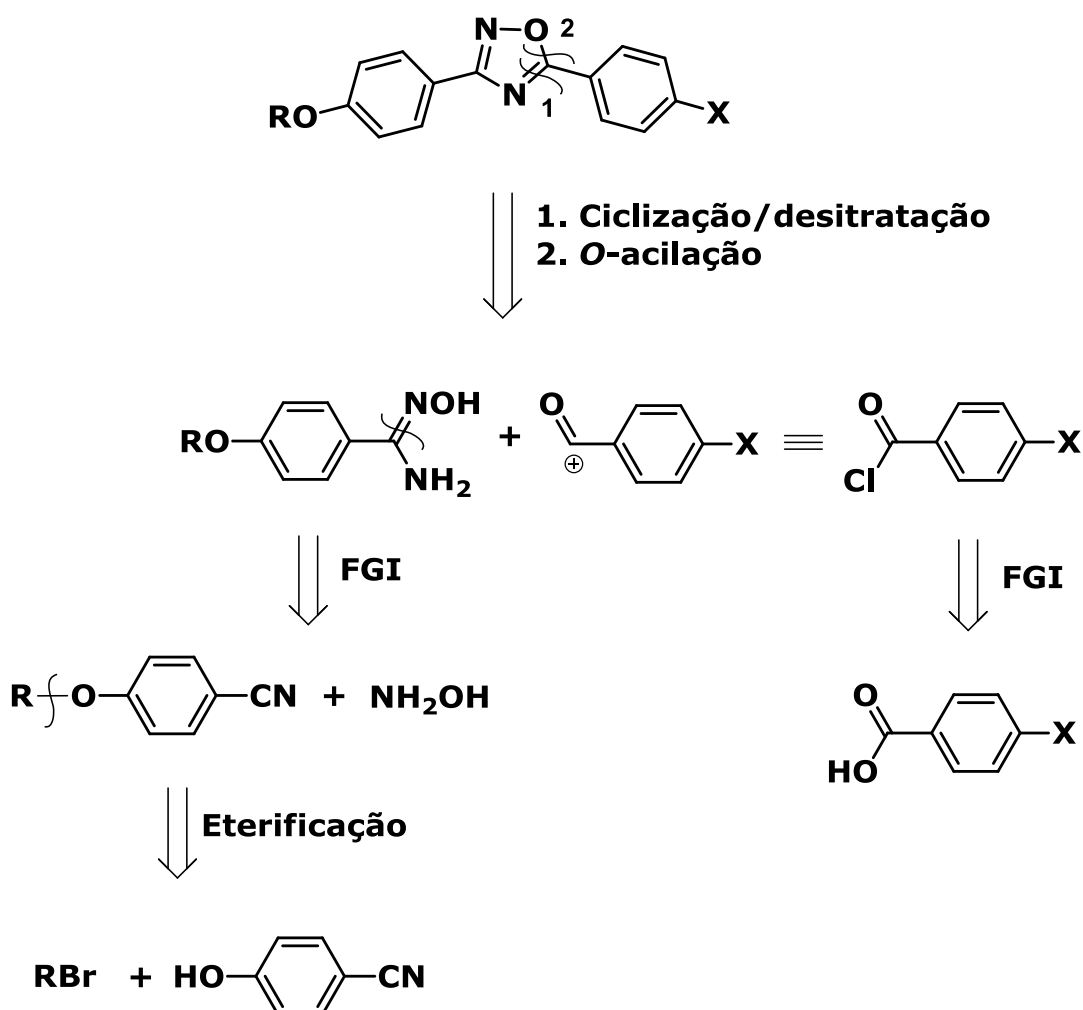
Para garantir uma anisotropia, conectou-se em uma das extremidades do núcleo rígido, através de um grupo funcional éter, cadeias alquílicas flexíveis contendo 10 e 12 carbonos. Na outra extremidade, foram ligados substituintes polares tais como I, Br, Cl,

F, NO₂ a fim de compreender melhor a relação entre a estrutura química e o comportamento mesomórfico. A introdução de grupos que alterem a polaridade molecular em estruturas de mesógenos tem como objetivo alterar a interação molecular favorecendo ou desfavorecendo a formação da mesofase.

Preferimos, a princípio, não introduzir grupos funcionais laterais, **L**, para que pudéssemos entender melhor a estrutura base e, por conseguinte, adicioná-los em posteriores estudos.

No Esquema 3.1 é mostrada uma breve análise retrossintética que foi realizada a fim de guiar a uma proposta de síntese viável para a obtenção dos compostos finais.

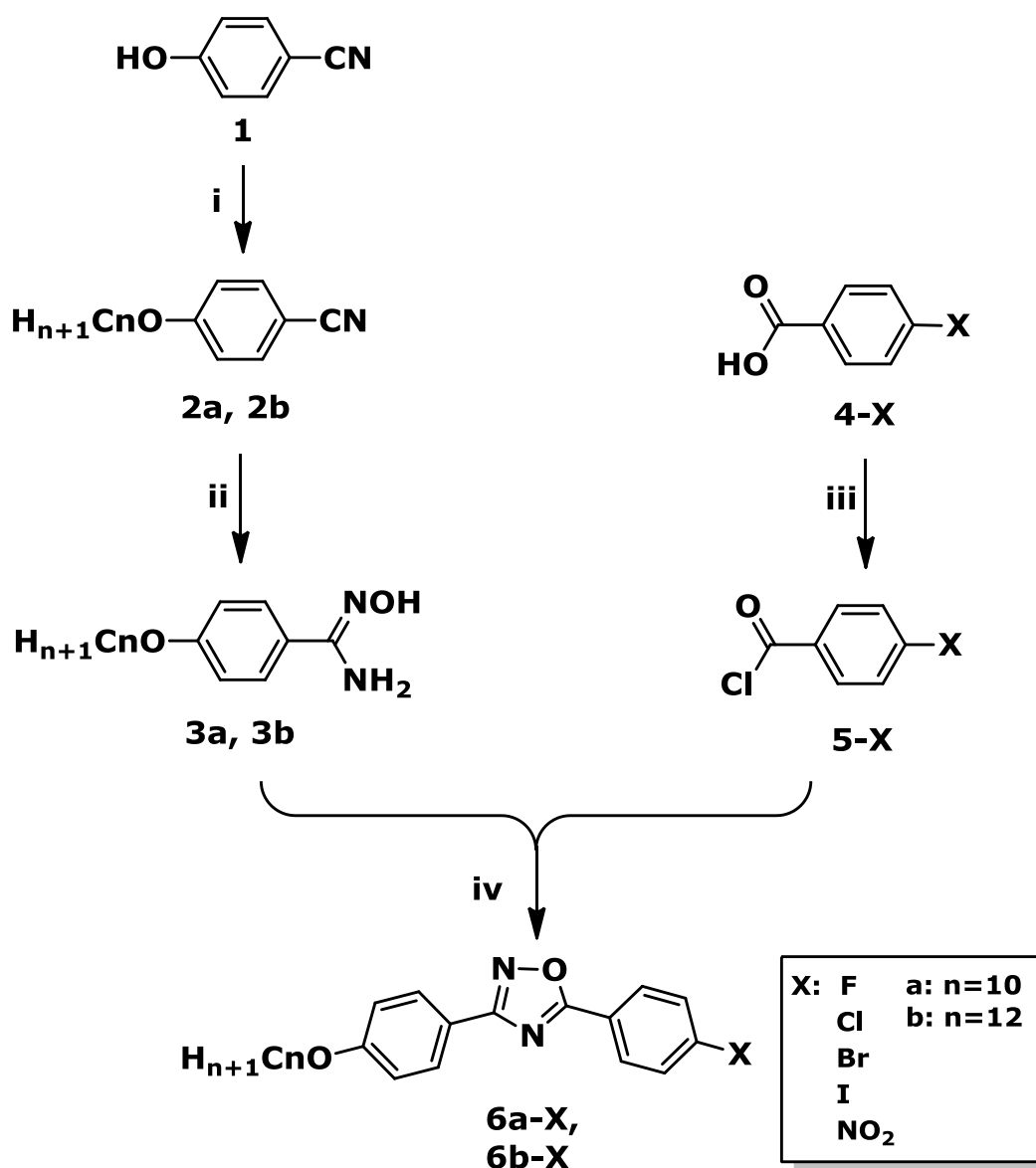
Esquema 3.1



3.2 Síntese e caracterização

Baseando-se na análise retrossintética adotou-se uma rota sintética para a obtenção das moléculas-alvo a qual é mostrada no Esquema 3.2.

Esquema 3.2



Condições: i. $H_{2n+1}C_nBr$, K_2CO_3 , TBAB, 2-butanona, refluxo; ii. $NH_2OH.HCl$, NaOH, MeOH, refluxo; iii. $SOCl_2$, refluxo; iv. piridina, refluxo.

3.2.1 Preparação dos intermediários

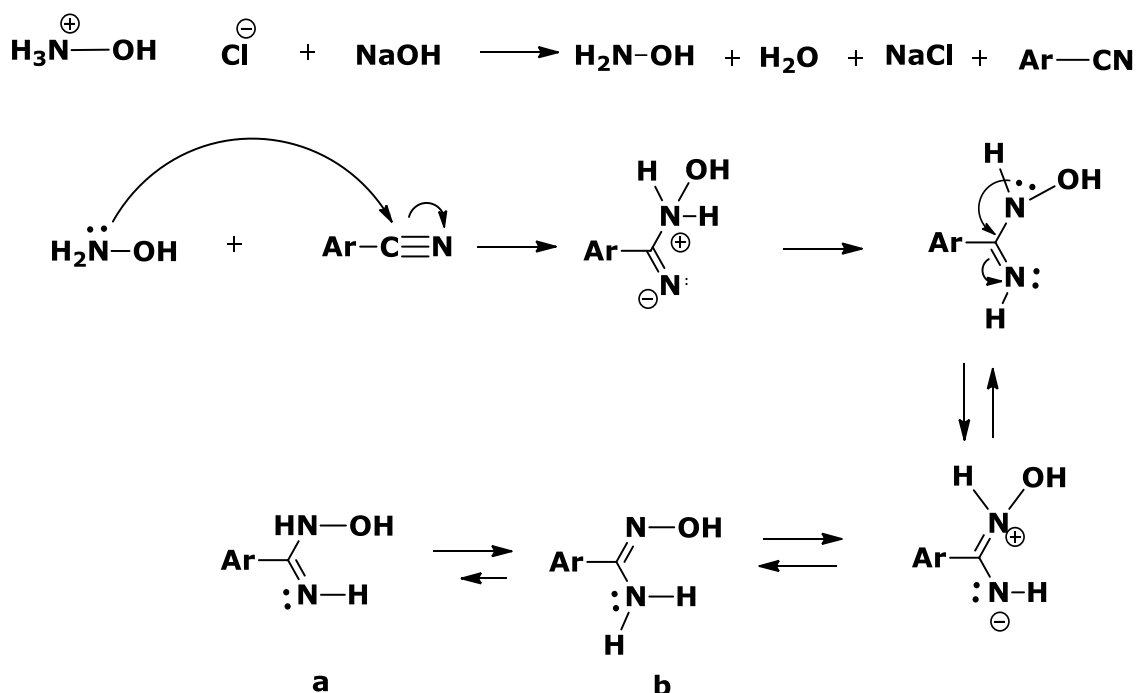
O primeiro intermediário foi formado através de uma reação de *O*-alquilação da *p*-hidroxibenzonitrila **1** com cadeias alquílicas extensas, importante para garantir a anisotropia da molécula. A reação de *O*-alquilação da 4-hidroxibenzonitrila com o bromoalcano apropriado foi realizada via reação de eterificação de Williamson.³⁴ Essa é uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Em uma reação S_N2 um dos fatores que influenciam na sua cinética é o solvente. Emprega-se geralmente solvente polar aprótico, capaz de solvatar apenas cátions, deixando livre ânions, aumentando assim a energia do estado fundamental do nucleófilo.

A metodologia seguida para a obtenção dos produtos alquilados foi proposta por Kim e colaboradores³⁴ com pequenas modificações, como a substituição da acetona por 2-butanona a qual se mostrou mais eficiente.

A base utilizada foi K_2CO_3 , uma base forte o suficiente para remoção do próton gerando um forte nucleófilo para posterior ataque ao substrato, um haleto de alquila primário (bromoalcano, que tem o bromo como um ótimo grupo de saída). Além disso, a reação foi catalisada por TBAB (brometo de tetrabutilamônio) um conhecido catalisador de transferência de fases.³⁵ Assim, foram obtidas as 4-alcoxibenzonitrilas **2a-b**, em excelentes rendimentos (**2a**=94%; **2b**=92%)

A segunda etapa foi preparação dos intermediários chaves, as amidoximas **3a** e **3b**. A reação das 4-alcoxibenzonitrilas **2a-b** com cloridrato de hidroxilamina e hidróxido de sódio em metanol forneceu a *p*-alcoxibenzamidoxima (**3a-b**) correspondente com excelentes rendimentos (**3a**=87% e **3b**=94%). O Esquema 3.3 sugere um mecanismo para essa reação.

Esquema 3.3



Estudos mostram que a forma tautomérica **b** é a mais estável. Essa se encontra na configuração Z, com maior estabilidade devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular que resulta em um anel de cinco membros.³⁶

Após purificação, os compostos foram caracterizados por IV, através do qual foram observadas bandas características dos estiramentos referentes aos grupos OH em 3255 cm^{-1} e —NH_2 em 3448 cm^{-1} (assimétrica) e em 3348 cm^{-1} (simétrica), também, pelo desaparecimento da banda em 2218 cm^{-1} referente ao grupo nitrila.

A amidoxima intermediária, composto **3a**, foi também caracterizada por RMN ^1H . O espectro e a atribuição dos sinais são apresentados na Figura 3.2. Observaram-se na região aromática sistemas de *spins* do tipo AA'XX'. A molécula em questão apresenta um eixo de simetria que delimita dois conjuntos de hidrogênios equivalentes em deslocamento químico, porém, os hidrogênios são magneticamente diferentes, ou seja, os dois hidrogênios

quimicamente equivalentes não se acoplam igualmente a todos os hidrogênios do sistema de spins. Na região de campo baixo pode ser observado também o sinal em 9,46 ppm referente ao hidrogênio do grupo oxímico, confirmando a formação de um único isômero com a configuração Z. Na região de campo mais alto aparece um sinal referente aos dois hidrogênios do grupo amino (5,71 ppm) e os sinais existentes na região de 0,87-4,0 ppm são atribuídos aos diferentes hidrogênios da cadeia alquílica.

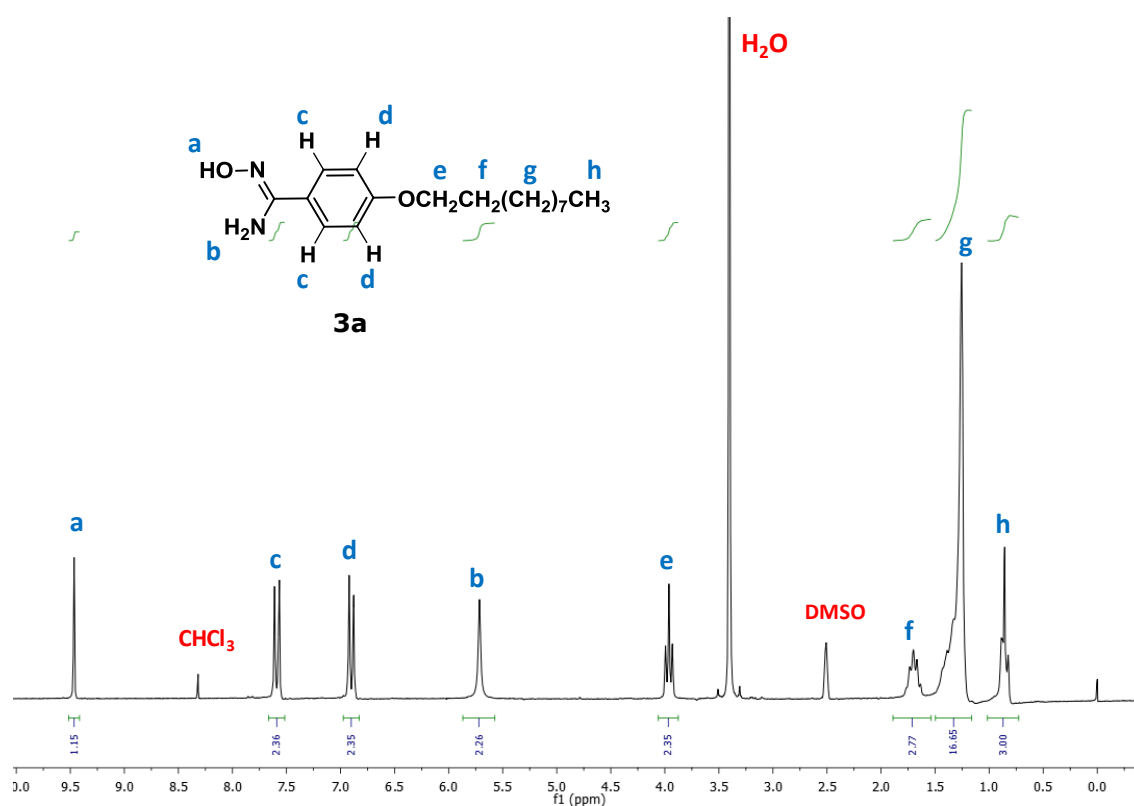


Figura 3.2 - Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **3a** em DMSO-d₆ com atribuição.

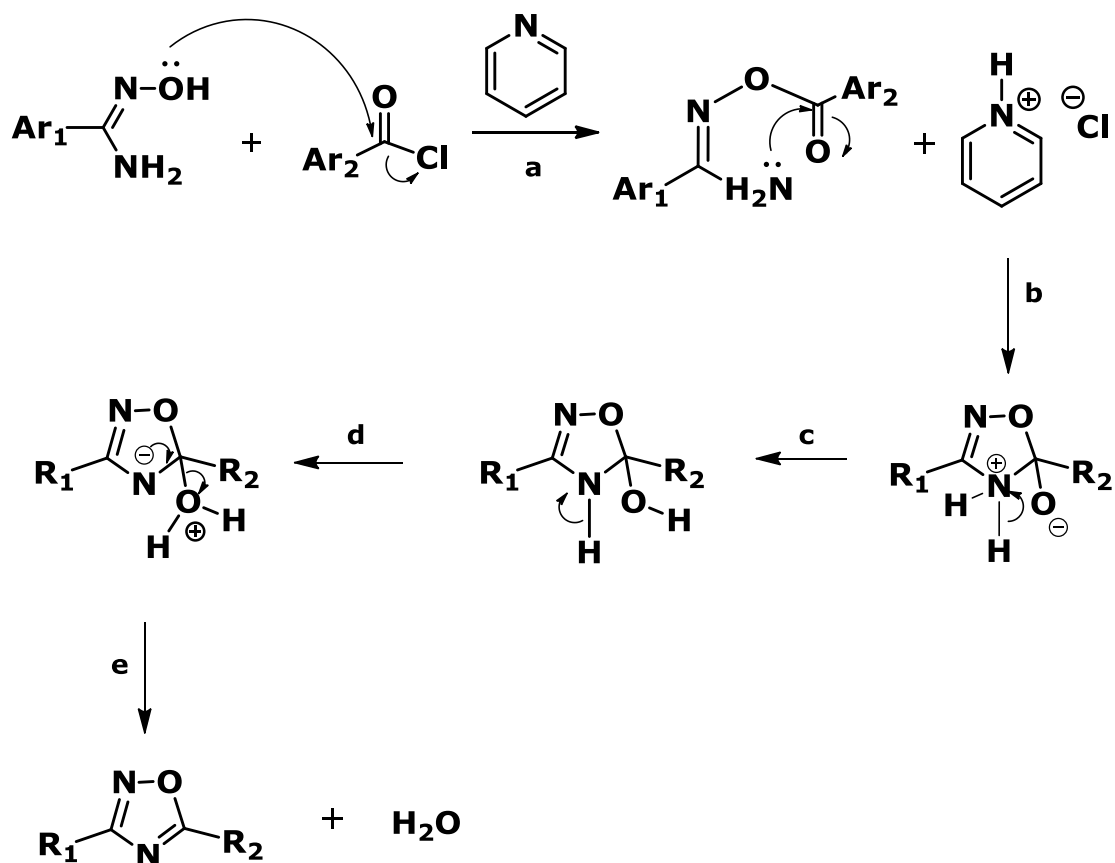
3.2.2 Síntese dos compostos finais contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazóis

A síntese dos compostos finais **6a-X** (X= F, Cl, NO₂) e **6b-X** (X= F, Cl, Br, I, NO₂) foi realizada através do método Tiemann,

metodologia seguida por Gallardo *et al.*³¹, onde as arilamidoximas (**3a-b**) são reagidas com cloretos de acila (**5-X**), recém preparados, sob refluxo usando como solvente piridina seca a qual funciona também como base, obtendo deste modo os compostos finais com o heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

O Esquema 3.4 mostra uma proposta de mecanismo para a formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

Esquema 3.4



A primeira etapa (**a**) consiste em uma *O*-acilação, onde o oxigênio do grupo oxímico, mais nucleofílico que o nitrogênio do grupo pseudoamida, ataca o carbono da carbonila do cloreto de ácido, que possui o cloro como um bom grupo de saída. Em seguida, na etapa

(b), ocorre uma ciclização através de um ataque nucleofílico intramolecular do nitrogênio pertencente ao grupo pseudoamida à carbonila. Esse ataque é bastante favorável devido à eletrofilicidade da carbonila, pois se encontra ligada a um aromático (Ar_2) com grupos elétrons retiradores na posição *para*. Além disso, o resultado dessa ciclização forma um anel de 5 membros que é bastante estável. Na etapa (c), ocorre prototropismo intramolecular no anel de 5 membros *zwitterionico*. A etapa seguinte (d) indica a ocorrência de um novo prototropismo gerando novamente um *zwitterion*. Por último, ocorre uma desidratação e formação do anel aromático, como mostrado na etapa (e).

Srivastava e colaboradores³⁷ descrevem os sinais nos espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C para compostos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol em um estudo que envolveu técnicas experimentais unidimensionais e bidimensionais, bem como cálculos teóricos.

Representativamente, os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **6a-Cl** são apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4 respectivamente.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 3.3), observam-se na região de campo alto, entre 0,8 - 1,9 ppm, os sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica. Em 4,02 ppm, encontra-se um tripleto ($J = 6,5$ Hz), o qual é atribuído aos hidrogênios da cadeia alquílica alfa ao átomo de oxigênio, ao qual se pode atribuir a pureza do composto. Em campo mais baixo, na região dos aromáticos, observa-se a existência de 2 sistemas $\text{AA}'\text{XX}'$. Dois dubletos são observados, um em 7,0 ppm (d, $J = 8,9$ Hz, 2 H) referente aos hidrogênios próximos ao grupamento éter e outro em 7,52 (d, $J = 8,7$ Hz, 2 H) referente aos hidrogênios próximos ao grupo cloro. Os dubletos dos hidrogênios próximos ao heteroaromático 1,2,4-oxadiazol, cada um em seu sistema $\text{AA}'\text{XX}'$ ficaram sobrepostos.

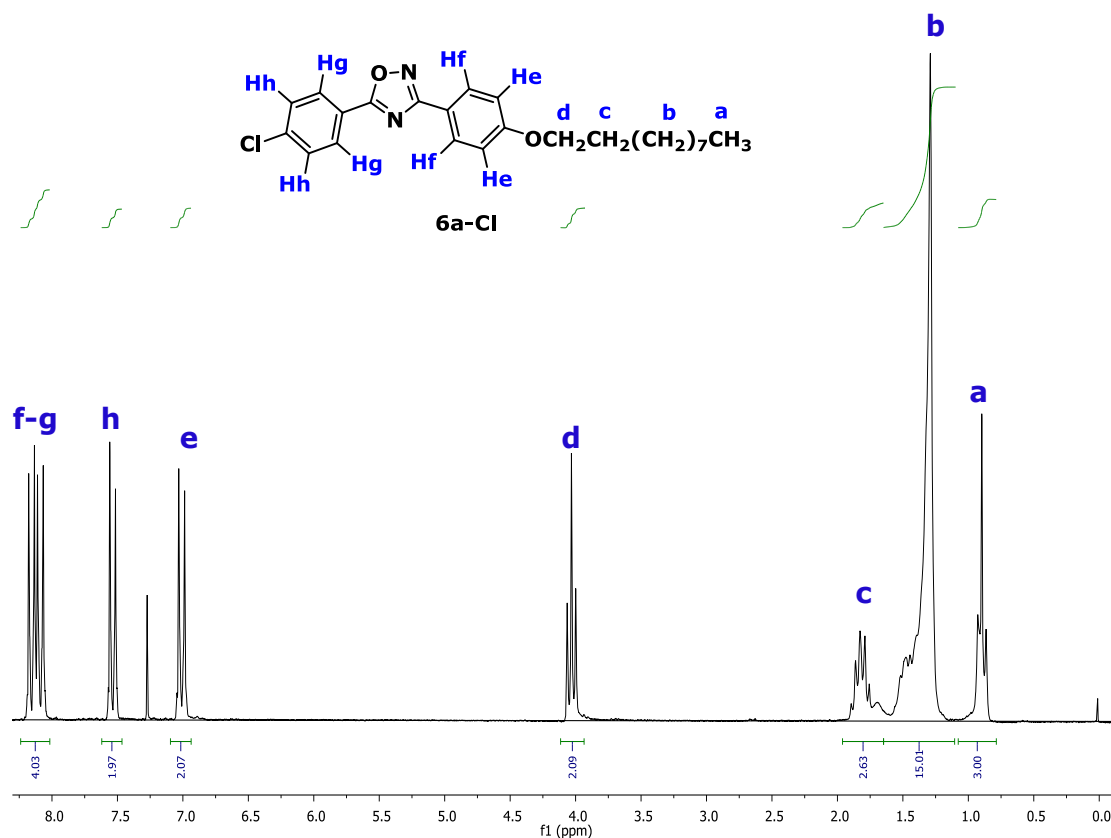


Figura 3.3 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **6a-Cl** em CDCl_3 com atribuição.

Os sinais RMN de ^{13}C , pela técnica APT, das diferentes porções aromáticas na molécula-alvo estão em concordância com a estrutura 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol proposta (Figura 3.4).³⁷ Na região entre 135-110 ppm se encontram os picos referentes ao carbonos terciários. O sinal em torno de 68,0 ppm é referente ao carbono ligado diretamente ao grupo éter.

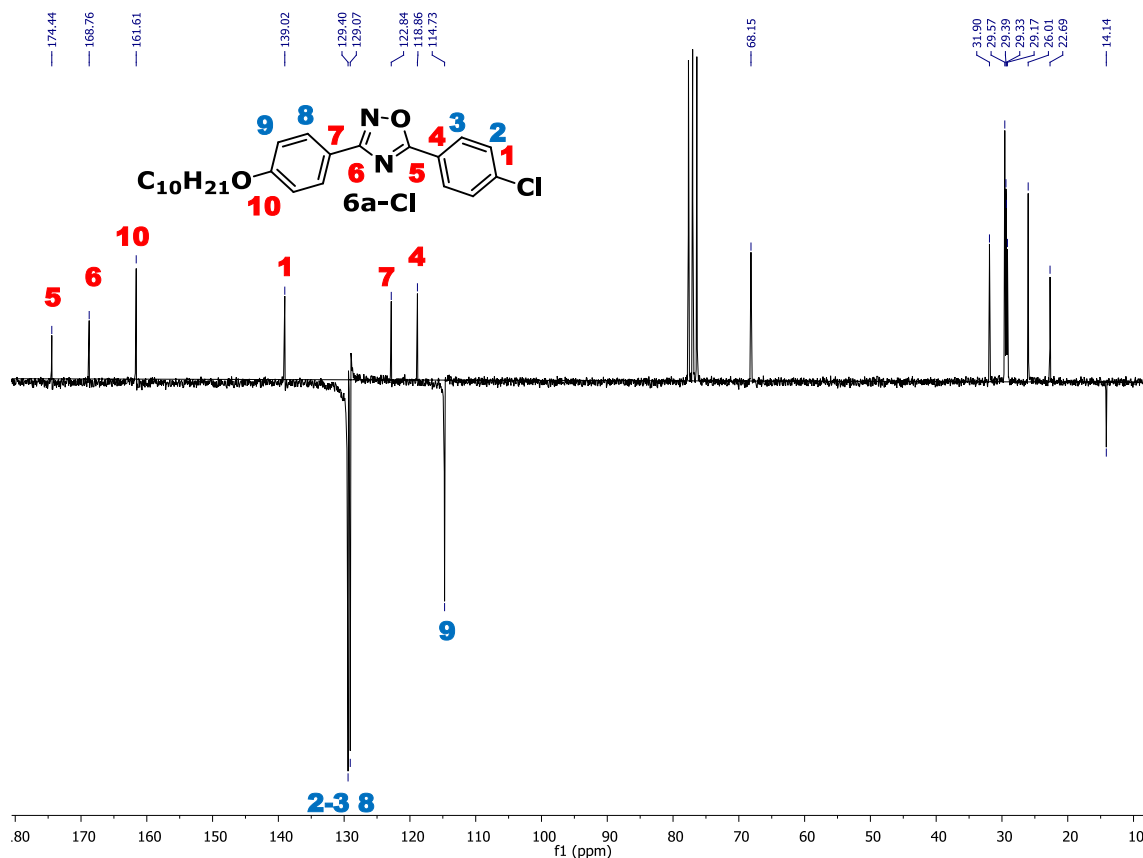
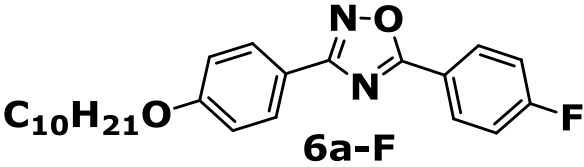
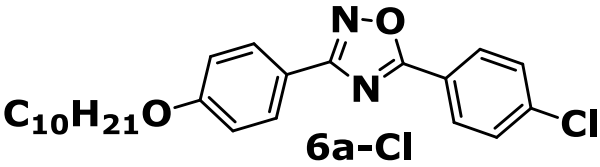
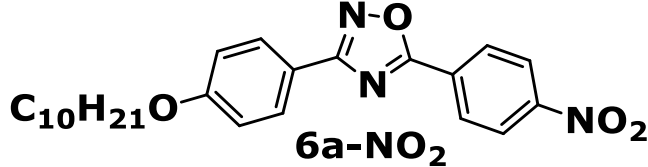
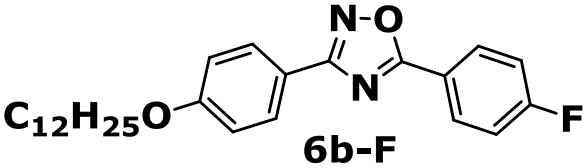
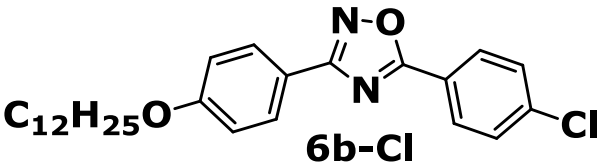
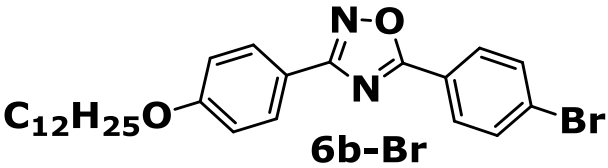
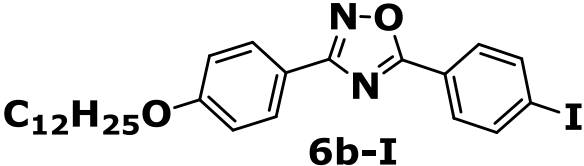
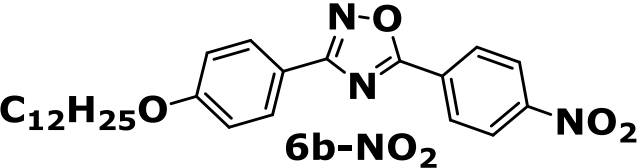


Figura 3.4 - Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **6a-Cl** em CDCl_3 .

Dados de RMN dos demais compostos finais são apresentados na Seção Experimental.

Os rendimentos obtidos nas sínteses dos compostos finais foram satisfatórios e se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Rendimentos dos compostos finais

Compostos finais	Rendimento (%)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ 6a-F	80
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ 6a-Cl	70
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ 6a-NO₂	80
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ 6b-F	87
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ 6b-Cl	90
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ 6b-Br	90
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ 6b-I	85
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ 6b-NO₂	94

3.3 Propriedades óticas

O estudo das propriedades óticas das moléculas finais iniciou-se com a realização do espectro de absorção eletrônica em solução de diclorometano (CH_2Cl_2) para o cálculo de suas respectivas absorvitividades molares. Estas ficaram entre ($\epsilon=11,3\text{-}29,1\times 10^4$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), calculadas seguindo a lei de Lambert-Beer.

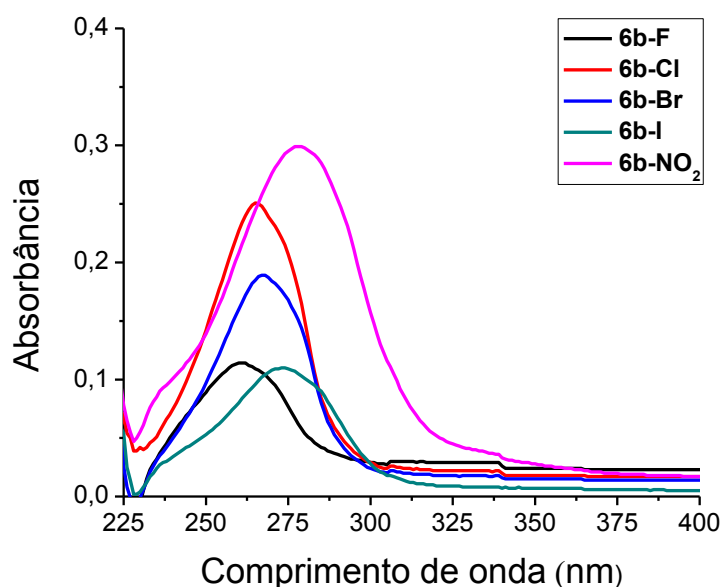


Figura 3.5 - Espectro de absorção eletrônica dos compostos da série **6b-X**. Solução 1×10^{-6} M em CH_2Cl_2 .

As bandas observadas no espectro de absorção podem ser atribuídas à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, referente ao anel 1,2,4-oxadiazol, devido a alta absorvitividade molar.³⁸

Observou-se um deslocamento batocrômico ao longo do grupo dos halogênios, $\text{F}<\text{Cl}<\text{Br}<\text{I}$ e um maior quando o grupo lateral foi NO_2 .

Os espectros de UV-vis foram realizados em diferentes solventes a fim de entender o comportamento eletro-ótico dos compostos finais. Estudos revelam que o solvatocromismo permite

estimar parâmetros como polarizabilidade e polaridade.³⁹ Para tanto, foram utilizados solventes polares apróticos e próticos com diferentes momentos dipolares (Tabela 3.2). Os compostos apresentam menor solubilidade em solventes mais polares, tais como metanol (MeOH) e acetonitrila (MeCN) e insolúveis em água.

Tabela 3.2 - Polaridade dos solventes apróticos e próticos

Solvente		Momento Dipolar (D)
Polar Aprótico	CH ₂ Cl ₂	1,60
	MeCN	3,92
Polar Prótico	MeOH	1,70

Os dados de absorção obtidos, UV ($\lambda_{\text{máx}}$) em diferentes solventes e fluorescência (λ_{em}), para as moléculas-alvo estão dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades óticas dos compostos finais

Composto	$\lambda_{(\text{máx})}(\text{nm})^{\text{a}}$ [$\epsilon \times 10^4$]*	$\lambda_{(\text{máx})}(\text{nm})^{\text{b}}$	$\lambda_{(\text{máx})}^{\text{c}}$ (nm)	$\lambda_{(\text{em})}^{\text{d}}$ (nm)	Stokes shift ^c (nm)
6b-F	261 [11,3]	260	259	415	156
6b-Cl	265 [25,1]	264	263	426	163
6b-Br	267 [20,3]	267	265	443	178
6b-I	273 [13,3]	273	271	417	146
6b-NO₂	278 [29,1]	276	276	413	137

*L.mol⁻¹.cm⁻¹; ^a CH₂Cl₂; ^b MeOH; ^c MeCN; ^d excitado no $\lambda_{(\text{máx})}$ de absorção.

Como pode ser analisado na Tabela 3.4, não houve deslocamento significativo quando há o aumento de polaridade dos solventes: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{MeOH} > \text{MeCN}$. Isso corrobora para conclusão de que se trata de bandas referentes à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ e revela que há uma conjugação direta do heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

Quanto a análise de fluorescência, esta foi realizada em solução de MeCN excitando as moléculas no comprimento de onda máximo que apresentaram nos espectros de absorção (Figura 3.6). Todos os compostos apresentaram luminescência azul, exceto os compostos onde $\text{X}=\text{NO}_2$. Esse fenômeno pode ser atribuído à excitação intraligante $n \rightarrow \pi^*$ do grupo NO_2 (elétron-retirador) que suprime o sinal de fluorescência da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel 1,2,4-oxadiazol, diminuindo assim sua intensidade.³⁸

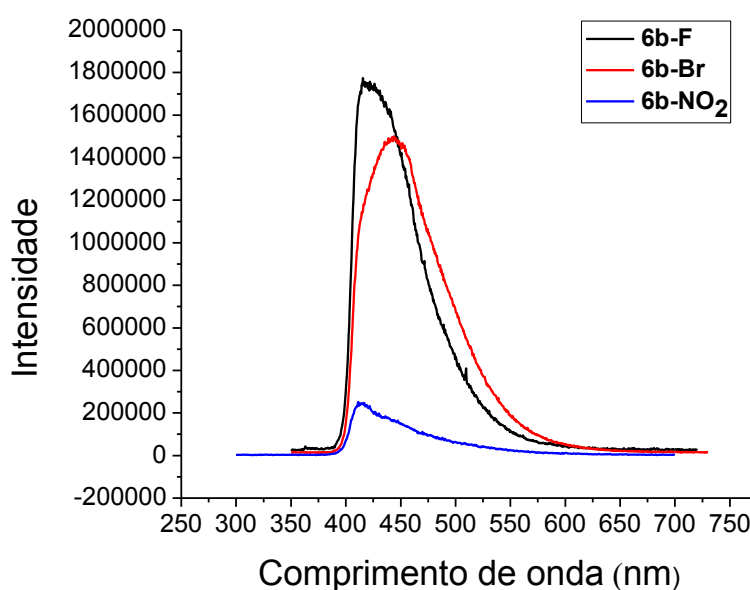


Figura 3.6 - Espectros de emissão eletrônica dos compostos da série **6b-X**. Solução 1×10^{-6} M em MeCN.

Os deslocamentos de Stokes foram calculados a partir da diferença dos comprimentos de onda máximos de absorção e

emissão, com valores entre 137-178 nm. O composto **6b-Br** apresentou o maior deslocamento de Stokes, indicando uma boa capacidade de transferência de carga intramolecular.

Embora o rendimento quântico não tenha sido estimado, pode-se inferir, devido às suas poucas conjugações, que os compostos apresentam baixa fluorescência quando comparados com compostos contendo 1,2,4-oxadiazóis com uma maior conjugação.⁴⁰

3.4 Propriedades Térmicas e Perfil Líquido Cristalino

As propriedades térmicas e mesomórficas dos compostos finais foram investigadas por MOLP e DSC. A estabilidade térmica foi verificada por TGA (análise termogravimétrica). Os dados obtidos por essas análises são apresentados na Tabela 3.4.

Os termogramas obtidos determinados pela técnica de DSC apresentaram transições de primeira ordem (endotérmicas e exotérmicas). Na Figura 3.7 são mostrados os termogramas obtidos.

O termograma do composto **6a-F** não revelou o pico referente à transição isotrópico-nemática, transição essa observada no MOLP. De mesmo modo, não observou essa mesma transição para o composto **6a-NO₂**.

Tabela 3.4 - Transições e estabilidade térmica dos compostos finais

Composto	Transições de fase ^a		T/°C (dec) ^b
	T/°C ($\Delta H/kJ.mol^{-1}$) Aquecimento	T/°C ($\Delta H/kJ.mol^{-1}$) Resfriamento	
6a-F	Cr 94,6 (26,15) Iso	Iso 78 N^c 75,3 (20,9) Cr	327
6a-Cl	Cr₁ 79,7 (3,96) Cr₂ 105 (45) Iso	Iso 100,5 (0,76) N 94 (0,92) SmA 85,2 (40,4) Cr	327
6a-NO₂	Cr 117 (12,13) SmA 158 (4,21) Iso	Iso 155 N^c 153 (4,24) SmA 117,8 (11,88) Cr	320
6b-F	Cr₁ 86 (17,43) Cr₂ 96 (40,48) Iso	Iso 84 (0,5) SmA 74 (28,5) Cr	312
6b-Cl	Cr 91 (28,5) Iso	Iso 87 (2,18) SmA 81 (24,31) Cr	324
6b-Br	Cr 98 (31,37) Iso	Iso 98 (1,97) SmA 84 (25,4) Cr	327
6b-I	Cr₁ 90 (35,12) Cr₂ 99 (26,58) Iso	Iso 88 (3,04) SmA 83 (33) Cr	328
6b-NO₂	Cr 117 (12,13) SmA 158 (4,21) Iso	Iso 153 (4,24) SmA 117,8 (11,88) Cr	309

^a Determinada por DSC (10 °C/min, segundo *scan rate*). **Cr** = cristal, **SmA** = esméctica A, **N** = nemática, **Iso** = líquido isotrópico. ^b Medidas termogravimétricas sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento 20 °C/min. ^c Observada apenas por MOLP.

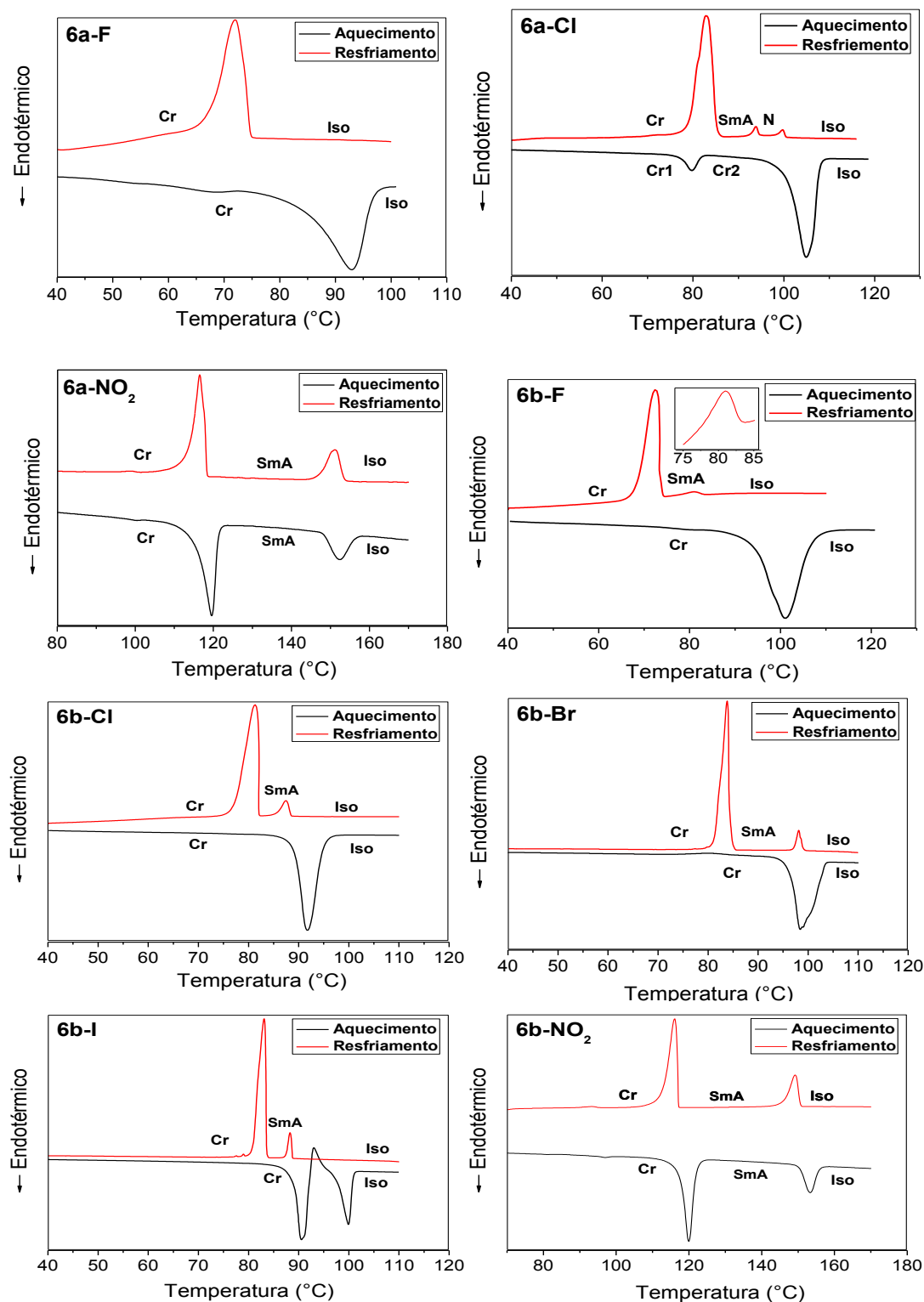


Figura 3.7 - Termogramas obtidos por análise de DSC durante o segundo ciclo (aquecimento e resfriamento) a 10 °C/min mostrando a transições de fase dos compostos finais. **Cr** = cristal, **SmA** = esméctica A, **N** = nemática, **Iso** = líquido isotrópico.

A Figura 3.8 apresenta a comparação entre compostos com seus diferentes grupos e tamanho de cadeias e as suas respectivas transições de mesofases durante o resfriamento. Os compostos **6a-Br** e **6a-I** foram já explorados por Gallardo e colaboradores³¹ como intermediários para acoplamento de Sonogashira e se encontram nesse gráfico a fim de mostrar a influencia das cadeias alquílicas.

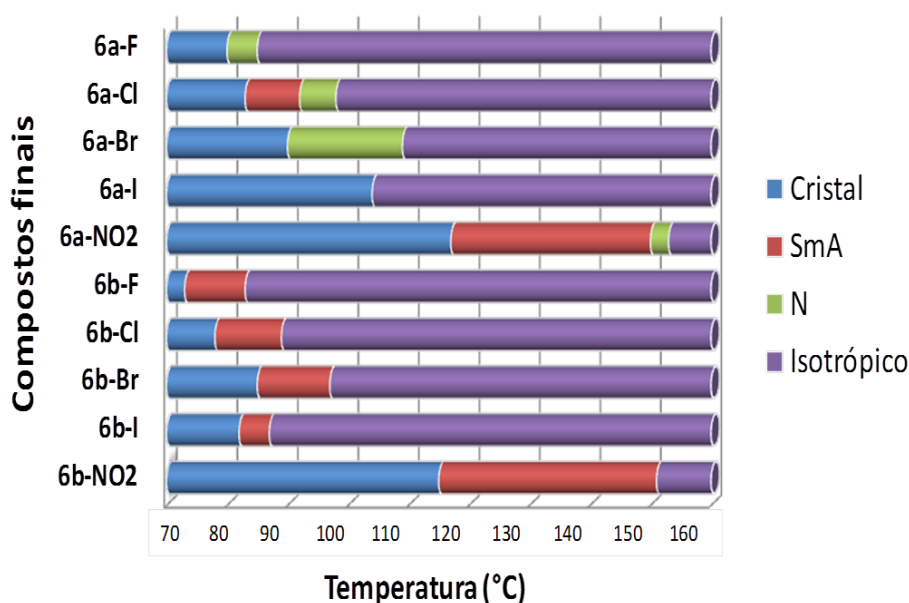
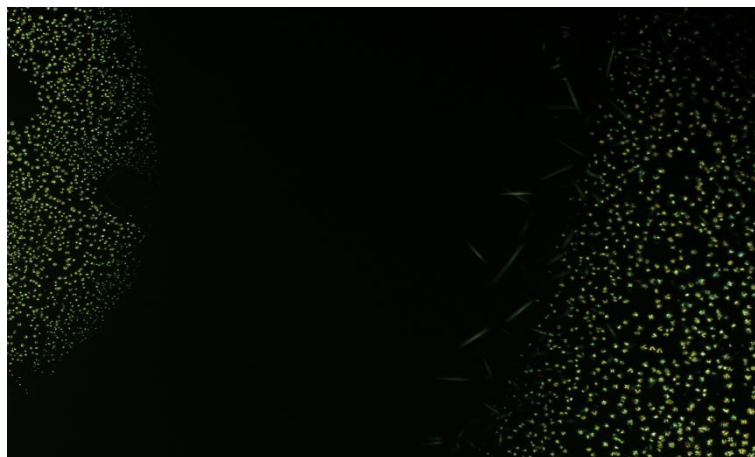


Figura 3.8 - Transições de fase observadas por MOLP no resfriamento.

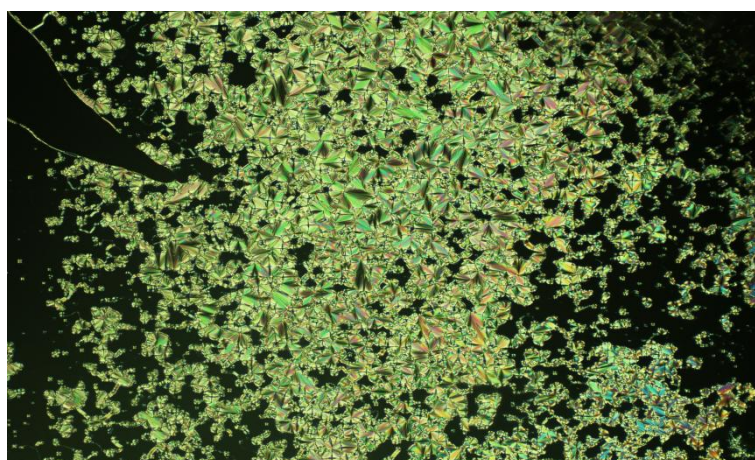
Os compostos que possuíam o grupo terminal NO₂, exibiram comportamento enantiotrópico. Fato esse que pode ser explicado devido a sua maior polarização, resultando em maiores forças intermoleculares, no caso dipolo permanente, as quais levam esse composto a ter uma mesofase termodinamicamente estável. Esse comportamento líquido cristalino também foi observado em um estudo de Gallardo e Begnini³³, no qual as moléculas possuíam a mesma estrutura base das estudadas aqui, porém com cadeias alquílicas menores (n=5, 6, 7, 8, 9).

No resfriamento lento a partir da temperatura na qual o composto se encontra na fase isotrópica, pequenos bastonetes aparecem (Figura 3.9a) e logo se unem formando a textura focal-cônica tipo leque característica da SmA (Figura 3.9b).

Os resultados para os compostos finais cujos substituintes eram os halogênios, exibiram mesofases monotrópicas obtidas apenas no resfriamento, tendo assim um comportamento metaestável. Resultado semelhante ao obtido por Gallardo e Begnini³³ em seus estudos, onde os compostos cujo substituinte era o bromo com cadeias alquílicas de 5, 6, 7 e 9 átomos de carbonos apresentaram esse tipo de comportamento, entretanto, com uma cadeia de 8 átomos de carbonos foi observado um comportamento enantiotrópico. Pode-se inferir a este fato que o tamanho das cadeias, muito curta ou muito longa, gerou interações intermoleculares que de alguma forma desestabilizam a fase líquido cristalina, nesse caso o tamanho ideal seria uma cadeia flexível com 8 átomos de carbono. As moléculas estariam bastante empacotadas, tendo assim dificuldade para deslizarem e gerar assim uma fase líquido cristalina no aquecimento, entretanto no resfriamento é possível observar esse fenômeno devido as moléculas estarem em um grau de desordem mais elevado, necessitando menos energia para formar camadas e/ou deslizarem entre si. No caso dos compostos onde o substituinte era o iodo (**6a-I**, **6b-I**), o aumento da cadeia flexível favoreceu a exibição de mesofase.



(a)



(b)



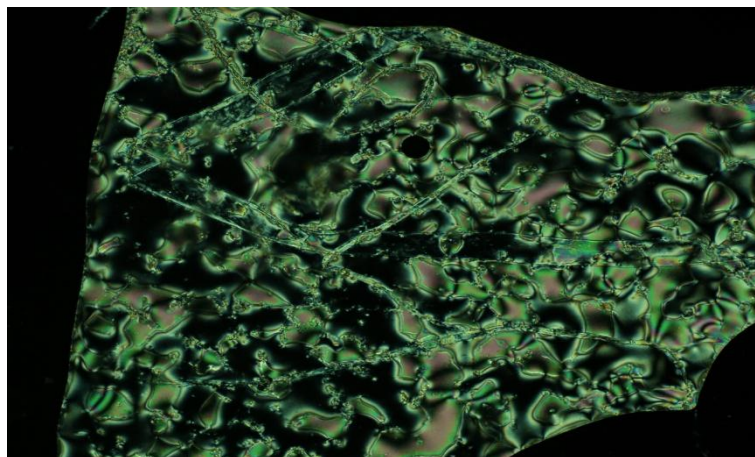
(c)

Figura 3.9 - Fotomicrografia obtidas por MOLP (33x) durante resfriamento do composto **6a-NO₂** **a)** Crescimento bastonetes da fase SmA (transição Is-SmA), T=150°C; **b)** Fase SmA, T=130°C; **c)** Fase Cristalina, T= 115°C.

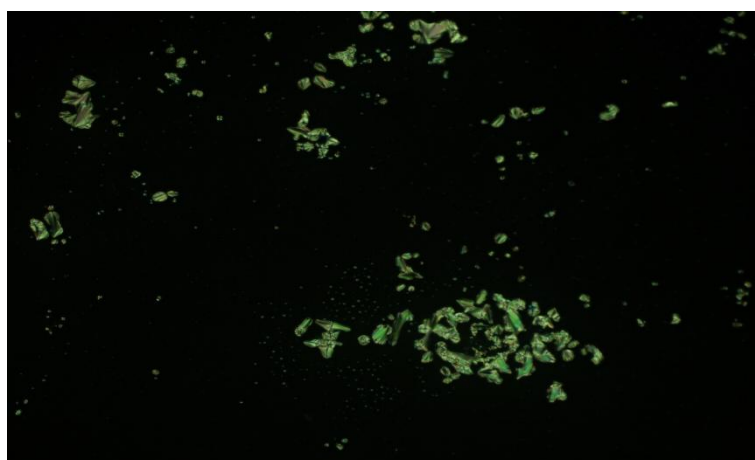
Observou-se um alinhamento homeotrópico espontâneo, observado pela forte presença de áreas escuras na amostra visualizada por MOLP, indicando que tais moléculas podem ser facilmente orientadas e ter aplicações tecnológicas. Esse tipo de exibição também foi observada precedendo a transição da mesofase nemática (N) para mesofase esmética A (SmA) como mostrado na Figura 3.10. Este mesmo efeito também pode ser facilmente obtido esfregando a amostra, na fase LC, entre duas lâminas de vidro.

Os resultados obtidos também mostraram que com aumento da cadeia lateral não é mais exibida a mesofase nemática, menos organizada, apenas esmética A. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da interação lateral. Isso porque essa adição de dois carbonos diminui o deslizamento das moléculas umas sobre as outras favorecendo uma mesofase mais organizada, pois há um aumento na força intermolecular de van der Waals.

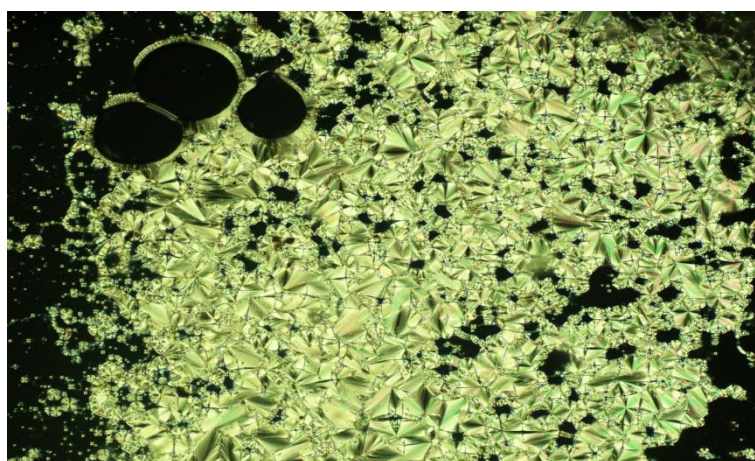
Quanto a funcionalidade do anel 1,2,4 oxadiazol, este se mostrou bastante influente no tipo de mesofase gerada. Em um estudo de Han e colaboradores⁴¹, moléculas 3,5-diaril-1,3,4-tiadiazóis apresentaram comportamento enantiotrópico com amplas faixas, quando possuíam os substituintes NO₂, F, Cl, Br, CN e CH₃ e resultados semelhantes foram observados para as moléculas estrutura a 3,5-diaril-1,3,4-oxadiazol, contudo, a molécula com o grupo terminal polar NO₂ e cadeia alquílica flexível de 10 carbonos conectada através de um grupo funcional éter, não exibiu mesofase. Entretanto, os compostos aqui estudados **6a-NO₂** e **6b-NO₂** apresentaram o melhor comportamento líquido cristalino enantiotrópico com ampla faixa, deixando claro a funcionalidade do heterociclo 1,2,4-oxadiazol. Pode-se inferir que a não distribuição simétrica desse anel, influenciando na polaridade molecular, favoreceu a exibição da mesofase.



(a)



(b)



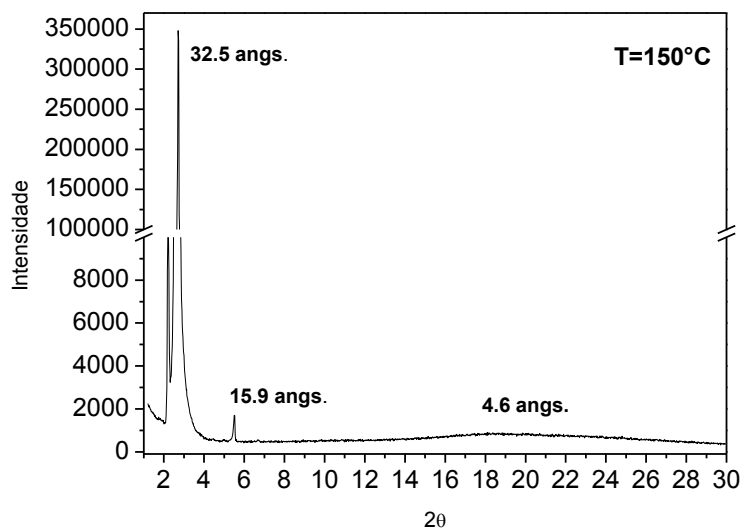
(c)

Figura 3.10 - Fotomicrografia obtidas por MOLP (33x) durante resfriamento do composto **6a-Cl**. **a)** Fase N, $T=100^{\circ}\text{C}$; **b)** Transição N-SmA com alinhamento homeotrópico (porção escura), $T=97^{\circ}\text{C}$; **c)** Fase SmA, $T= 90^{\circ}\text{C}$.

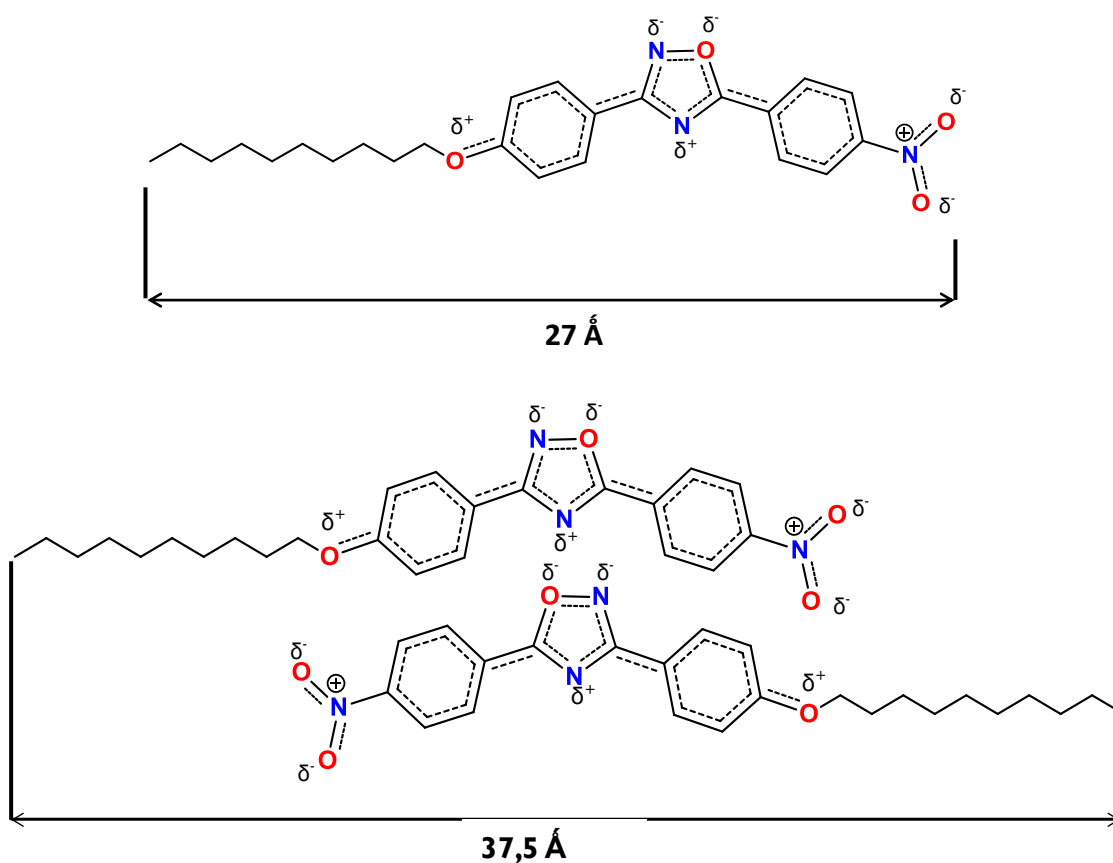
As observações quanto às diferenças no comportamento mesomórfico podem ser explicadas pela diferença de momentos de dipolo destes compostos. A molécula com uma polaridade mais elevada geralmente requer mais energia para superar a energia de estabilização do empacotamento, levando à ocorrência da transição de mesofase para líquido isotrópico a uma temperatura de clareamento mais elevada.

A atribuição da mesofase esmética A observada no MOLP para o composto **6a-NO₂** foi ratificada pela análise de DRX realizada com a amostra aquecida até o ponto de clareamento e resfriada até mesofase (Figura 3.11a). Uma proposta de como pode ocorrer o empacotamento molecular na mesofase esmética A baseada nos dados do difratograma encontra-se na Figura 3.11b. A proposta envolve a formação de dímeros com interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo com as moléculas interdigitadas, explicando assim o fato do tamanho ser um pouco menor do que o esperado.

Embora as estruturas cristalinas de raios-X dos compostos contendo halogênio não tenham sido obtidas, podemos atribuir as suas estabilizações das mesofases às interações fracas secundárias, tais como ArH-halogênio.⁴²



(a)



(b)

Figura 3.11 – a) Difratoograma correspondente a mesofase esméctica A sob uma temperatura de 150°C exibida no composto **6a-NO₂**. **b)** Organização molecular sugerida para a formação da fase lamelar.

Capítulo 4

**CONCLUSÕES E
PERSPECTIVAS**

4. Conclusões e Perspectivas

Duas séries de moléculas baseadas na estrutura 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas espectrométricas de IV, RMN ^1H e ^{13}C , UV/Vis e fluorescência.

As propriedades ópticas foram investigadas através de espectroscopia de absorção de UV-vis e fluorescência em solução com diferentes solventes polares, próticos e apróticos. Esse estudo indicou que a transição principal envolvida na absorção de luz é $\pi\text{-}\pi^*$, revelando a conjugação direta do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, visto que os deslocamentos originados pela mudança de solvente não foram significativos.

O estudo de suas propriedades líquido cristalinas foi realizado por técnicas de MOLP e DSC. Todos os compostos apresentaram comportamento líquido cristalino, destacando-se os compostos **6a-NO₂** e **6b-NO₂**, os quais apresentam mesofases enantiotrópicas com ampla faixa. Os compostos com substituinte halogênio, estes mostraram metaestáveis. Esse fato confirma a importância de um alto momento dipolar molecular, o qual o heterociclo 1,2,4-oxadiazol também provoca, para a exibição do fenômeno líquido cristalino.

Somado a isso, observou-se que o tamanho da cadeia é bastante atuante quanto ao tipo de mesofase exibida. O aumento da cadeia pode gerar forças intermoleculares um pouco mais forte, fazendo com que fosse exibida somente a fase esméctica A, uma fase mais organizada.

Esses resultados mostram-se importantes e satisfatórios quando o nosso objetivo é compreender fatores que auxiliam as propriedades líquido cristalinas. Além disso, os compostos exibiram alinhamento homeotrópico espontâneo e boa estabilidade térmica, podendo ter uma aplicação para estudos em materiais mais avançados. ⁴³

Pode-se explorar moléculas baseadas nessa estrutura adicionando um grupo lateral como Cl, F, NO₂, que segundo estudos, pode influenciar no tipo de mesofase.⁴⁴ Além disso, um grupo como OH pode ser capaz de formar metalomesógenos.⁴⁴

Futuros estudos poderão ser realizados através de análise das propriedades óticas na fase sólida, importante do ponto de vista tecnológico.

Capítulo 5

SEÇÃO

EXPERIMENTAL

5. Seção Experimental

5.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram: 1-bromododecano, 1-bromodecano, 4-hidroxibenzonitrila, TBAB todos com 98% de pureza da Aldrich; K_2CO_3 , $NH_2OH.HCl$, $SOCl_2$, 2-butanona e metanol são Vetec; Acetato de etila, hexano, NaOH da Synth; HCl, Dinâmica; CH_2Cl_2 , Neon (previamente seco através de destilação sob CaH_2); Piridina com 99% da Avocado (previamente seca por destilação sob NaOH).

5.2 Caracterização e Instrumentação

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu com o uso de pastilhas de KBr. Os espectros de massa foram obtidos no GC-MS QP2010S da Shimadzu. Ambos aparelhos são pertencentes ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB.

Os espectros de RMN 1H e ^{13}C foram registrados em um espectrômetro VARIAN Mercury operados na frequência de 200 MHz e 50 MHz, respectivamente, pertencente à central Analítica da Universidade Federal da Paraíba.

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-visível foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800 com resolução de 1 nm, utilizando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho ótico.

Os espectros de fluorescência foram registrados a temperatura ambiente (25°C) utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692.

Os pontos de fusão e texturas mesomórficas foram observados utilizando um microscópio de luz polarizada Nikon Digital Sightds-Fi1 acoplado a um sistema de aquecimento Mettler Toledo FP 90.

As medidas de DSC foram determinadas utilizando o equipamento Shimadzu com um módulo DSC-60 enquanto que as medidas de estabilidade térmica (TGA) foram tomadas em um aparelho Shimadzu com módulo TGA-60. Ambos aparelhos são pertencentes ao Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química da UFPB.

Os estudos de difração de raios-X com temperatura variável (DRX) foram realizados em um difratômetro X'PERT-PRO (PANalytical) com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A potência aplicada foi de 1,2 kW e a varredura foi realizada no modo contínuo de 2 a 30° (ângulo 2 θ). A amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro e aquecida até a fase isotrópica, utilizando a placa de aquecimento TCU2000 (Antin Paar). A amostra foi então resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura, que foi colocado no difratômetro. As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases. Essa análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

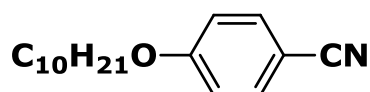
5.3 Sínteses

a) Procedimento geral para O-alkilação da 4-hidroxibenzonitrila

O composto 4-hidroxibenzonitrila (84 mmol) e o solvente 2-butanona (125mL) foram transferidos para um balão de 250 mL equipado com condensador adaptado com um tubo secante (CaCl₂) e

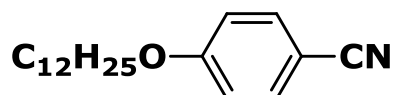
aquecidos até cerca de 70°C. Em seguida, foi adicionado K₂CO₃ (252 mmol) e brometo de alquila (84,05 mmol) que foi gotejado lentamente. Por fim, uma quantidade catalítica de TBAB foi acrescentada à mistura e refluxada sob agitação por cerca de 9 horas. O tratamento da reação foi realizado através de uma extração líquido-líquido. Adicionou-se H₂O na mistura já resfriada e transferiu-se para um funil de separação. A fase aquosa foi retirada. A fase orgânica foi lavada com H₂O e em seguida com uma solução de HCl (1M) e novamente H₂O. Em seguida adicionou-se Brine (solução saturada de NaCl). Adicionou-se à fase orgânica Na₂SO₄ para secagem. Filtrou-se e transferiu para um balão e levou a evaporar sob baixa pressão em um rota-evaporador. (R_f=0,8; 2:1/AcOEt:Hexano)

4-deciloxybenzonitrila (2a)



(Rend.: 94%). Óleo levemente amarelado. **IV**⁴⁶ (KBr): 2918, 2846, 2216, 1606, 1500, 1253, 1170, 831 cm⁻¹.

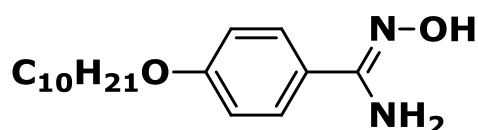
4-dodeciloxybenzonitrila (2b)



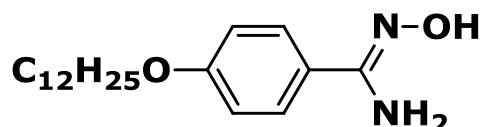
(Rend.: 92%). Cristais brancos. **p.f.:** 41,5 - 44,0 °C (lit.³⁴ 40 °C). **IV** (KBr): 2900, 2836, 2210, 1600, 1521, 1250, 1680, 830 cm⁻¹

b) *Procedimento geral para síntese das amidoximas*

Em um balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados a nitrila apropriada (74,4 mmol), a $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (163,29 mmol) e o solvente metanol (80 mL). A mistura foi aquecida até cerca de 65°C para total dissolução. Separadamente, em um béquer de 50mL, o NaOH (186mmol) foi dissolvido em metanol (15mL) e a solução foi cuidadosamente adicionada ao balão o qual a mistura reacional se encontrava. A mistura resultante foi levada a refluxo por 10 h, depois deste período o solvente foi evaporado e o sólido lavado com bastante água destilada gelada. O sólido obtido foi então recristalizado em EtOH. ($R_f=0,3$; 2:1/ AcOEt :Hexano)

4-(deciloxi)-N'-hidroxibenzimidamina (3a)

(Rend.: 87%). Sólido branco. **p.f.** $107-109^\circ\text{C}$ (lit.³¹ $109-110^\circ\text{C}$). **IV** (KBr): 3448, 3348, 3290, 2900, 2850, 1654, 1608, 1519, 1253, 825 cm^{-1} . **RMN ^1H :** 200 MHz, DMSO) δ 9.46 (s, 1H), 7.59 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 1H), 6.90 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 5.71 (s, 1H), 3.96 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 1H), 1.79 – 1.62 (m, 1H), 1.32 (d, $J = 26.7\text{ Hz}$, 7H), 1.09 – 0.58 (m, 1H).

4-(dodeciloxi)-N'-hidroxibenzimidamina (3b)

(Rend.: 94%). Sólido branco. **p.f.:** $81 - 83^\circ\text{C}$ (lit.³⁰ $81-83^\circ\text{C}$). **IV** (KBr): 3448, 3348, 3291, 2900, 2850, 1653, 1608, 1519, $1253, 825\text{ cm}^{-1}$.

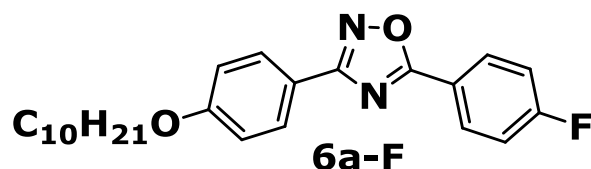
c) Procedimento geral para síntese dos cloretos de ácidos (5-X)

Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), foram adicionados 0,5 g do ácido apropriado (**4a-f**), 3 mL de SOCl_2 e 1 gota de DMF. O sistema foi levado a refluxo por cerca de 7-8 horas. Em seguida o excesso de SOCl_2 removido sob destilação a vácuo. Foi adicionado 3mL de CH_2Cl_2 seco e levado ao rota-evaporador. Esse processo foi repetido cerca de 3 vezes. O produto seguiu para próxima etapa sem maiores purificações.

d) Procedimento geral para síntese dos compostos finais (1,2,4-oxadiazol)

Ao balão contendo o respectivo cloreto de ácido (**5a-e**), foram adicionados 3mL de piridina recém seca e destilada. Aqueceu-se a mistura reacional até total dissolução. Em seguida, 0,95 equivalentes da amidoxima (**2a-b**) e a mistura resultante foi levada a refluxo por 16h. Após este período, a mistura reacional foi vertida em 200 mL de água/gelo. O precipitado formado foi então filtrado, lavado com bastante água. A purificação deu-se por recristalização em etanol.

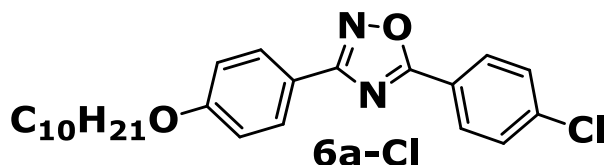
3-(4-deciloxi-fenil)-5-(4-flúor-fenil)-1,2,4-oxadiazol



(Rend. 80%) RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 8.32 – 8.16 (m, 1H); 8.08 (d, J = 9.0 Hz, 1H); 7.35 – 7.18 (m, 1H); 7.00

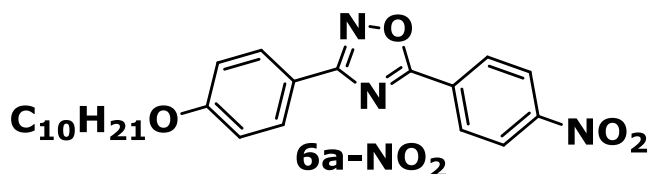
(d, $J = 8.9$ Hz, 1H); 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 2,22 – 1,73 (m, 2H); 1,45 (d, $J = 70,3$ Hz, 14H); 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H).

3-(4-deciloxi-fenil)-5-(4-cloro-fenil)-1,2,4-oxadiazol

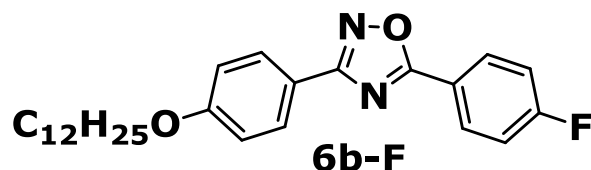


(Rend. 70%) RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 8.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H); 1,82 (m, $J = 13,7$; 6,6 Hz, 2H); 1,57 – 1,03 (m, 14H); 0,89 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H). **RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3)** δ 174,44; 168,76; 161,61; 139,02; 129,40; 129,07; 128,97; 122,84; 118,86; 114,73; 68,15; 31,90; 29,57; 29,39; 29,33; 29,17; 26,01; 22,69; 14,14. GC-MS m/z (%): 272 (50), 135 (35), 111 (16), 57 (35), 43 (100), 41 (82).

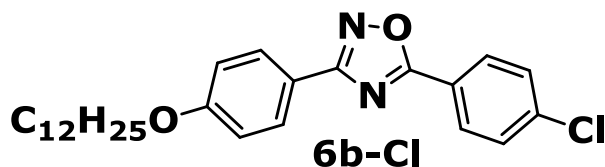
3-(4-deciloxfenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol



(Rend.80%) RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ = 8.39 (s, 4H); 8.08 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 1,96 – 1,66 (m, 2H); 1,55 – 1,06 (m, 14H); 0,89 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H). **RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3)** δ 169,13; 161,85; 150,07; 129,66; 129,15; 124,33; 118,39; 114,83; 68.21; 31,90; 29,57; 29,39; 29,16; 26,01; 22,69; 14,14.

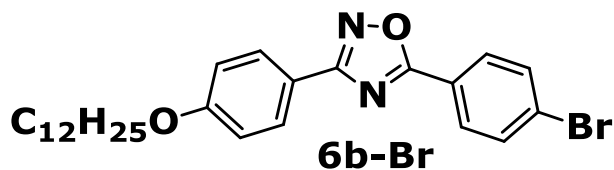
3-(4-dodeciloifenil)-5-(4-fluorofenil)-1,2,4-oxadiazol

(Rend.87%) RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.31 – 8.14 (m, 2H); 8.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H); 7.29 – 7.17 (m, 2H); 7.00 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H); 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H); 1,79 (dd, *J* = 13,5; 6,6 Hz, 2H); 1,59 – 1,03 (m, 15H); 0,88 (dd, *J* = 6,2; 5,5 Hz, 3H). **RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃)** δ 164,78; 163,98; 158,92; 157,66; 126,57; 125,12; 116,82; 115,02; 112,68; 112,25; 110,79; 64,23; 27,98; 25,65; 25,25; 22,11; 18,77; 10,25.

3-(4-dodeciloifenil)-5-(4-clorofenil)-1,2,4-oxadiazol

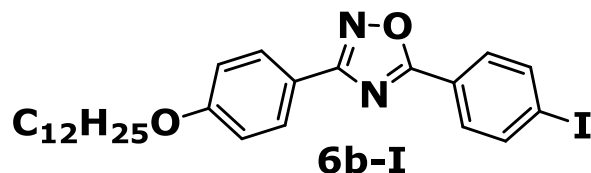
(Rend.90%) RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 8.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H); 4,02 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,96 – 1,69 (m, 2H); 1,69 – 0,96 (m, 15H); 0,88 (t, *J* = 6,0 Hz, 3H). **RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃)** δ 170,52; 164,84; 157,69; 135,10; 125,50; 125,13; 118,92; 114,94; 110,80; 104,99; 64,24; 27,99; 25,65; 22,10; 18,77; 10,23.

3-(4-dodeciloifenil)-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol

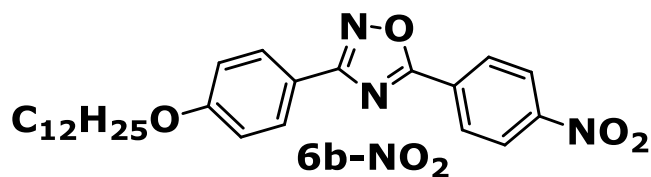


(Rend.90%) RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H); 7.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H); 7.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H); 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H); 2.19 – 1.67 (m, 2H); 1.44 (d, *J* = 69.0 Hz, 19H); 0.87 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H). **RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃)** δ 170.63; 164.87; 157.70; 128.50; 125.60; 125.15; 123.65; 119.35; 114.92; 110.81; 64.24; 28.01; 25.68; 25.47; 25.25; 22.11; 18.78; 10.23.

3-(4-dodeciloxyfenil)-5-(4-iodofenil)-1,2,4-oxadiazol



(Rend.85%) RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 8.07 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H); 7.91 (s, 4H); 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H); 4.02 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H); 1.79 (dd, *J* = 14.0; 6.8 Hz, 2H); 1.67 – 1.05 (m, 19H); 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H). **RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃)** δ 170.80; 164.85; 157.69; 134.46; 125.48; 125.15; 119.87; 114.92; 110.80; 96.07; 64.24; 28.01; 25.74; 25.48; 25.26; 22.10; 18.79; 10.24.

3-(4-dodeciloifenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol

(Rend.94%) RMN ¹H (200 MHz, CDC₃) δ (ppm)= 8.40 (s, 4H); 8.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); 7.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H); 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 2,22 – 1,62 (m, 3H); 1,37 (d, *J* = 39,0 Hz, 19H); 0,88 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H). **RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃)** δ 178,00; 173,85; 166,56; 154,79; 134,38; 133,88; 129,05; 123,10; 119,55; 72,93; 36,65; 34,39; 34,33; 34,12; 33,88; 30,74; 27,43; 18,88.

Capítulo 6

Referências

1. (a) HAN, J.; WANG, F.; ZHANG, F.; ZHU, L. Synthesis, mesomorphic behaviour and photo-luminescent property of new mesogens containing 1,3,4-oxadiazole fluorophore. *Liquid Crystals*, 37, 1521-1527, 2010. (b) TADAPATRI, P.; KRISHNAMURTHY, K. S. Competing instability modes in an electrically driven bent-core nematic liquid crystal. *J. Phys. Chem. B*, 116, 782-793, 2012. (c) ZHANG, J.; SU, J.; MA, Y.; GUO, H. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the phase behavior of the 4-cyano-4'-pentylbiphenyl liquid crystal system. *J. Phys. Chem. B*, 116, 2075-2089, 2012.
2. YANG, S.; WU, C.; TAN, H.; WU, Y.; LIAO, S.; WU, Z.; SHEN, G.; YU, R. Label-free liquid crystal biosensor based on specific oligonucleotide probes for heavy metal ions. *Anal. Chem.*, 85, 14-18, 2013.
3. (a) VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. *J. Mol. Struct.*, 875, 364-371, 2008. (b) CRISTIANO, R., ELY, F., GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 32, 15-25, 2005.
4. PACE, A.; PIERRO, P. The new era of 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 7, 4337-4348, 2009.
5. KUNDU, M.; SINGH, B.; GHOSH, T.; MAITI, B. C.; MAITY, T. K. Synthesis and anticancer of 3,5-diary-1,2,4-oxadiazole derivatives. *Indian Journal Chemistry*, 51B, 493-497, 2012.

6. AGNEESWARI, R.; TAMILAVAN, V.; SONG, M.; KANG, J.; JIN, S.; HYUN M. H. Synthesis of polymers containing 1,2,4-oxadiazole as an electron-acceptor moiety in their main chain and their solar cell applications. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2013, DOI: 10.1002/pola.26605.
7. BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27, 333-342, 2005.
8. LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *Z. Phys. Chem.*, 8, 462-472, 1889.
9. BLINOV, L. M.; Structure and property of liquid crystals, Russia: Springer, 2011. 439 p. ISBN 9789048188299.
10. DIERKING, I. Textures of liquid crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 2003, cap. I, 9-14.
11. WARMAN, J. M.; HAAS, M. P.; DICKER, G.; GROZEMA, F. C.; PIRIS, J.; DEBIJE, M. G. Charge mobilities in organic semiconducting materials determined by pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity: π -bond-conjugated polymers versus π - π -stacked discotics. *Chem. Mater.*, 16, 4600-4609, 2004.
12. TAHAR-DJEBBAR, I.; NEKELSON, F.; HEINRICH, B.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; KREHER, D.; MATHEVET, F.; ATTIAS, A. Lamello-columnar mesophase formation in a side-chain liquid crystal π -conjugated polymer architecture. *Chem. Mater.*, 23,

- 4653-4656, 2011.
13. BERA, T.; FANG, J. Optical detection of lithocholic acid with liquid crystal emulsions. *Langmuir*, 29, 387-392, 2013.
 14. TSCHIERKE, C. Amphotropic liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 355-370, 2002.
 15. JÁKLI, A.; SAUPE, A. One and two dimensional fluids properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals. Florida: Taylor & Francis Group. 2006, cap. I, 35-37.
 16. KATO, T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science*, 295, 2414-2418, 2002.
 17. BAPAT, P. N.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K.; NACIRI, J.; RATNA, B.R. High-pressure investigations of a ferroelectric liquid crystal exhibiting a trend reversal in the thermal variation of polarization. *J. Phys. Chem. B*, 115, 10425-10430, 2011.
 18. KUMAR, S. The liquid crystals book series: Chemistry of discotic liquid crystals: From Monomeres to polymers. Florida: Taylor & Francis Group. 2011, cap. I, 18-20.
 19. GUPTA, R. K.; MANJULADEVI, V.; KARTHIK, C.; KUMAR, S.; SURESH, K.A. Studies on Langmuir monolayer of tricycloquinazoline based disk-shaped liquid crystal molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 410, 91-97, 2012.

20. YAMADA, K.; KANG, S.; TAKIMOTO, K.; HATTORI, M.; SHIRATA, K.; KAWAUCHI, S.; DEGUCHI, K.; SHIMIZU, T.; WATANABE, J. Structural analysis of a banana-liquid crystal in the b4 phase by solid-state NMR. *J. Phys. Chem. B*, 117, 6830-6838, 2013.
21. DONG Y. M.; CHEN D. M.; ZENG, E. M.; HU, X. L.; ZENG Z. Q. Disclination and molecular director studies on bowlic columnar nematic phase using mosaic-like morphology decoration method. *Sci China Ser B-Chem*, 52, 986-999, 2009.
22. DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. Weinheim: VCH, 1978.
23. (a) DIERKING, I. Textures of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 2003, cap. III, 33-38. (b) Scharf, T. Polarized light in liquid crystals and polymers. New Jersey : John Wiley & Sons, 2007, 184-258.
24. BODEN, N.; MOVAGHAR, B.; In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V. (Ed.) Handbook of Liquid Crystals. New York: Wiley-VHC. 1998, v. 2B, 781-798.
25. SCHMIDT, C.; SPIESS, H. W. Characterization Methods. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 1, cap. VIII, 595-731.
26. CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. Luminescent

- columnar liquid crystals based on trisiazolotriazine. *Langmuir*, 28, 11590-11598, 2012.
27. JOSHI, T.; SINGH, S.; CHOUDHARY, A.; PANT, R. P.; BIRADAR, A. M. Mechanism of homeotropic alignment of ferroelectric liquid crystals doped with ferro-fluid and applications. *Appl. Phys. Lett.*, 103, 034110 (2013); doi: 10.1063/1.4816083
28. SHANKER, G.; NAGARAJ, M.; KOCOT, A.; VIJ, J. K.; PREHM, M.; TSCHIERKE, C. Nematic phases in 1,2,4-oxadiazole-based bent-core liquid crystals: is there a ferroelectric switching? *Adv. Funct. Mater.*, 22, 1671-1683, 2012.
29. GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P. A.; BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. New luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzothiadiazole and bent five-membered *n*-heterocyclic cores. *Liquid Crystals*, 37, 1521-1527, 2010.
30. GALLARDO, H.; FERREIRA, M.; VIEIRA, A. A.; WESTPHAL, E.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole Rings. *Tetrahedron*, 67, 9491-9499, 2011.
31. GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; FILHO, R. A. W. N.; SRIVASTAVA, R. M. Sonogashira coupling applied in synthesis of 1,2,4-oxadiazole-based nonsymmetrical liquid crystals. *Synthesis*, 4, 605-609, 2008.
32. CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-

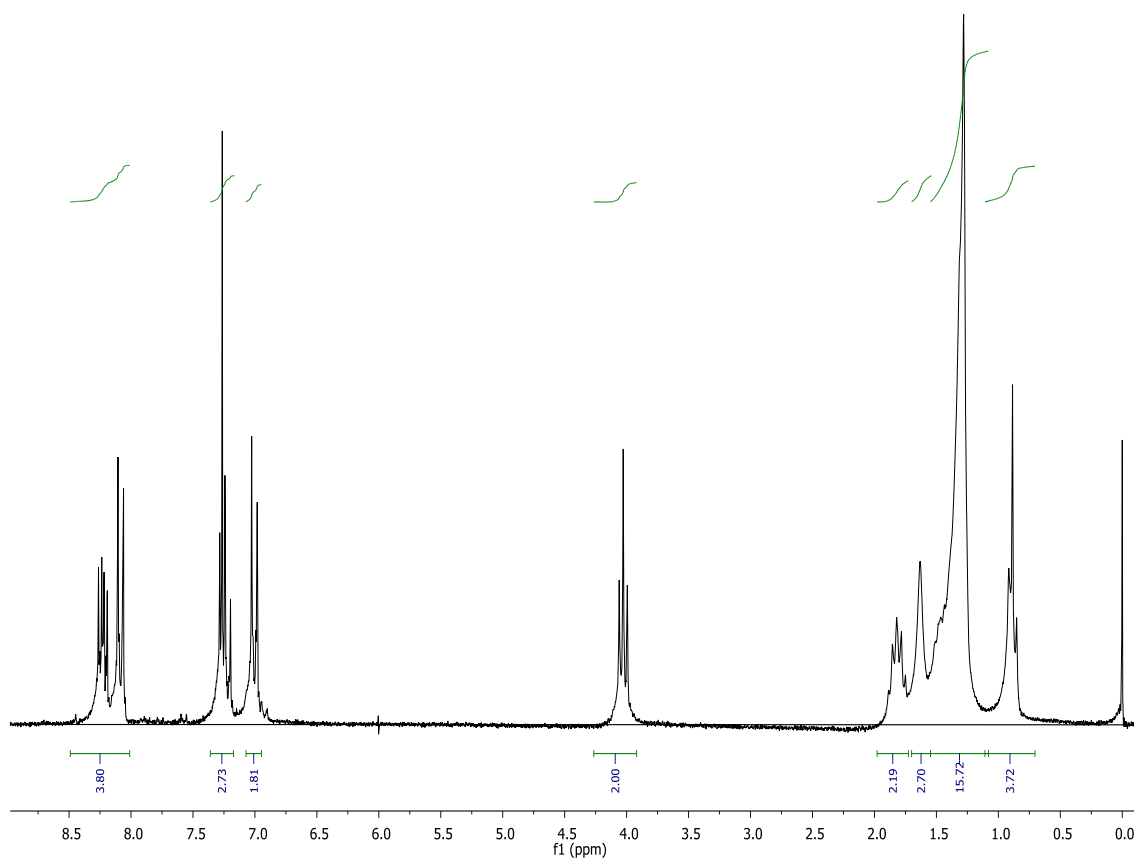
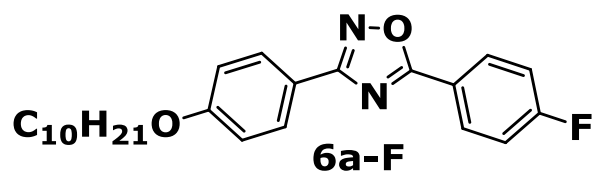
- shaped liquid crystalline compounds. *Liquid Crystals*, 33, 381–390, 2006.
33. GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M. The synthesis and liquid crystals properties of some series homologues of 1,2,4-oxadiazoles derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 258, 85-94, 1995.
34. SEO, M.; KIM, J. H.; SEO, G.; SHIN, C.; KIM, S. Y. Utilization of evaporation during the crystallization process: self-templation of organic parallelogrammatic pipes. *Chem. Eur. J.*, 15, 612–622, 2009.
35. (a) YADAV, G. D.; KADAM, A. A. Atom-efficient benzoin condensation in liquid–liquid system using quaternary ammonium salts: pseudo-phase transfer catalysis. *Org. Process Res. Dev.*, 16, 755–763, 2012. (b) CUSTERS, J. P. A.; HERSMIS, M. C.; MEULDIJK, J.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HULSHOF, L. A. 3,4,5-Tri-dodecyloxybenzoic acid: combining reaction engineering and chemistry in the development of an attractive tool to assist scaling up solid-liquid reactions. *Organic Process Research & Development*, 6, 645-651, 2002. (c) YADAV, G. D.; BISHT, P. M. Intensification and selectivities in complex multiphase reactions: insight into the selectivity of liquid-liquid phase-transfer-catalyzed o-alkylation of *p*-methoxyphenol with allyl bromide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1273-1283, 2005.
36. SRIVASTAVA, R. M. Preparação de benzamidoxima e 5-etil-3-fenil-4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazol. *Química Nova*, 18, 303-304, 1995.

37. SILVA, R. O.; FILHO NEVES, R. A. W.; AZEVEDO, R. SRISTAVA, R. M.; GALLARDO, H. Complete ^1H and ^{13}C NMR signal assignments and chemical shifts calculation of four 1,2,4-oxadiazole-based light-emitting liquid crystals. *Struc. Chem.*, 21, 485-494, 2010.
38. VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Verlag: Wiley-VCH, 2001.
39. HOMOCIANU, M.; AIRINEI, A.; DORHOI, D. O. Solvent effects on electronic absorption and fluorescence spectra. *Journal of Advanced Research in Physics*, 2, 1-9, 2011.
40. GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; FILHO, R. A. W. N.; SRIVASTAVA, R. M.; BECHTOLD, I. H. Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. *Liquid Crystals*, 35, 857-863, 2008.
41. HAN, J.; CHANGA, X.; ZHUA, L.; WANGA, Y.; MENGA, J.; LAIB, S.; CHUIB, S. S. Synthesis and liquid crystal properties of a new class of calamitic mesogens based on substituted 2,5-diaryl-1,3,4-thiadiazole derivatives with wide mesomorphic temperature ranges, *Liquid Crystals*, 35, 1379-1394, 2008.
42. HAN, J.; CHUI, S. S.; CHE, C. Thermotropic liquid crystals based on extended 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: structure-property relationships, variable-temperature powder x-ray diffraction, and small-angle x-ray scattering studies. *Chem. Asian J.*, 1, 814-825, 2006.

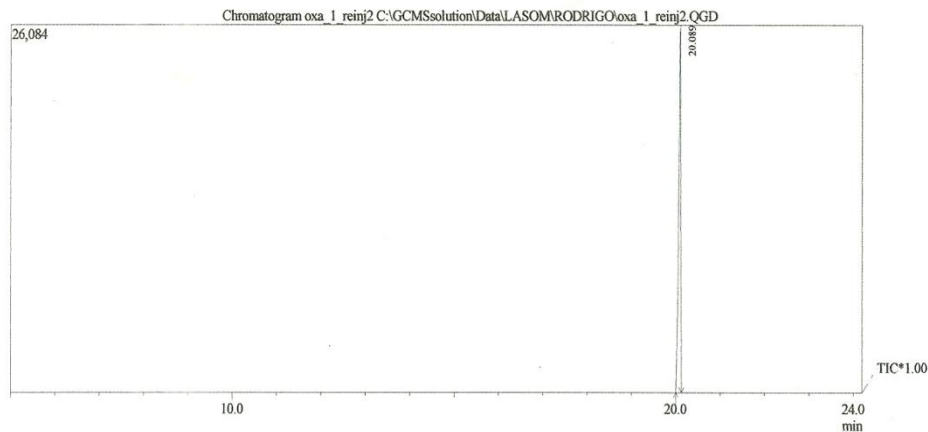
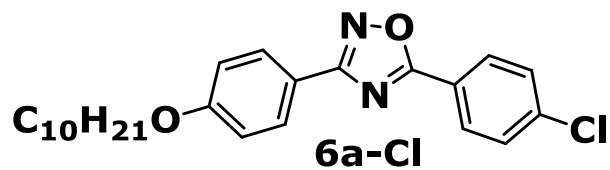
43. (a) MODLIŃSKA, A.; MAKOWIECKI, J.; BAUMAN, D.; MARTYŃSKI, T. Langmuir-Blodgett films as aligning layers for homeotropic alignment of liquid crystal molecules. *Liquid Crystals*, 40, 831–840, 2013. (b) PAOLONI, S.; MERCURI, F.; MARINELLI, M.; PIZZOFERRATO, R.; ZAMMIT, U. Strain induced homeotropic alignment in the smecticA phase of liquid crystals. *Liquid Crystals*, 2013, DOI: 10.1080/02678292.2013.821531
44. BELAISSAOUI, A.; COWLING, S. J.; GOODBY, J. W. Spontaneous formation of chiral macrostructures in achiral hockey-stick liquid crystals. *Liquid Crystals*, 40, 822–830, 2013.
45. MEYER, E.; ZUCCO, C.; GALLARDO, H. Metallomesogens: synthesis and properties. *J. Mater. Chem.*, 8, 1351-1354, 1998.
46. FRIZON, T. E.; RAMPON, D. S.; GALLARDO, H.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. RODRIGUES, O. E.D.; BRAGA, A. L. Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalised materials. *Liquid Crystals*, 39, 769-777, 2012.



Anexos



Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **6a-F** em CDCl₃.



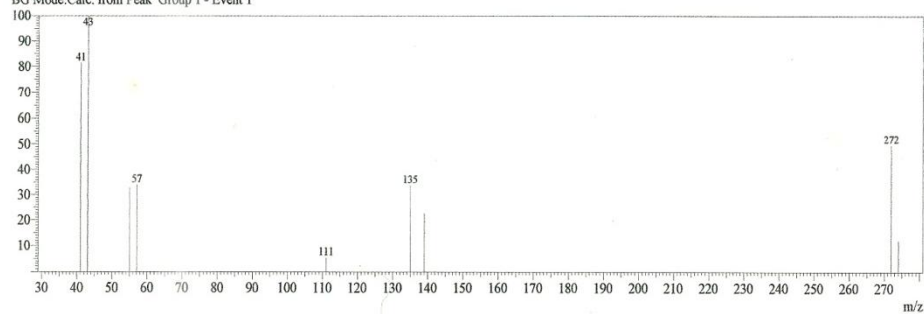
Spectrum

Peak#:1 R.Time:20.1(Scan#:1812)

MassPeaks:9

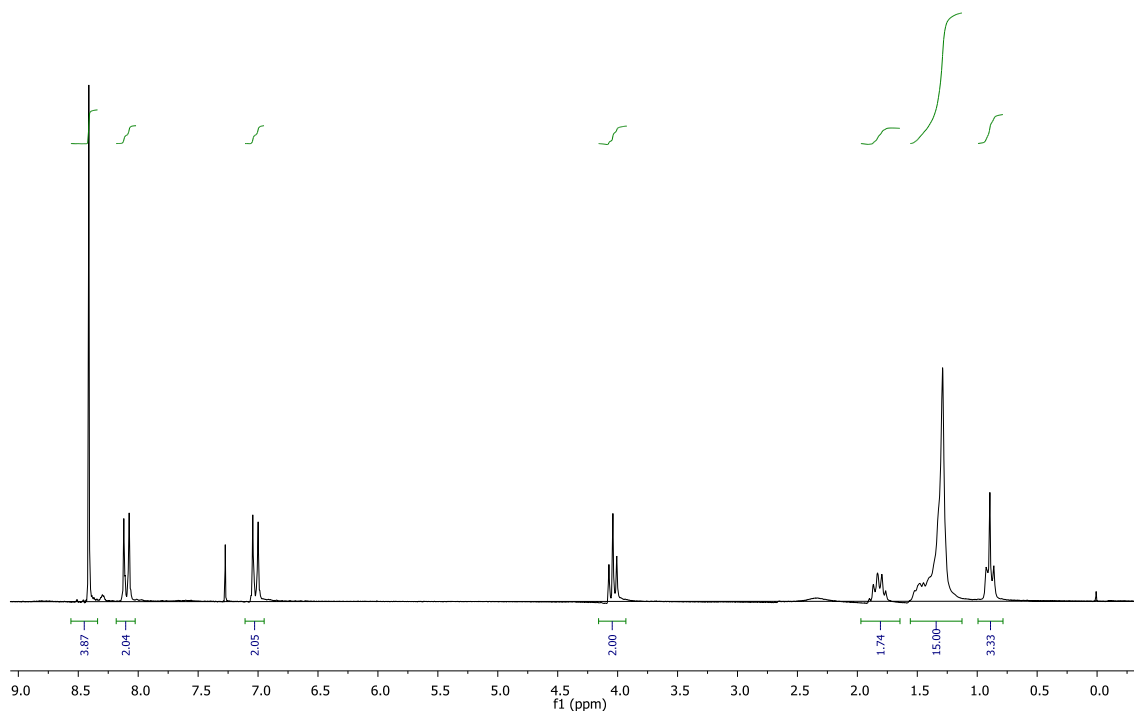
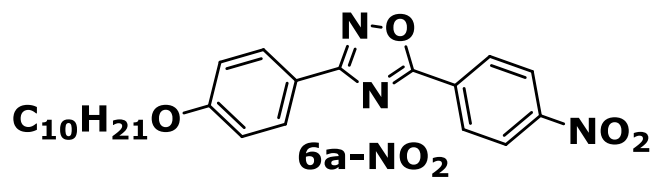
RawMode:Averaged 20.1-20.1(1811-1813)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

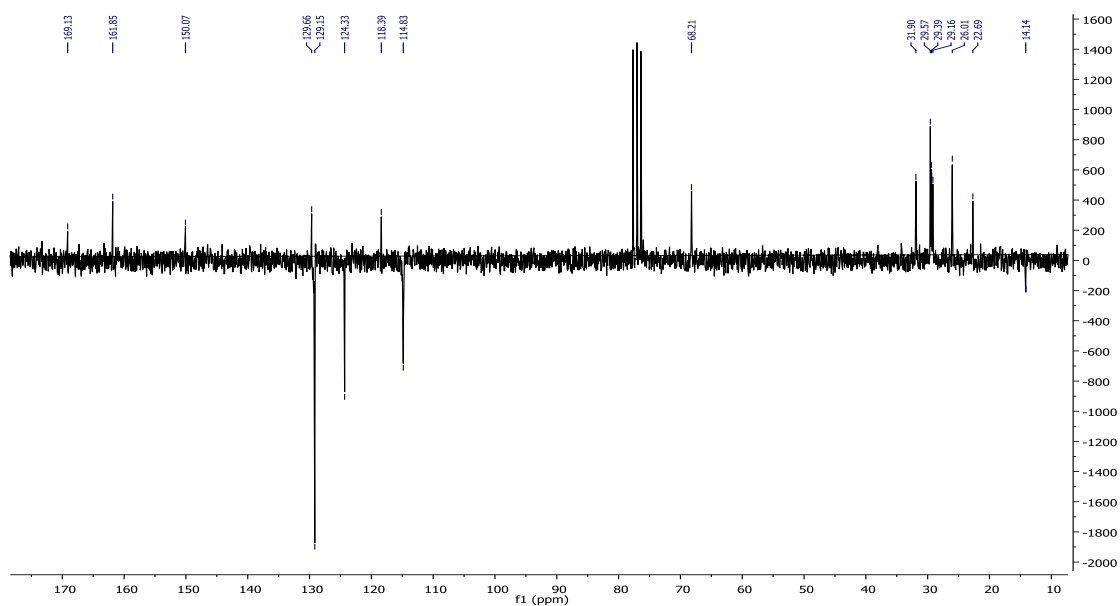


Peak Report TIC							
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%
1	20.089	20.000	20.125	82263	100.00	26084	100.00
				82263	100.00	26084	100.00

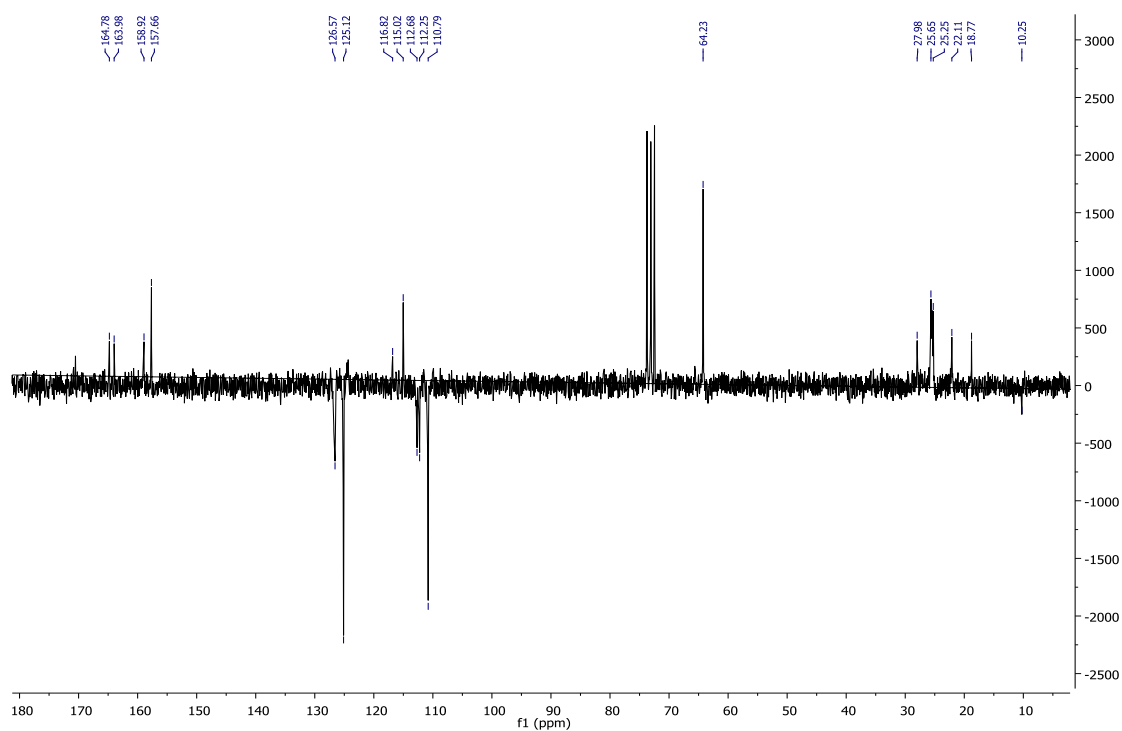
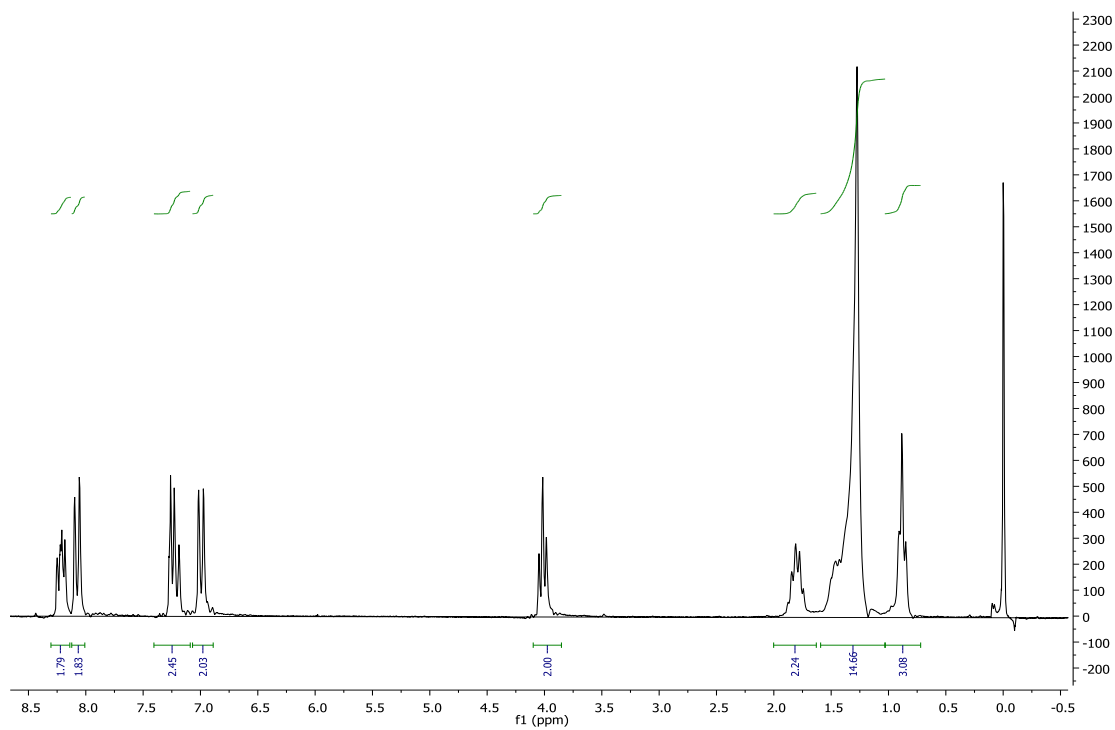
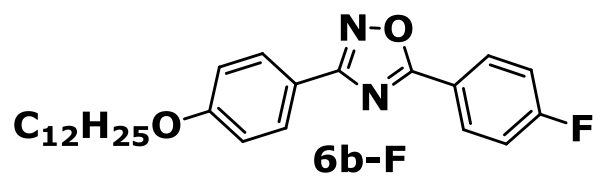
Cromatograma e Espectro de massa do composto **6a-Cl**

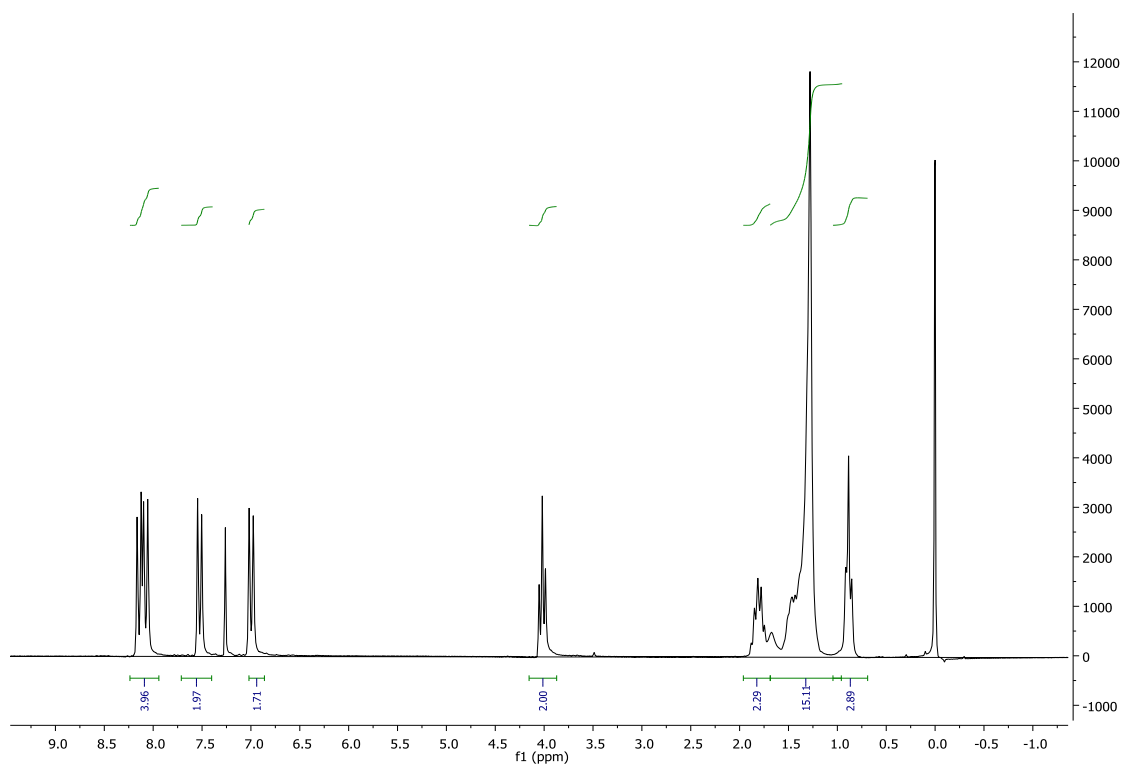
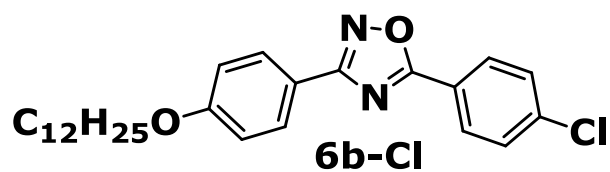


Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **6a-NO₂** em CDCl₃.

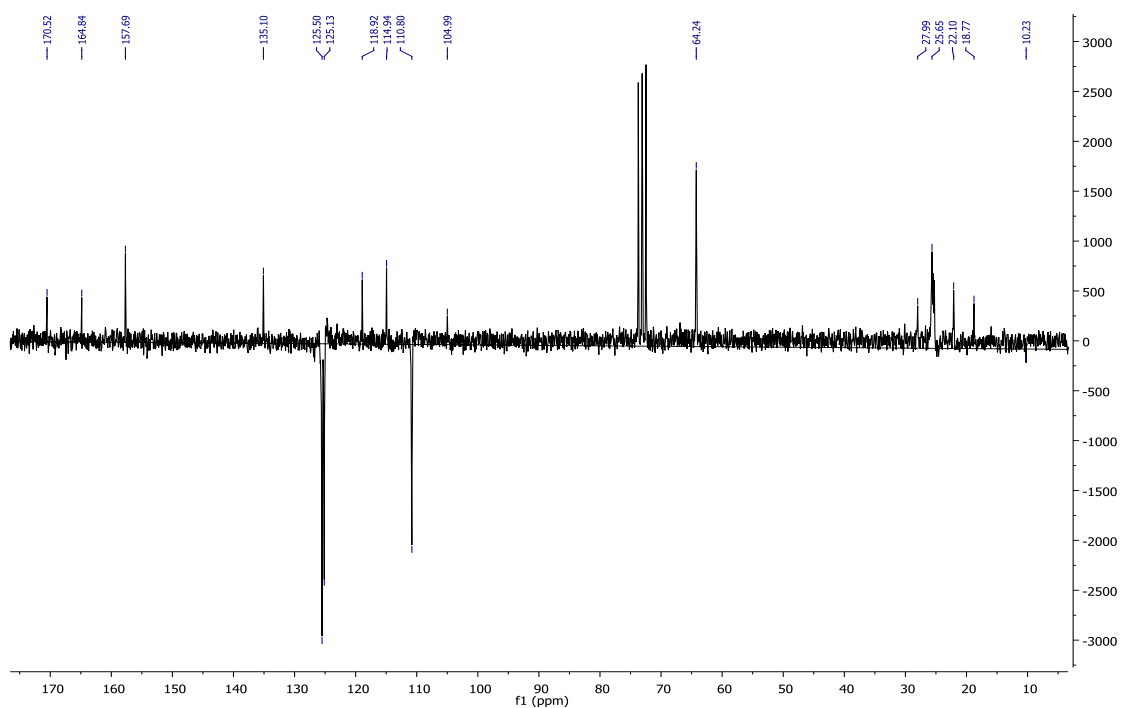


Espectro de RMN de ¹³C (50 MHz) do composto **6a-NO₂** em CDCl₃.

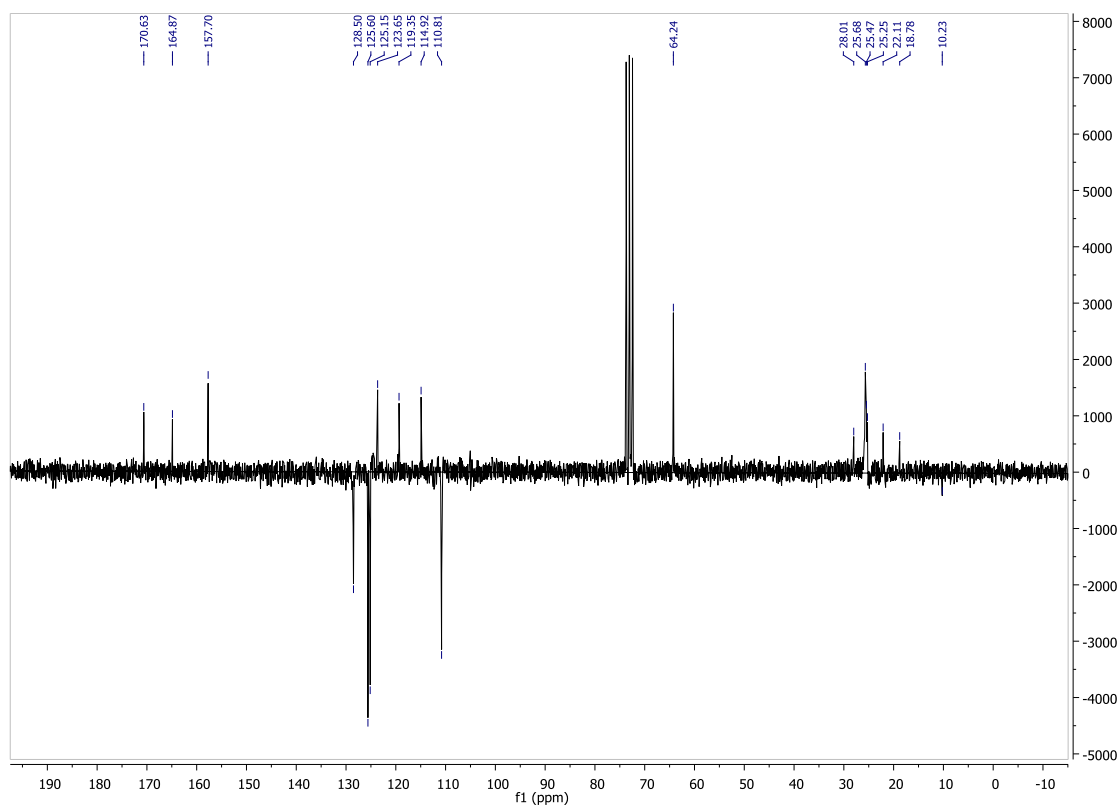
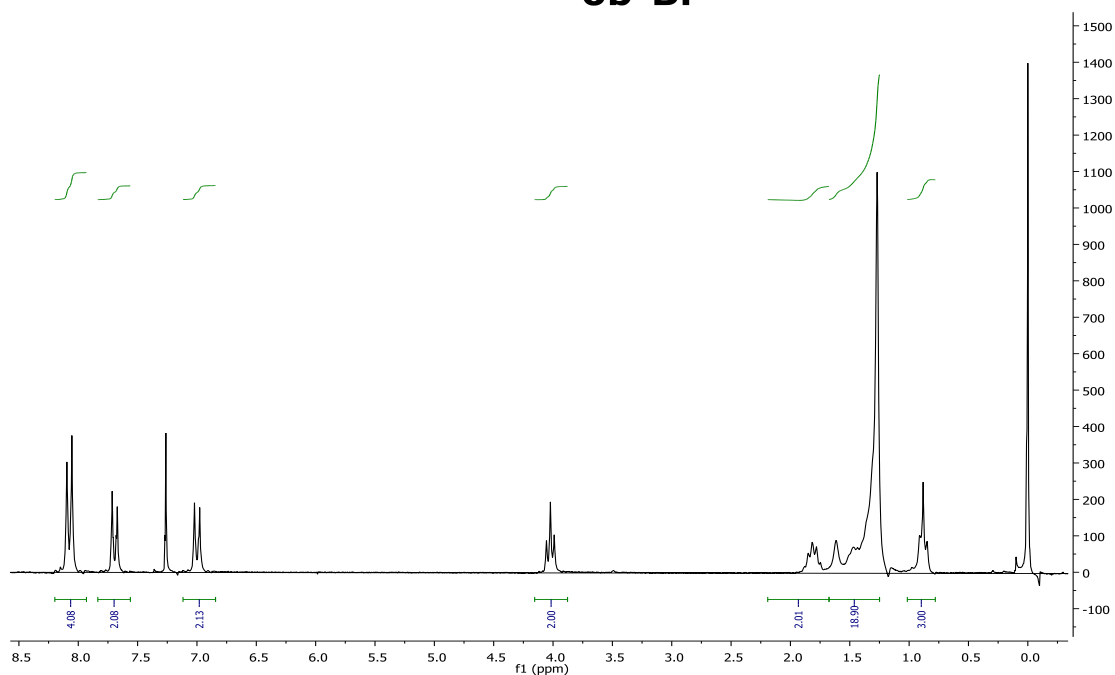
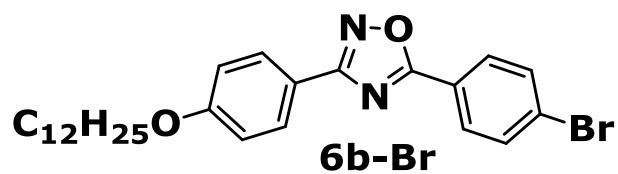


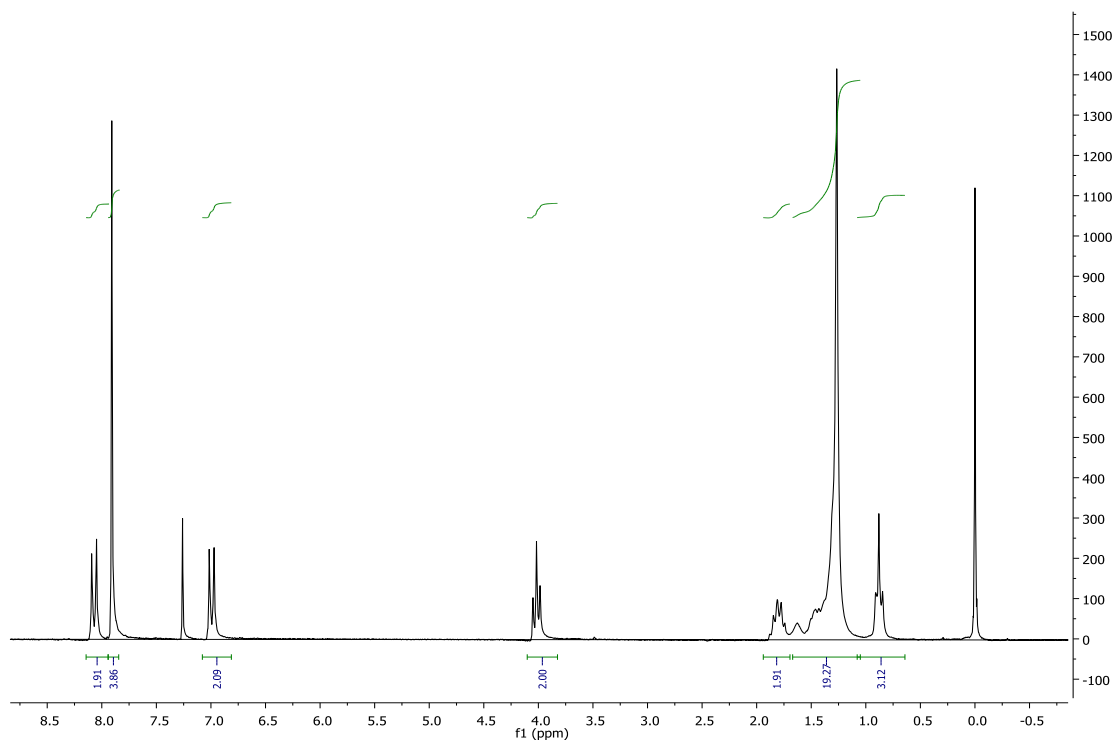
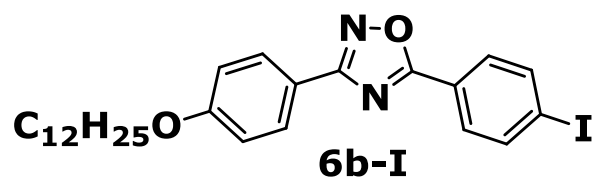


Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **6b-Cl** em CDCl_3 .

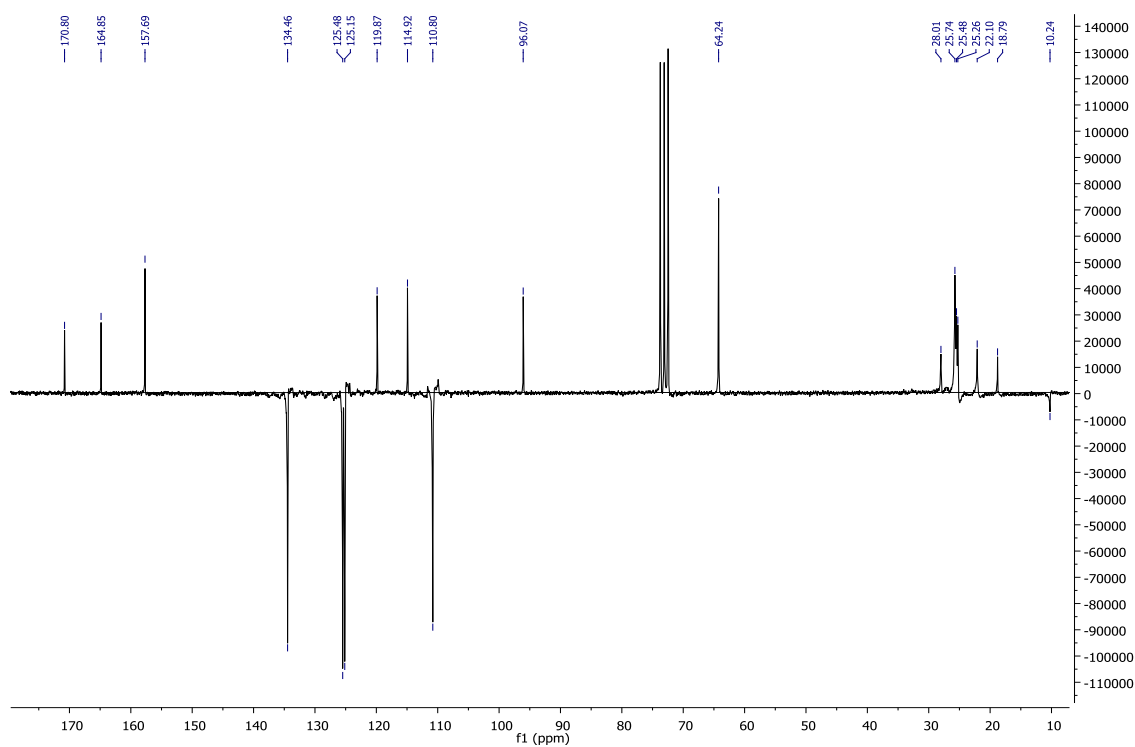


Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz) do composto **6b-Cl** em CDCl_3 .

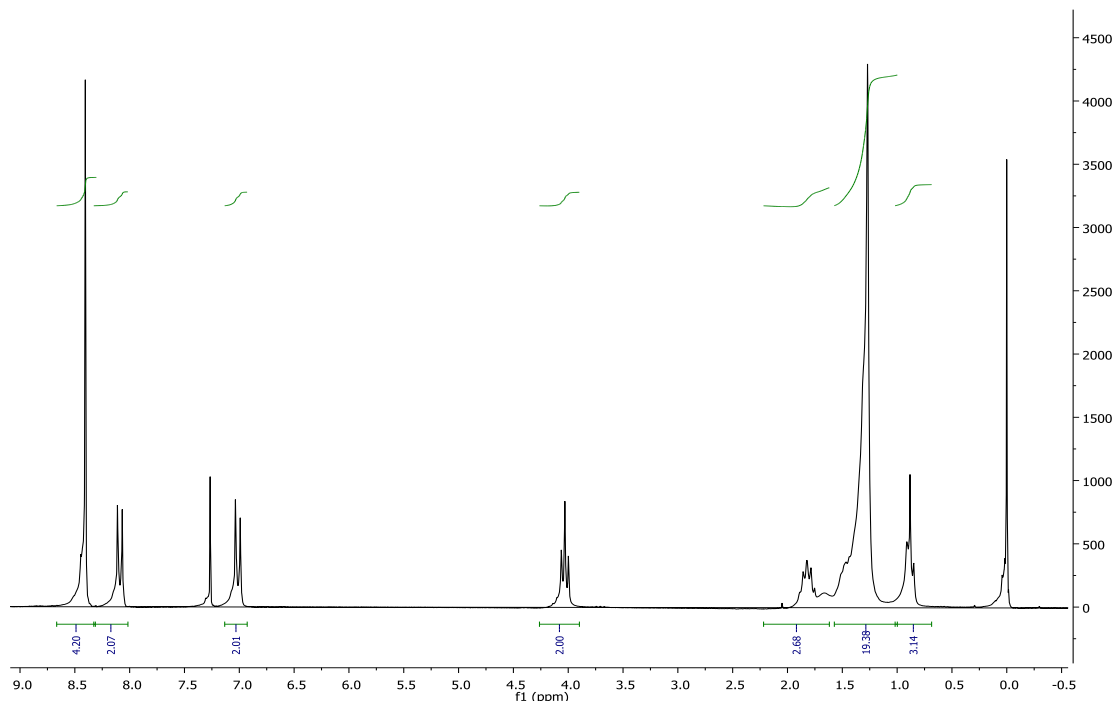
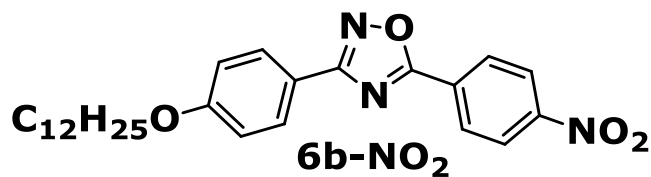




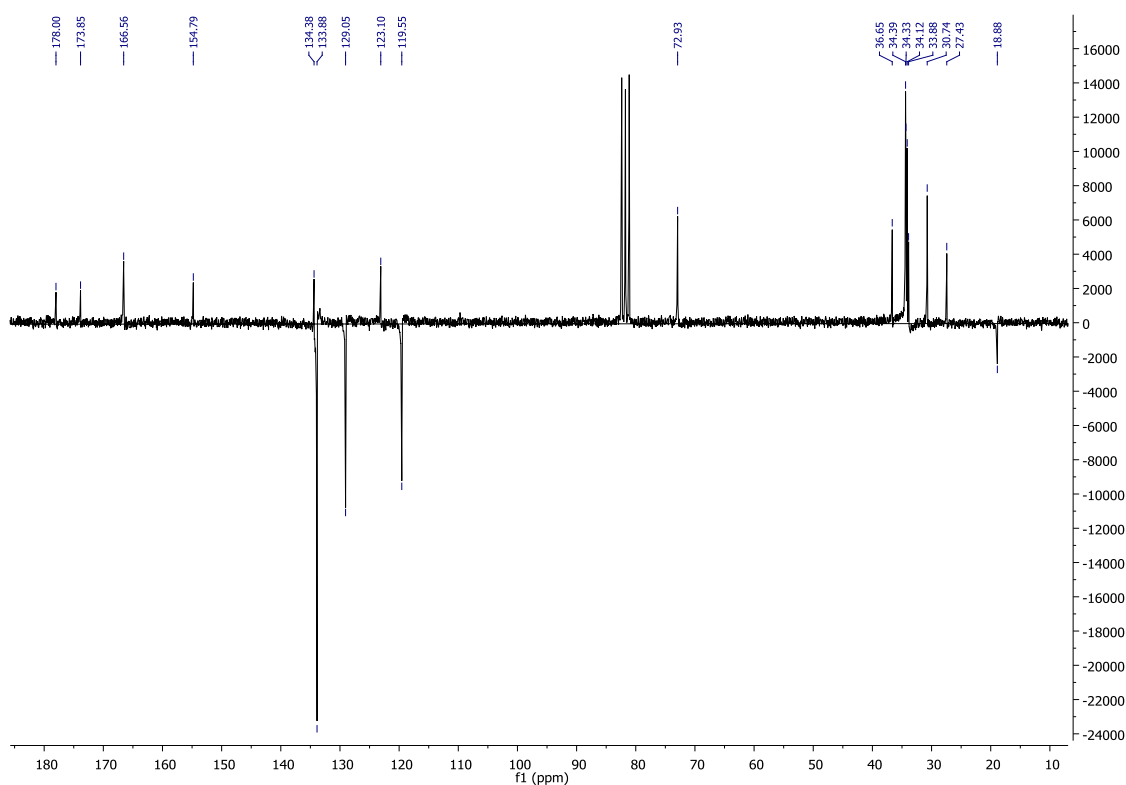
Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do composto **6b-I** em CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz) do composto **6b-I** em CDCl_3 .



Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) do composto **6b- NO₂** em CDCl₃.



Espectro de RMN de ¹³C (50 MHz) do composto **6b- NO₂** em CDCl₃.